



EVALUACIÓN DE ALEACIONES RICAS EN NÍQUEL PARA LA GENERACIÓN ELECTROLÍTICA DE HIDRÓGENO EN MEDIO ALCALINO

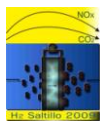
A. A. Ortiz Verdín, R. Ortega Borges, G. Trejo Cordova, Y. Meas Vong.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro. C.P. 76703

*e-mail: aortiz@cideteq.mx

RESUMEN

El electrodeposición simultáneo del Ni, con metales como el Zn para formar aleaciones, permite obtener superficies con elevada actividad electrocatalítica o con características particulares de resistencia al desgaste y abrasión. En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la caracterización electroquímica de los electrodepositos a base de níquel de diferente naturaleza y composición utilizándolos como cátodos midiendo la actividad electrocatalítica con respecto a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) en medio alcalino. Se realizaron curvas I vs V obtenidas potenciostáticamente bajo atmósfera de nitrógeno en una solución alcalina de NaOH. La morfología de los depósitos se evaluó mediante SEM (microscopio electrónico de barrido). Los resultados permiten evaluar su potencial aplicación como materiales de electrodo para la generación electrolítica de hidrógeno en medio alcalino, dada la buena actividad electrocatalítica de los materiales ricos en níquel.

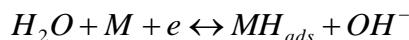


1.-Introducción

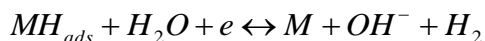
Dentro de la gama de los electrorecubrimientos existentes, el níquel se constituye en uno de los más ampliamente utilizados para recubrir aceros, aleaciones de cobre y aleaciones de zinc, debido a las buenas características superficiales que presenta. Los electrodépositos compuestos de níquel otorgan mejores propiedades a las superficies de los materiales utilizados en ingeniería, tales como conductividad eléctrica, desgaste y resistencia a la corrosión [1]. En medio ácido han sido estudiados extensamente y mucho trabajo ha sido dedicado al estudio del mecanismo del proceso de depósito y la información valiosa se ha obtenido de las técnicas electroquímicas. La electrodeposición de níquel implica una cantidad significativa de evolución de hidrógeno, que puede, en gran parte, incorporarse dentro del depósito [2]. La electrodeposición de aleaciones de Zn-Ni ha tenido mucho interés en las últimas décadas para distintas aplicaciones, principalmente como protección contra la corrosión [3-8]. La mayoría de los trabajos recientes se han enfocado en materiales con menor consumo energético, por ejemplo el níquel y sus aleaciones [9]. Las propiedades y las estructuras de los electrodépositos son relacionadas con la composición del electrolito y los parámetros de electrodeposición. La evolución de hidrógeno es la primera reacción más importante en el conjunto de los procesos electrocatalíticos y por lo tanto, ha sido una de las reacciones catódicas más estudiadas. El conocimiento de la cinética y mecanismo por el cual esta reacción ocurre, permite una sistematización del conocimiento sobre las propiedades electrocatalíticas de los metales. En general, los electrodos se caracterizan por los parámetros de Tafel: densidad de corriente de intercambio (j_0) y la pendiente (b) para que un electrodo sea más activo la densidad de corriente tiene que ser grande y la pendiente pequeña. Sin embargo, existen varios problemas con estos parámetros. En primer lugar, el área real superficial del electrodo y j_0 se expresa por el área geométrica superficial. En tal caso, la comparación de las actividades intrínsecas es imposible. En segundo lugar, lo complejo del mecanismo de reacción y el uso de electrodos porosos nos lleva a gráficos de Tafel no lineales y la extrapolación de j_0 no es fiable [10-12].

Generalmente para la RDH se siguen tres pasos importantes:

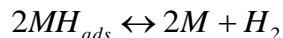
1. Adsorción electroquímica de hidrógeno (Reacción de Volmer).



2. Desorción electroquímica (Reacción Heyrovsky).



3. Desorción química (Reacción de Tafel).



2.- Condiciones experimentales

Los depósitos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos utilizando con electrodo de trabajo acero al carbón de la marca Q-panel, como electrodo de referencia calomel saturado y como electrodo auxiliar una barra de grafito. En la tabla 1 se presenta el diseño de experimentos (Factorial fraccionado 3^3) con las condiciones de depósito, teniendo como variables tiempo, temperatura y potencial. La solución empleada para llevar a cabo los depósitos es la siguiente: (0.5 NiCl₂ 0.005M ZnCl₂ 2.8 M KCl 0.33 M H₃BO₃). La caracterización electroquímica de los depósitos se realizó utilizándolos como cátodos en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) en un medio alcalino con una concentración de 5M de NaOH a temperatura de 25°C antes y después de la disolución selectiva. Para ello se utilizó una celda de corrosión marca **Flat Cell K0235** utilizando como electrodo de referencia Hg/HgO colocado en un compartimiento separado y como electrodo auxiliar una malla de platino. Las curvas I-V correspondientes fueron obtenidas potencioestáticamente bajo atmósfera de nitrógeno. La morfología de los depósitos se realizó mediante SEM (Microscopio electrónico de barrido). La disolución selectiva de los depósitos de NiZn se realizó en una solución alcalina 5 M de NaOH a una temperatura de 70°C durante 10 horas con agitación mecánica constante.

Tabla I. Condiciones experimentales de los depósitos

Variables de Deposito			
Exp	Tiempo	Temperatura	Potencial
	s	°C	V
1	600	25	-1.15
2	600	45	-1.2
3	600	70	-1.18
4	900	25	-1.2
5	900	45	-1.18
6	900	70	-1.15
7	1200	25	-1.18
8	1200	45	-1.15
9	1200	70	-1.2

3.- Resultados y discusión

3.1 Influencia de las condiciones de depósito en la actividad electrocatalítica

La actividad electrocatalítica de los depósitos de la aleación NiZn fue estudiada por la medición de las curvas de Tafel en medio alcalino bajo atmósfera de nitrógeno. En las graficas de la figura 1 se presentan las curvas I vs E de los depósitos de la aleación NiZn a un tiempo constante de depósito de 600s evaluadas a 25 °C para la reacción de desprendimiento de hidrogeno (RDH) en medio alcalino antes y después de la disolución selectiva del Zn. Como podemos observar la densidad de corriente del deposito obtenido a 600s a 70°C y -1.18V después de hacerle disolución selectiva presenta un mejor desempeño electrocatalítico comparado con el níquel puro. Los depósitos que se realizaron a 25 y 40 °C a bajas densidades de corriente presentan un desempeño similar al níquel y conforme aumenta la densidad de corriente su desempeño electrocatalítico disminuye siendo el níquel mejor que los depósitos a bajas temperaturas.

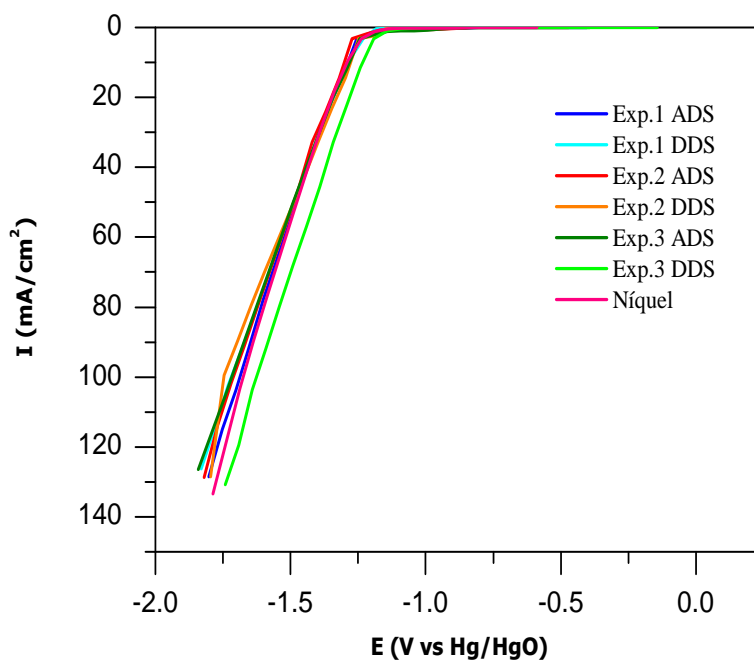


Figura 1. Curvas I vs E de la aleación NiZn obtenidas a una $T=25^{\circ}\text{C}$ para la RDH a un tiempo constante de depósito de 600s

En las graficas de la figura 2 se presentan las curvas I vs E de los depósitos de la aleación NiZn a un tiempo constante de depósito de 900s evaluadas a 25 °C para la reacción de desprendimiento de hidrogeno (RDH) en

medio alcalino antes y después de la disolución selectiva del Zn. Como podemos observar a bajas densidades de corriente el depósito obtenido a 900s a 70°C y -1.15V después de hacerle disolución selectiva presenta un mejor desempeño electrocatalítico comparado con los depósitos de níquel y conforme aumenta la corriente los depósitos de NiZn presentan un desempeño electrocatalítico similar al níquel

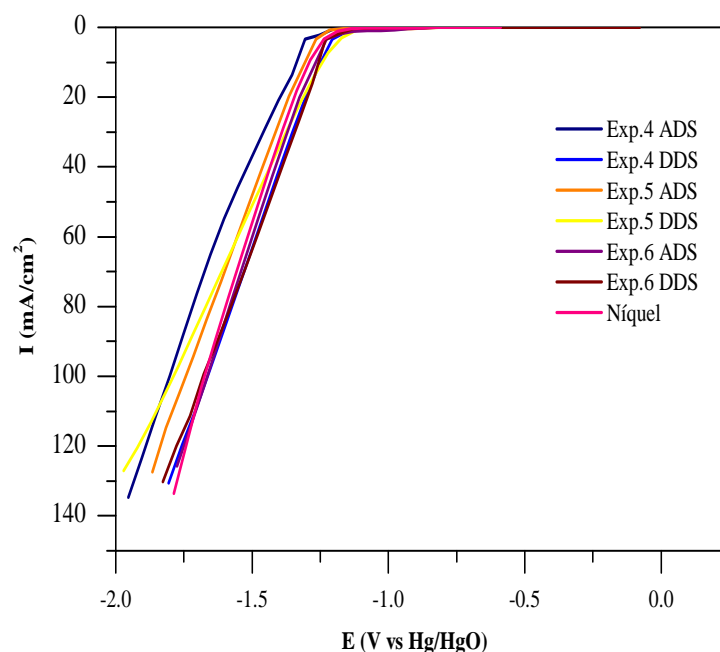


Figura 2. Curvas I vs E de la aleación NiZn obtenidas a una $T=25^{\circ}\text{C}$ para la RDH a un tiempo constante de depósito de 900s

Como se puede observar en las graficas de la figura 1 la variable de depósito que tiene mayor influencia es la de temperatura mayor ($T_{\text{depósito}}=70^{\circ}\text{C}$) con un tiempo de depósito de 600s presentando mejor desempeño electrocatalítico que el níquel pero si aumentamos el tiempo de depósito a 900s como se muestra en la figura 2 a bajas densidades de corriente el depósito realizado con mayor temperatura presenta mejor desempeño electrocatalítico pero cuando aumenta la corriente su desempeño disminuye siendo el del depósito con temperatura menor y mayor potencial el que presenta desempeño electrocatalítico similar al níquel.

Las curvas evaluadas a un tiempo constante de 1200s no se presentan debido a que su desempeño electrocatalítico es similar a las curvas con tiempo constante de 900s.

3.2 Parámetros electrocinéticos

Como se menciona anteriormente la RDH implica la formación de hidrogeno adsorbido (reacción de Volver) y partir de este punto se postulan dos posibles caminos alternativos, la desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) o la desorción química (reacción de Tafel). Dependiendo del material de electrodo la reacción ocurrirá por uno u otro mecanismo. Se obtuvieron los parámetros electrocinéticos de la aleación NiZn obtenidos antes y después de la disolución selectiva evaluados a 25°C para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino. En la tabla 2 se presenta la pendiente de Tafel y la densidad de corriente de intercambio.

Tabla II. Parámetros electrocinéticos de los depósitos NiZn

Temperatura RDH a 25°C				
Exp.	b /mVdec ⁻¹		j _o /mAcm ⁻²	
	Antes disolución	Después disolución	Antes disolución	Después disolución
1	-100	-100	0.12	0.05
2	-90	-250	0.08	0.29
3	-80	-80	0.02	0.08
4	-50	-110	0.05	0.09
5	-80	-155	0.12	0.45
6	-115	-40	0.19	0.05
7	-115	-40	0.19	0.05
8	-95	-55	0.08	0.05
9	-80	-100	0.09	0.05
Níquel	-100	-120	0.11	0.35

Con los parámetros de Tafel obtenidos mediante la RDH a 25°C que se reportan en la tabla 2 observamos pendientes aproximadamente entre 40mV/dec y 115mV/dec por lo que podemos decir que la mayoría de los depósitos el mecanismo de reacción que siguen es el de Volmer-Heyrovsky.

Los depósitos de NiZn presentan una variación en la densidad de corriente de intercambio pero con valores en el mismo orden de magnitud que el níquel puro. Como se pudo observar en la tabla 3 los valores de los parámetros electrocinéticos son muy similares al los del deposito de níquel puro

En la tabla 3 se presentan los valores de sobrepotencial de los depósitos de la aleación NiZn donde podemos observar que los depósitos después de la disolución selectiva en su mayoría presentan menor sobrepotencial para llevar a cabo la RDH y para una corriente de 150mA y un tiempo de deposito de 600s después de la disolución selectiva del Zn presentan un menor sobrepotencial que el deposito de níquel puro.

Tabla III. Sobrepotenciales a bajas corriente de los depósitos NiZn

Temperatura RDH a 25°C						
Exp.	η_{10}/mV	η_{30}/mV	η_{150}/mV	η_{10}/mV	η_{30}/mV	η_{150}/mV
	Antes disolución			Después disolución		
1	-896	-996	-1496	-349	-499	-999
2	-699	-949	-1449	-353	-453	-1003
3	-748	-998	-1548	-1098	1198	-1698
4	-896	-1046	-2592	-954	-1054	-1604
5	-804	-904	-1454	-349	-449	-1256
6	-903	-1003	-1503	-1202	-1302	-1852
7	-548	-698	-1298	-349	-449	-1099
8	-547	-647	-1197	-1104	-1204	1704
9	-854	-954	-1504	-347	-447	-1247
Níquel	-703	-803	-1303			

3.2 Caracterización morfológica de los depósito

En la figura 3 se presentan 4 fotomicrografías representativas de la caracterización morfológica de los depósitos de la aleación NiZn que se hizo antes y después de hacer la disolución selectiva del Zn mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) a 3500 y 5000X. Como se puede observar en las fotomicrografías el depósito realizado es homogéneo y uniforme para todas las condiciones de depósito. El tamaño de grano es pequeño $<1\mu\text{m}$ antes de realizar la disolución selectiva y después de la disolución selectiva el tamaño de grano se hace más fino pero conforme aumenta la temperatura de deposito el tamaño de grano aumenta antes de la disolución selectiva y después de la disolución selectiva el deposito presenta textura rugosa y con un tamaño de grano irregular.

El tamaño de grano es mas fino después de la disolución selectiva por lo que observamos que no hay incremento en la porosidad del deposito debido a que el efecto de la disolución selectiva se lleva acabo a nivel superficial en el depósito. El efecto de la disolución selectiva del Zn en medio alcalino lo podemos ver manifestado en el aumento del área activa debido a que se requiere mejor sobrepotencial para llevar acabo la RDH.

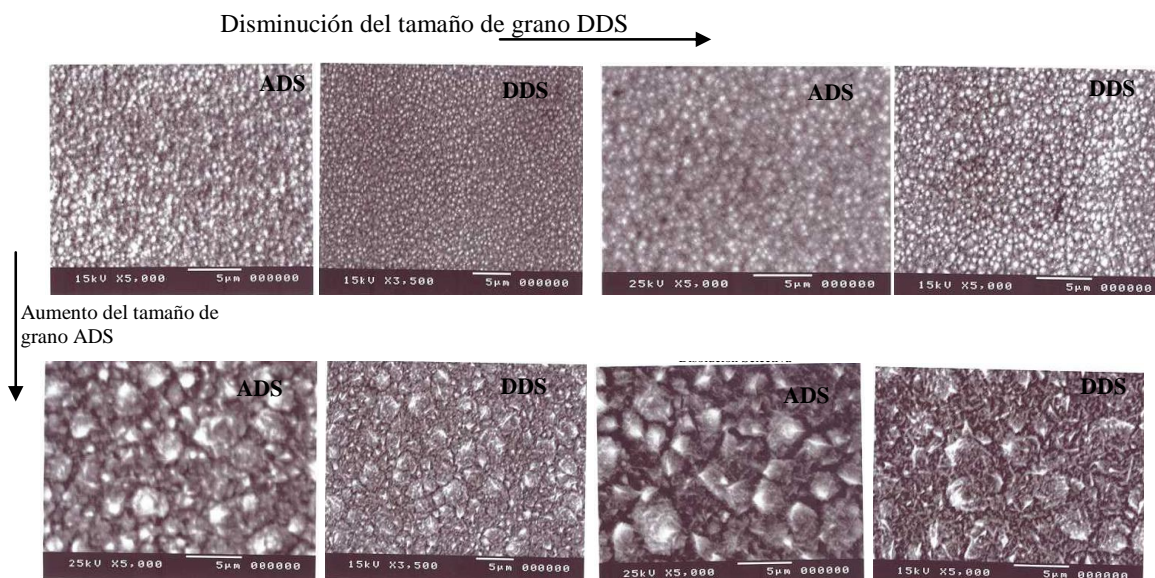


Figura 3. Fotomicrografías de la aleación NiZn obtenidas antes y después de la disolución selectiva del Zn en medio alcalino a diferentes condiciones de depósito

4.- Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que mediante la disolución selectiva se favorece la obtención de aleaciones NiZn con un mejor desempeño electrocatalítico a bajas densidades de corriente en comparación con los recubrimientos de níquel.

En términos de morfología, se observa que los depósitos obtenidos son homogéneos, formados por partículas grandes antes de realizar la disolución selectiva del Zn y las partículas disminuyen su tamaño después de la disolución.

El efecto de la disolución selectiva se lleva acabo a nivel superficial aumentando el área activa de los depósitos de la aleación NiZn presentando menor sobrepotencial para llevar a acabo la RDH .

Es posible plantear que las aleaciones obtenidas de NiZn *después de la disolución selectiva a bajas densidades de corriente sean mejores candidatos como materiales de electrodo para la generación de*



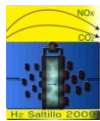
hidrógeno en medio alcalino que los recubrimientos de Níquel como sugieren los resultados de los experimentos realizados que muestran que efectivamente se requiere menor sobrepotencial para llevar a cabo la RDH con los recubrimientos obtenidos.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al proyecto 3016, Fomix CONACYT-Gobierno del Estado de Michoacán así como al CONCYTEQ por el apoyo financiero otorgado para realizar actividades de difusión de ciencia y tecnología en el estado de Querétaro.

6.- Referencias

- ¹ C. Kollia, C. Patta, P. Vassiliou , V. Kasselouri, CENIM (2005).
- ² F. Lantelme, A. Seghioer, A. Derja, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 907.
- ³ Tzvetanka Boiadjeva, Milko Monev, Alexander Tommandl, Hermann Krongerger, Günter Fafilek, *J. Solid State Electrochem* (2008).
- ⁴ Mortaga M. Abou-Krishna, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1035.
- ⁵ M. Bouanani, F. Cherkaoui, M. Cherkaoui, S. Belcadi, F. Fratesi, G. Roventi, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 1171.
- ⁶ C. Bories, J-P, Bonino , A. Rousset, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 1045.
- ⁷ G. Barceló, E. García. M. Sarret, C. Müller, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 1113.
- ⁸ J. Stevanovic, S. Gojkovic, A. Despic, M. Obradovic, V. Nakic, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 705.
- ⁹ W. M. Martinez, A. M. Fernández, U. Cano, *Superficies y Vacío* (2005) 18(2) 14.
- ¹⁰ A.Lasia, Hydrogen evolution reaction, Handbook of fuel cells, fundamentals, technology and applications, (2003).
- ¹¹ Behzad Mahdavi, Danielle Miousse, Joel Fournier, Hugues Menard and Jean Lessard, *Can. J.Chem.* Vol 74, (1996).



**BIOHYDROGEN PRODUCTION FROM DIARY PROCESSING
WASTEWATER BY ANAEROBIC BIOFILM REACTORS.**

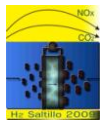
L. J. Ríos-González*, I. M. Moreno-Dávila, J. Rodríguez-Martínez, Y. Garza-García.

Departamento de Biotecnología, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila.
Blvd. V. Carranza y José Cárdenas Valdés, Col. República Ote., C.P. 25280, Saltillo, Coahuila., México.
Tel: (844) 415 57 52, Fax: (844)4 15 95 34.* Email: leopoldo.rios@mail.uadec.mx.

Abstract

This article describes biological hydrogen production from dairy wastewater via anaerobic fermentation using pretreated heat shock (100°C, 30 min.) and acid (pH 3.0, 24 h) treatment procedures to selectively enrich the hydrogen producing mixed consortia prior to inoculation to batch reactors. Bioreactor used for immobilization consortia was operated at mesophilic (room) temperature (20±3°C), under acidophilic conditions (pH 4.0-4.5), HRT (2h), and a natural support for generate hydrogen producing mixed consortia biofilm: *Opuntia imbricata*. Reactor was initially operated with sorbitol (5g/L) for 60 days of operation. Batch tests were conducted using 20±0.02g of natural support with biofilm. Batch experiments were conducted to investigate the effect of COD (2.9-21.1 g-COD/L), at initial pH of 7.0, 32±1°C. Maximum hydrogen yield was obtained at 21.1 g-COD/L. Experiments of pH effect were conducted using the optimal substrate concentration (21.2 g-COD/L), at pH 4 to 7 and 11.32 (pH dairy wastewater), and 32±1°C. Experiments results indicate the optimum initial cultivation was pH 4.0, but we can consider also a stable hydrogen production at pH 11.32 (pH dairy wastewater), so we can avoid to fit the pH, and use dairy wastewater as it left the process of cheese manufacture. The operational pH of 4.0 is 1.5 units below that of previously reported hydrogen producing organisms. The influence of the effect of temperature were conducted using the optimal substrate concentration (21.2 g-COD/L), two pH levels: 4.0 and 11.32, and four different temperatures: 16±3°C (room temperature), 32±1°C, 45±1°C y 55±1°C. Optimal temperature for hydrogen production from dairy wastewater at pH 4.0 was 55±1°C, and for pH 11.32 was 16±3°C. Therefore, the results suggests biofilm reactors in a natural support like *Opuntia imbricata* have good potential to be employed for hydrogen production.

Key Words: Biohydrogen, dairy wastewater, Opuntia imbricata, biofilm.



1.- Introduction.

At the present, 90% of the world's energy requirements are fulfilled by fossil fuels, which are regarded as an endless and cheap source(1) Their indiscriminate use has caused global problems, such as the greenhouse effect, ozone layer depletion, acid rain and pollution (2). Cleaner fuels and more effective energy conversion technologies are in greater demand due to local and global environment protection measures(3), there are many candidates, such as synthetic gasoline, synthetic natural gas (methane), methanol, ethanol, and hydrogen(2). Approximately 95% of the hydrogen produced today comes from carbonaceous raw material, primarily fossil in origin. Only a fraction of this hydrogen is used for energy purposes; the bulk serves as a chemical feedstock for petrochemical, food, electronics, and metallurgical processing industries. (4) Recent reviews on hydrogen indicated that the worldwide need on it is increasing with a growth rate nearly 10% per year for the time being (5) and contribution of hydrogen to total energy market will be 8-10% by 2025 (6).

Much recent interest has been expressed in the biological production of hydrogen using fermentative bacteria. Fermentative hydrogen production has been reported from numerous waste and wastewater sources including paper mill (2), swine manure (7), municipal solid waste (8), rice winery (9), and dairy waste (10). Dairy wastewater is a potential source (11) of many environmental problems, due to there are many of manufacturers produced using traditional methods, so improperly managed dairy wastewater can result in severe consequences to the environment, such as malodor, attraction of rodents, insects, other pests and groundwater contamination, so the main affected natural resource is water due to for each liter of milk produced the process consumes two liters of water.

Hydrogen production by sewage sludge is influenced by many factors (12-15) including the type of inoculums, pretreatment, pH, temperature, and wastewater specificity. Several types of pretreatment procedures (heat treatment, chemical treatment, pH treatment, etc) have been reported in literature for a variety of inocula (7, 11).

In this paper, we report experimental data pertaining to batch studies performed on mixed consortia immobilized in a natural support, *Opuntia imbricata* which is an abundant shrub in the northeast region of Mexico and is therefore easily available. Biofilm reactors are viable alternatives for the development of stable microbial populations with great activity and for efficient biodegradation of wastewater when compared to other conventional treatment processes (16, 17). The biofilm behavior depended on the type of support used (1, 17).

2.- Materials and Methods.

2.1 Seed Inoculum.

A granular sludge coming from a mesophilic full-scale UASB reactor treating wastewater from a beer industry was used like inoculum after beat the granular condition, using a manual mixer.

2.1.1 Acid and Heat pretreatments.

Acidic pretreatment involved decreasing the pH of the sludge to 3.0 using 0.1N HCl solution for 24h and readjustment of pH back to 7.0 by 0.1N NaOH solution. After the acidic pretreatment, the inoculum was treated by heat-shocked by heating the sludge at 100°C for 30 minutes, then cool, it was ready for inoculation.

2.2 Support treatment.

Opuntia imbricata trunk was cut into pieces of approximate 1.5 cm×0.5cm×0.5cm dimensions. Five hundred grams of *Opuntia imbricata* pieces were watered with 1L of water, and then the support was washed and dried at 60°C for 24 h. Then the support was watered again for a week and was weighted for the formation of biofilm.

Table 1. Characteristics of media

Parameter	Specifications
Type	<i>Opuntia imbricata</i> , fixed type
Producer	Natural support
Dimensions	0.230 g
Density	0.838 g /cm ³
Specific surface are	0.599 m ² /g (from BET)

2.3 H₂ producing mixed consortia in a biofilm.

After inoculation, mixed consortia was subjected to acid environment (pH 4-4.5), using sorbitol as substrate at 5 g/l to restrain the growth of methanogenic bacteria at the same time to selectively enrich the H₂ producing acidogenic bacteria, operating conditions were: 20±3°C, HRT=2h. Immobilized consortia were formed in 60 days and then used to startup the batch reactors.

2.4 Substrate.

Diary wastewater was used as substrate, it was collected from a moderate size commercial milk and cheese factory located in Saltillo, Coahuila, Mexico, was stored at 4⁰C. Characteristics of dairy wastewater used are given in Table 2.

Table 2. Characteristics of dairy wastewater

Parameter	Dairy wastewater
pH	11.32
COD (mg/l)	21140
Conductivity (m/S)	2640
Density	0.838 g /cm ³
TSS (mg/l)	2190

2.5 Influence of initial substrate concentration on H₂ production

Experiments were conducted in 120 ml serum bottles to investigate the effect of concentration of dairy wastewater on hydrogen production. Experiments were conducted using wastewater concentration from the range of 2.91 to 21.14 g COD/l. 40 ml of dairy wastewater was added to each reactor and 20±0.020 g of support (containing 0.550 ± 0.10 g biomass). Reactors were first purged with helium for 15 min and capped tightly with silicon rubber and aluminum caps to avoid gas leakage from the bottles. Reactors were then placed in an incubator at 32±1°C.

2.6 Influence of initial pH on H₂ production.

Experiments were carried out under the same conditions that point 2.5, using the optimal substrate concentration (21.14) but unless the value of pH was established from 4.0 to 7.0 with increments of 0.5, and 11.32

2.7 Influence of temperature on H₂ production.

Experiments were carried out under the same conditions that point 2.5, using the optimal substrate concentration (21.14), to pH 4.0 and 11.32, and 4 different temperatures: 16±3°C, 35±1°C, 45±1°C, 55±1°C.

2.8 Analytical methods.

Hydrogen and methane content in biogas was measured by a gas chromatography Varian 3400 using a thermal conductivity detector and a AT-Mole Sieve PLOT GC column packed with molecular sieve 5^a using helium as a carrier gas, and a glass syringe of 1-100 µl. Temperatures of injector, detector and column were kept at 50 C, 200 C, 200 C, respectively. At the same time, samples removed from the liquid phase everyday were centrifuged at 10,000 rpm to remove solids from the liquid media and were analyzed for Chemical oxygen demand (COD) using a quick COD microwave sealed digestion measuring system according to Standard Methods (APHA, 1998) and the pH, Conductivity and TSS values were determinate by Standard Methods.

3.-Results and discussion.

Reactor operation with biofilm on *Opuntia imbricata*.

Biofilm configured systems are reported to be well suited for the treatment of wastewater containing poorly degradable compounds (18). In this study two pretreatment techniques were adopted to limit methanogenic group in the mixed cultures. Heat-shock (100°C; 30 min.) and acid (pH-3; 24 h) were applied on anaerobic mixed culture for hydrogen generation. Both techniques had good results in removing non-spore forming methanogenic groups from inoculums. Besides another strategy utilized in this study to obtain a predominant biohydrogen producing microbial population from an anaerobic consortium, consists of cultivate the consortium at mesophilic temperatures, using generally simple substrates (glucose, sucrose, etc), pH in the range of 4-7 (for our study was at 4-4.5) and maintaining short hydraulic retention times (HRT =2 h) (8).

Effect of Initial Concentration on H₂ production.

Experimental results shown in the fig. 1, the production of bio-hydrogen obtained utilizing different concentrations of the dairy wastewater at pH of 7, temperature at 32 ± 1°C at different initial COD concentrations: 2.91, 4.91, 8.676, 9.81, 12.176, 13.443, 15.276 y 21.143 g/l, a production accumulated of 433 ml of hydrogen was obtained for COD= 12.176 g/l, thus was enlarging for the greater concentrations to this being produced a maximum value of production accumulated of 2181 ml of hydrogen at COD=21.143 g/l. As well as it can be observed for a better understanding the efficiency of the production of the hydrogen with the analysis of the reduction of the COD among the start and end of the experiments (Table 5).

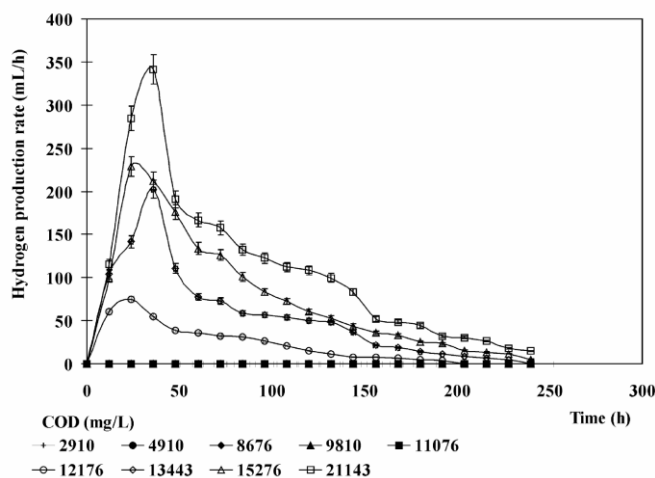


Figure 1. Effect of COD on hydrogen production

Methane concentration below detectable limit was observed during the operation, whereas the hydrogen concentration showed a gradual build-up with time. Hence it can be concluded that low activity of methanogenic population in the anaerobic inoculums was due to the persistent acidophilic microenvironment maintained during the reactor operation. Moreover, using mixed microbial cultures is considered to be practical, cost-effective and promising approach to achieve hydrogen production in large scale. The behavior of pH for the influence of the concentration of substrate is shown in the Table 1, it was observed that concentrations of substrate that produced hydrogen, correspond to pH's reported in the literature; as well as the concentrations of substrate that didn't produce hydrogen, they were established in a rank of pH of 6-8, being obtained at the same time low concentrations of methane, so due to the optimum pH for methanogenic bacteria is reported between 6.0 and 7.5 (19).

It is evident from the experimental data that, dairy wastewater showed relatively high and rapid hydrogen yield (Fig. 2). This might be attributed to sufficient adaptation time for the biofilm with the dairy wastewater and higher concentration of substrate, which obviously showed higher availability of substrate, resulting in active substrate metabolism leading to an early and higher yield.

Table 3.
Hydrogen production at various substrate concentrations during 240 h experiments.

Substrate concentration mg COD/L	pH		COD reduction efficiency (%)	H ₂ yield (mM/g COD)
	Initial	Final		
2910	6.935	6	46.98	0.000
4910	6.935	6	51.61	0.000
8676	6.857	6	65.31	0.000
9810	6.908	6	62.18	0.000
10676	6.936	6	56.62	0.000
11076	6.946	6	58.08	0.000
12176	6.959	5	63.24	2.304
13443	6.999	5	67.45	4.962
15276	7.009	5	69.61	5.976
21143	7.015	5	73.63	5.735

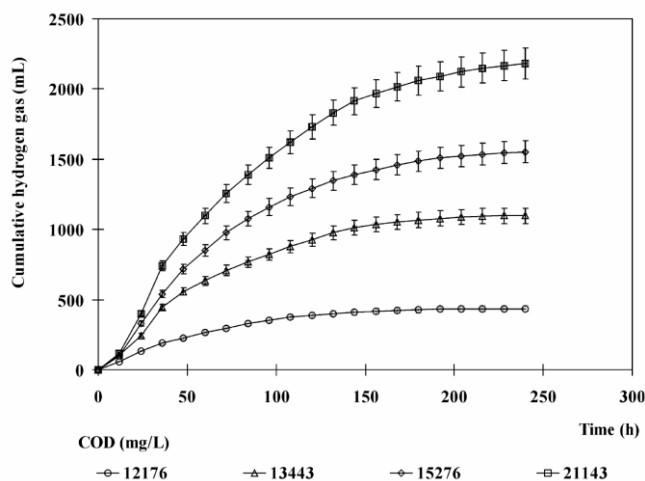


Figure 2. Effect of COD on cumulative hydrogen production.

Effect of initial pH on Hydrogen production.

Optimum concentration of COD=21.1 g/l was utilized to carry out the study on the influence of the initial pH, at temperature of $32 \pm 1^\circ\text{C}$, being taken as minimum value a pH of 4.0, being increased in intervals of 0.5, to a pH maximum of 7.0. Results obtained in the fig. 3 of production of hydrogen (ml) shows us that the greater accumulation of hydrogen produced was to a pH of 5.0, but this production decays rapidly and to determine the pH optimum we can observe on fig 4, pH of 4.0 produced greater accumulated hydrogen production.

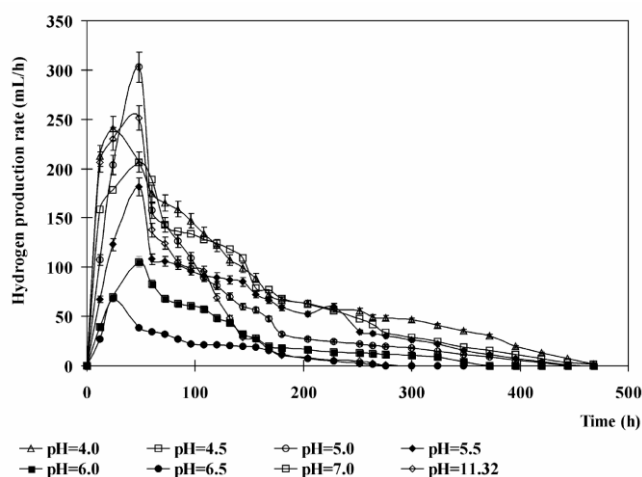


Figure 3. Effect of pH on hydrogen production.

In the fig. 4 can also be observed for the pH in which dairy wastewater was collected from cheese factory (11,32), can be obtained a stable production accumulated of hydrogen, taking into account for feasibility this dairy wastewater generated a stable production of hydrogen. During the first 12 hours pH drop was considered to be favorable microenvironment for effective h₂ yield by inhibiting the methanogenic group of bacteria. pH drop was considered to be the congenial pH range for the functioning of acidogenic bacteria and at the same time for inhibiting the activity of metanogenic consortia. Higher pH drop resulted in rapid h₂ production (Table 4),

Table 4
Hydrogen production of microbial community at various initial cultivation pH values during 468 h fermentation

pH		COD (mg/L)		COD reduction efficiency (%)	H ₂ yield (mM/g COD)
Initial	Final	Initial	Final		
pH=11.32	5.19	22560	10827	52.01	3.616
pH=4.0	4.37	22560	8443	62.58	5.833
pH=4.5	4.48	22560	8735	61.28	5.526
pH=5.0	4.51	22560	9043	59.92	4.403
pH=5.5	4.52	22560	8835	60.84	4.305
pH=6.0	4.54	22560	9377	58.44	2.235
pH=6.5	4.53	22560	9360	58.51	0.933
pH=7.0	4.53	22560	9454	58.09	0.407

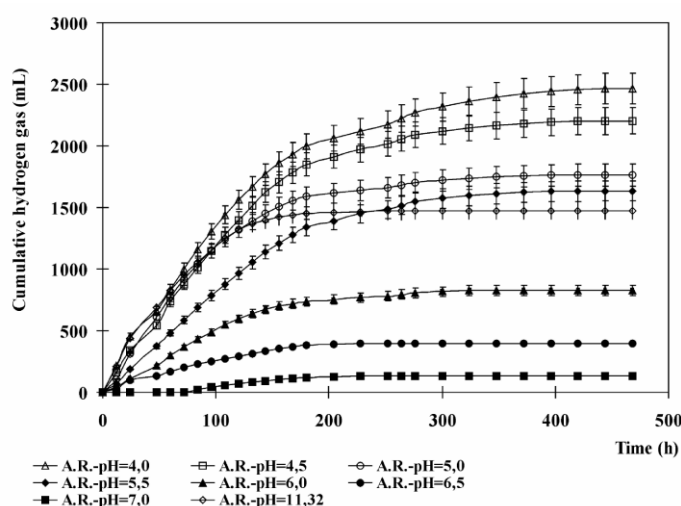


Figure 4. Effect of pH on cumulative hydrogen production.

Effect of temperature on H₂ production.

As presented in figs. 5, 6 we studied the effect of temperature on biohydrogen production at pH 11.32 and 4.0, so we can observe a considerable effect on the cumulative hydrogen production and content. An examination of fig. 5 for the pH level of 11.32 indicates that a 24-h lag of hydrogen production occurred at 35±1°C, and a 72-h lag of hydrogen production occurred at 16±3°C, 45±1°C, 55±1°C, these differences in the lag phase suggested that the microorganisms need a longer time to adapted; also in fig. 7, 8 it was observed the cumulative hydrogen production.

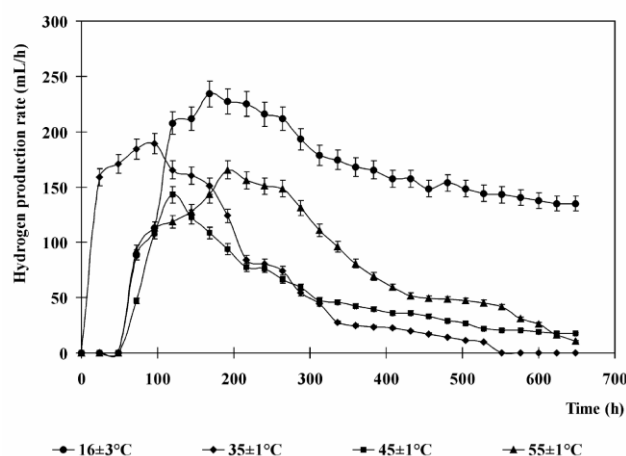


Figure 5. Effect of temperature on hydrogen production using dairy wastewater pH 11.32

As shown in fig. 6 for the pH level of 4.0 indicates that a 96-h lag of hydrogen production occurred at 35±1°C and 55±1°C, and a 168-h lag of hydrogen production occurred at 45±1°C; and there was no hydrogen production at temperature of 16±3°C, in comparison to the other temperatures at pH of 4.0 were the most cumulative hydrogen production (Table 5); it could be due because the dairy wastewater wasn't homogeneous because it had segregated particles when the pH was adjusted. Optimal temperature for the best hydrogen production was found 55±1°C at pH of 4.0 (Fig. 6), an optimal temperature for the best hydrogen production at pH of 11.32 was found 16±3°C (Fig. 5).

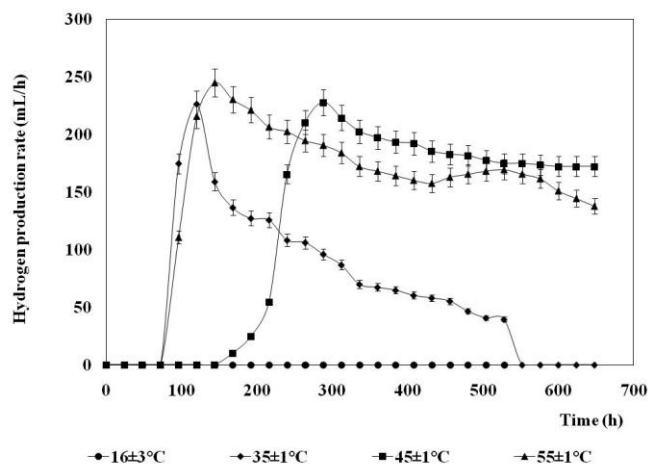


Figure 6. Effect of temperature on hydrogen production using dairy wastewater pH 4.0

Higher pH drop resulted in rapid H_2 production, as noted pH drop from 11.32 to 5.48, 5.10 and 5.49 for $16\pm 3^\circ\text{C}$, $45\pm 1^\circ\text{C}$ and $55\pm 1^\circ\text{C}$ respectively was in 72 h, therefore hydrogen production began; for $35\pm 1^\circ\text{C}$ takes 48 h to produce hydrogen and the pH was 5.07; after hydrogen production began the variation in pH was observed in a narrow range indicating a stable system.

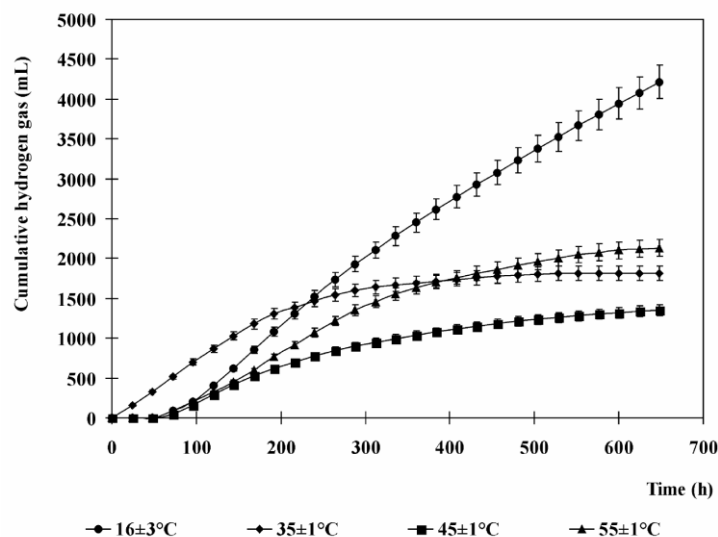


Figure 7. Effect of temperature on cumulative hydrogen production using wastewater pH 11.32

Also pH variation from 4.0 to 4.189, 4.385 for $35\pm 1^\circ\text{C}$, and $55\pm 1^\circ\text{C}$ respectively was in 96 h, therefore hydrogen production began; but for $45\pm 1^\circ\text{C}$ takes 168 h to produce hydrogen and the pH was 4.142; after hydrogen production began the variation in pH was observed in a narrow range indicating a stable system. the influence of the temperature in the accumulated production of hydrogen is observed in figures 7 and 8.

Table 5

Hydrogen production of microbial community at various temperature during 648 h fermentation

Temperature $^\circ\text{C}$	pH		COD (mg/L)		COD reduction efficiency (%)	H_2 yield (mM/g COD)
	Initial	Final	Initial	Final		
$16\pm 3^\circ\text{C}$	4.0	4.029	22.9	13.04	43.06	0
$16\pm 3^\circ\text{C}$	11.3	4.977	22.9	11.57	49.48	12.731
$35\pm 1^\circ\text{C}$	4.0	4.267	22.9	8.18	64.28	5.138
$35\pm 1^\circ\text{C}$	11.3	4.993	22.9	12.04	47.42	5.583
$45\pm 1^\circ\text{C}$	4.0	4.047	22.9	9.24	59.65	7.767
$45\pm 1^\circ\text{C}$	11.3	5.033	22.9	12.21	46.68	4.822
$55\pm 1^\circ\text{C}$	4.0	3.940	22.9	9.98	56.42	11.047
$55\pm 1^\circ\text{C}$	11.3	5.350	22.9	12.51	45.37	7.894

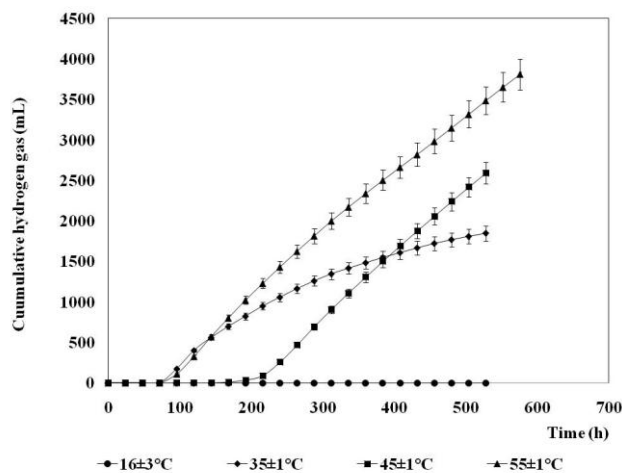


Figure 8. Effect of temperature on cumulative hydrogen production using wastewater pH 4.0.

4.-Conclusions

A good composition of environmental factors is extremely useful in starting-up anaerobic hydrogen-producing process. In this study, initial concentration of substrate, pH and temperature levels were selected as

target factors for enriching anaerobic hydrogen-producing microorganisms from heat-shocked sludge and acidophilic pretreatments using dairy wastewater as substrate. Batch experiments, in duplicate, were performed to assess the influence and optimize factors on the biofilm generating hydrogen.

The results indicated that:

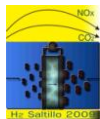
- 1.-The production of biohydrogen showed no methanogenesis (or lower level) throughout the study indicates that the acidic and heat-shocked pretreatments, also the biofilm growth in a high hydraulic retention times were effective to produce hydrogen-producing microorganisms.
- 2.-The optimal initial concentration of dairy wastewater was determinate in 21.1 g COD/L, and pH of 4.0 was optimal for hydrogen production, also for practical effects we studied the hydrogen production at pH 11.32. The influence of the temperature studies were made in the two levels of initial pH: 4.0 and 11.32, at the following temperatures: $35\pm 1^\circ\text{C}$, $45\pm 1^\circ\text{C}$, $55\pm 1^\circ\text{C}$; the optimal temperature for pH 4.0 was $55\pm 1^\circ\text{C}$, this operational pH is 1.5 units below that of previously reported hydrogen producing organisms; so for $16\pm 3^\circ\text{C}$, the optimal was pH 11.32 .
- 3.-The results obtained confirmed that at higher hydrogen conversion was resulted from a higher COD reduction.
- 4.- The results obtained for hydrogen production by means of biofilms developed in *Opuntia imbricata* using dairy wastewater were effective, efficient and economical way to obtain hydrogen. The use of *Opuntia imbricata* as support was favorable for hydrogen production, besides is an abundant natural support.

5.-Acknowledgements.

The authors are indebted to CONACYT for providing financial support carrying out research work reported herein.

6.-References

- ¹ N. Qureshi, B.A. Annous, T.C.,Ezeji, P. Karcher and I.S. Maddox, *Microbial Cell Factories* 4 (2005) 24.
- ² Valdez-Vazquez I., Sparling R, Risbey D., Rinderknecht-Seijas N.and Poggi-Varaldo H, *Bioresource Technology*, 96 (2005) 1907.
- ³ S. Z. Baykara, *Int. J Hydrogen Energy* 30 (2005) 545
- ⁴ T. Milne, C. Elam and R. Evans, *Hydrogen from Biomass*, Pg.1, A report for the International Energy Agency, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO USA, (2002).
- ⁵ C. J. Winter, *Int. J of Hydrogen Energy* 30 (2005), 681.
- ⁶ J.N. Armor, *Applied Catalysis A:General*, 176 (1999) 159.
- ⁷ J. Zhu, Y. Li, X. Wu, C. Miller, P. Chen and R. Ruan, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2889.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁸ X. Gómez, A Morán, M.J. Cuetos, and M.E. Sánchez, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 727.
- ⁹ H. Yu, Z. Zhu, W. Hu, and H. Zhang, *Int. J of Hydrogen Energy* 27 (2002) 1359.
- ¹⁰ S. Venkata M., V. L. Babu, and P.N. Sarma, *Bioresource Technology* 99 (2008) 59.
- ¹¹ G.L. Tang, J. Huang, Z.J. Sun, C.H. Yan, and G.Q Liu, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 106 (2008) 80.
- ¹² H. Argun, F. Kargi, and I. Kapdan, *Int. J of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2195.
- ¹³ B. Hu, S, *Int. J. of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3266.
- ¹⁴ Y. Lin, Ch-H. Hung, C-H Chen, W-T. Chung, and L-H Cheng, *Process Biochemistry* 41 (2006) 1383.
- ¹⁵ G-L. Tang, J. Huang, Z-J. Sun, Q-Q Tang, C-H. Yan, and G-Q Liu, J., *Bioscience and Bioengineering* 106(2008) 80.
- ¹⁶ E. Khelifi, H. Gannoun, Y. Touham H. Bouallagui, and M. Hamdi, *J. of Hazardous Materials* 152 (2008) 683.
- ¹⁷ Ilyina, P. Huerta-Guel, J.L. Martinez-Hernandez, J. Rodriguez-Martinez, and A. Gorokhovsky, *J Mol. Catal B-Enzym* 51 (2008) 1.
- ¹⁸ S. Venkata Mohan, N. Chandraekhara Rao and P.N. Sarma, *J. of Hazardous materials* 144(2007) 108.
- ¹⁹ B. Logan, S-E.Oh, In S. Kim and S.V. Ginkel, *Environ. Sci. Technol* 36 (2002) 2530.



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE LAS REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO DE AGUA Y CARBONATACIÓN DE UN ABSORBENTE DE CO₂

M. A. Escobedo-Bretado^{1,2}, P. Ponce-Peña¹, M. D. Delgado-Vigil², J. M. Salinas-Gutiérrez²,
A. López Ortiz², V. H. Collins-Martínez²

¹Depto. Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, UJED, Av. Veterinaria S/N, Circuito Universitario, C.P. 34120, Durango, Dgo. México.

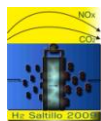
²Depto. Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Miguel de Cervantes 120, C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México.

Tel: (618) 1301120, fax (618) 1301111, mail: miguel.escobedo@ujed.mx

RESUMEN

La producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento de agua WGS (Water Gas Shift), normalmente requiere de múltiples reacciones catalíticas seguidas por la separación de CO₂ para obtener H₂ de alta pureza. Sin embargo mediante la combinación de la reacción WGS con la reacción sólido-gas entre el CO₂ y un absorbente provee la oportunidad de producir H₂ y separación de CO₂ en un solo paso AEWGS (Absorption Enhanced Water Gas Shift). Esta combinación de reacciones fue estudiada a escala laboratorio utilizando un reactor de cama fija fabricado en cuarzo. Los absorbentes probados fueron Dolomita Calcinada (CaO*MgO) y Zirconato de Sodio (Na₂ZrO₃), en mezclas de catalizador/absorbente (cat/abs) con relaciones en peso de 1/1, 1/2 y 2/1, utilizando un catalizador de alta temperatura de la reacción WGS sintetizado en laboratorio (Fe-Cr). En todas las pruebas se utilizaron 3cm³ de cat/abs, una alimentación compuesta de 5% CO, 15% H₂O, 10.5% He y 69.5% N₂, una velocidad espacial (SV) de 1500h⁻¹, 600°C y presión atmosférica. El catalizador presentó conversión de CO a CO₂ del 100% manteniendo su área superficial después de reacción (12 m²/g). Los resultados en base seca utilizando la mezcla cat/abs de 1/2 y utilizando CaO*MgO generó un 95% de H₂ acompañado de un 5% de CO₂ libre de CO, mientras que con Na₂ZrO₃, la máxima concentración de H₂ fue 70%, 29% CO₂ y 1% de CO sin reaccionar. Los resultados empleando únicamente CaO*MgO (como material bifuncional) presentaron una concentración de H₂ máxima de 96% y una mínima de 4% CO₂, sin embargo, hacia el final de la reacción aparece CO sin reaccionar presumiblemente al formarse el CaCO₃; mientras que con Na₂ZrO₃ se obtuvo un 63% de H₂, 30% de CO₂, así como un 7% de CO sin reaccionar, el cual fue atribuido a efectos cinéticos.

Palabras clave: Producción de Hidrógeno, Captura de CO₂, CaO*MgO, Na₂ZrO₃.



1.- Introducción

Entre las fuentes de energía renovables, el hidrógeno juega un rol estratégico para la generación de electricidad a partir de celdas de combustible, debido principalmente a que sólo produce vapor de agua durante su combustión.¹ Actualmente la producción de hidrógeno a gran escala se realiza mediante el proceso convencional de reformación catalítica de metano SMR (Steam Methane Reforming),² Seguida por la oxidación parcial de hidrocarburos, biomasa y gasificación de carbón integrada a ciclos combinados IGCC.³

Estos procesos generan como producto principal gas de síntesis (CO/H_2 a una relación 1:2)⁴ en un reactor primario. Para obtener una mayor conversión del gas de síntesis a CO_2 e H_2 , la mezcla es enviada a otro reactor en donde se realiza la reacción de desplazamiento de agua WGS (Water Gas Shift) ecuación (1).



Para incrementar la concentración de hidrógeno, normalmente el CO_2 es removido mediante un sistema de absorción basado en aminas,⁵ por la utilización de membranas selectivas de H_2 ,⁶ ó mediante adsorción por cambios de presión PSA (Pressure Swing Adsorption).⁷ Sin embargo, en los últimos años se están desarrollando nuevos procesos que producen H_2 y capturan CO_2 simultáneamente y que han despertado un gran interés en la comunidad científica debido a la necesidad de producir hidrógeno de alta pureza y al escaso avance que ha tenido el desarrollo de tecnologías eficientes y económicas para el almacenamiento de H_2 . Entre estos nuevos procesos destacan: la reacción de desplazamiento de agua con absorción de CO_2 (Absorption Enhanced Water Gas Shift, AEWS)⁸ y la reformación de vapor mejorada (Sorption Enhanced Steam Reforming, SER).^{9, 10, 11}

El proceso AEWS, combina la reacción entre CO y vapor de agua ecuación (1), con la remoción simultánea de CO_2 ecuación (2) en un solo paso, donde MeO es cualquier óxido metálico factible de ser carbonatado a determinadas condiciones de reacción. Adicionalmente mediante la regeneración del óxido metálico, se puede generar una corriente de CO_2 de alta pureza llevando a cabo la reacción inversa de remoción de CO_2 ¹² ecuación (2).



López et al.,¹³ W.J. Comas et al.,¹⁴ Fan et al.,¹⁵ Stevens et al.¹⁶ y Wang et al.,¹⁷ reportaron el uso de materiales base CaO como absorbentes sólidos a alta temperatura para la producción de H_2 y captura de CO_2 . Sin

embargo, estos absorbentes presentaron considerables problemas de sinterización después de ciclos de reacción/regeneración. Recientemente se han introducido nuevos absorbentes sólidos de CO_2 de origen sintético, Li_4SiO_4 ¹⁸ y Na_2ZrO_3 .¹⁹ Los cuales tienen la característica de ser térmicamente estables después de un gran número de ciclos de absorción/regeneración por lo que son altamente atractivos para su uso bajo el esquema AEWGS. En estudios previos realizados en nuestro laboratorio se confirmó la naturaleza catalítica de la reacción de desplazamiento de agua a una temperatura de 600°C y se probó el concepto de la AEWGS utilizando $\text{CaO}*\text{MgO}$ y Na_2ZrO_3 como absorbentes de CO_2 a alta temperatura.^{20,21} El objetivo del presente trabajo fue estudiar diferentes relaciones de catalizador/absorbente (cat/abs) para producir hidrógeno de alta pureza (90%) a partir de CO y H_2O , mediante el uso combinado de un absorbente sólido de CO_2 ($\text{CaO}*\text{MgO}$ y Na_2ZrO_3), un catalizador base Fe-Cr y condiciones de reacción de WGS (600°C , 1 atm. de presión y un reactor con lecho fijo de cuarzo).

2.- Análisis termodinámico

Para determinar las condiciones de equilibrio del sistema $\text{CO}/\text{absorbente}/\text{H}_2\text{O}$, se realizó un análisis termodinámico utilizando el programa HSC 5.1²². La Figura 1 muestra el resultado comparativo de la concentración de H_2 en equilibrio en función a la temperatura de reacción del proceso AEWGS a 1 atmósfera de presión, utilizando zirconato de sodio y dolomita calcinada.

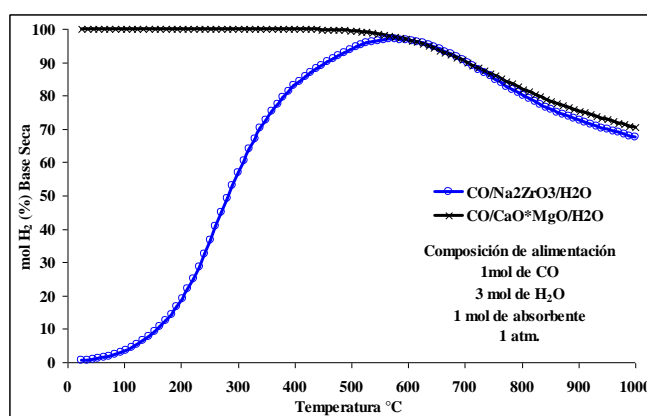
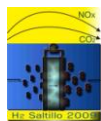


Figura 1. Termodinámica del proceso AEWGS utilizando Na_2ZrO_3 y $\text{CaO}*\text{MgO}$.

La alimentación consistió de 1 mol de CO , 1 mol de absorbente y 3 mol de H_2O . En este análisis la dolomita presenta una concentración máxima con 96% mol de H_2 a 600°C , sin embargo la temperatura de regeneración



de 900°C que requiere este absorbente provoca una considerable sinterización, deteriorando la reactividad hacia el CO₂ rápidamente, al incrementar el número de ciclos de trabajo.²³ Al utilizar Na₂ZrO₃ también se obtiene un 96% mol de hidrógeno a 600°C. López et al.²⁴, reportan que el zirconato de sodio posee una elevada cinética de absorción de CO₂ a 600°C, el cual puede ser regenerado a 790°C presentando una gran estabilidad térmica.

Los resultados del análisis termodinámico y a la información reportada en la literatura permiten seleccionar a estos absorbentes como los más indicados para evaluar en el proceso AEWGS ya que combinan una alta conversión de CO, alta concentración de H₂, gran estabilidad térmica y adecuada cinética de absorción/regeneración.

3.- Condiciones experimentales

3.1.- Síntesis de materiales

El Na₂ZrO₃ fue sintetizado por el método de reacción es estado sólido (sólido-sólido) siguiendo el procedimiento descrito por López et al.²² Este consiste en la mezcla física de los precursores Na₂CO₃ (J.T Baker) y ZrO₂ (Spectrum Chemical Mfg. Corp), en una relación molar de Na₂CO₃/ZrO₂ = 1:1. Tanto la mezcla como la dolomita fueron calcinadas a 900°C por 4 h bajo atmósfera de aire.

Para sintetizar el catalizador de alta temperatura para la reacción WGS se utilizó el método de precipitación propuesto por Yun Lei et. al.²⁵. Este método consiste en agregar soluciones acuosas de Cr(NO₃)₃ y Fe(NO₃)₃ a una solución de hidróxido de amonio al 30% (agente precipitante), la cual se mantiene bajo un pH ≥ 9, en agitación constante y a 25°C. Posteriormente el precipitado fue filtrado, lavado y llevado a sequedad, para finalmente calcinarlo a 600°C en atmósfera de aire durante 4h. La cantidad utilizada de cada uno de los precursores del catalizador fue la necesaria para obtener una composición atómica de Fe = 0.9 y Cr = 0.1 el cual fue denominado “Fe-Cr”.

3.2.- Caracterización de materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Phillips XPERTMPD con Cu (Kα). El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Inc. En tanto que la morfología se estudió en un microscopio electrónico de barrido (MEB) (JEOL JSM-5800LV) utilizando un detector de electrones secundarios.

3.3.- Sistema de reacción y condiciones experimentales

El sistema de reacción para la evaluación de la reacción AEWGS y las condiciones experimentales se describen a continuación. En todas las pruebas se utilizaron gases reactivos de alta pureza, los cuales fueron suministrados de cilindros y adquiridos en la empresa Praxair México S.A. de C.V. Mediante controladores de flujo másico el reactor fue alimentado con una mezcla de gases con una concentración de 5% CO, 20% H₂O, 10.5% He y 64.5% N₂ a un flujo de 75 cm³/min, el cual en combinación con los 3 cm³ de mezcla de cat/abs que conforman la cama del reactor, mantienen una velocidad espacial de 1500h⁻¹.

La alimentación de agua fue suministrada con una bomba de jeringa marca Teledyne Isco modelo 100DX. Los gases se mezclan y precalientan antes de entrar al sistema de reacción. El reactor se fabricó en cuarzo y fue equipado con un termopozo que permite la medición de la temperatura en los alrededores inmediatos de la muestra. A la salida del reactor el exceso de vapor es removido mediante un condensador Figura 2. La mezcla de gases antes y después de reacción se analizó mediante un cromatógrafo de gases, que cuenta con válvula automática de muestreo, detector de conductividad térmica (TCD) y detector de ionización de flama (FID).

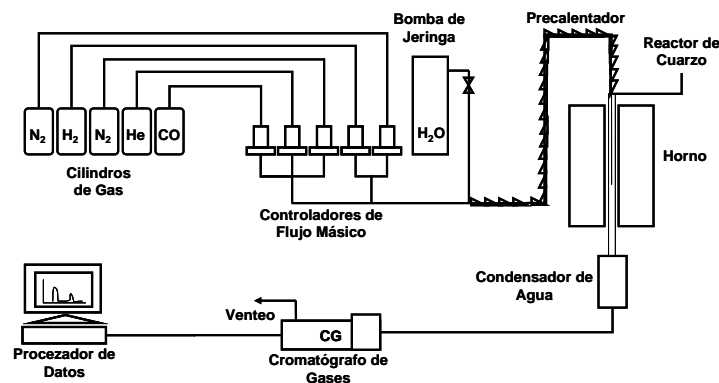


Figura 2. Diagrama del sistema de reacción experimental AEWGS

4.- Resultados y discusión

4.1.- Caracterización de absorbentes y catalizador

En la Figura 3. Se presentan las fases cristalinas obtenidas al sintetizar los absorbentes de CO₂, (a) únicamente Na₂ZrO₃, (b) dolomita calcinada donde se encuentran solamente las especies CaO y MgO como resultado de la liberación de CO₂ al descomponerse el compuesto CaCO₃*MgCO₃.

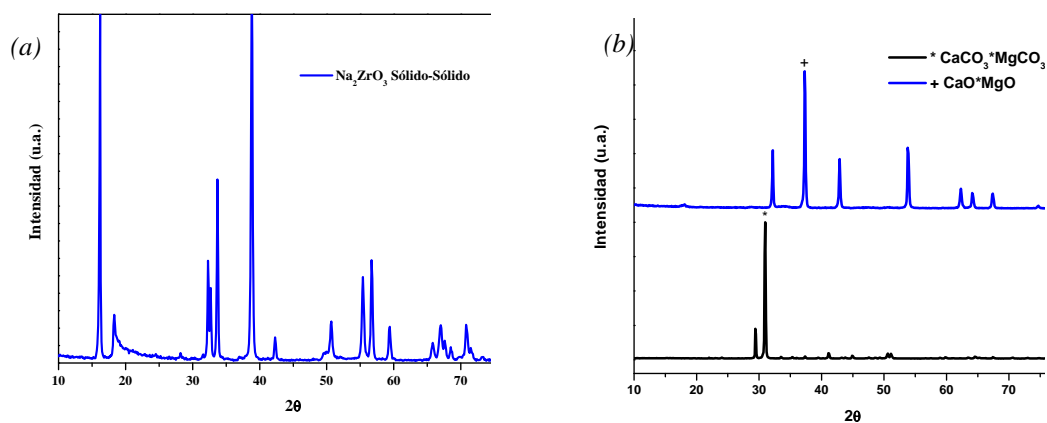


Figura 3. DRX de los absorbentes de CO_2 (a) Na_2ZrO_3 (b) dolomita

Los resultados obtenidos por MEB de la muestra Na_2ZrO_3 se presentan en la Figura 4. Donde se pueden ver partículas producidas por el método “sólido-sólido” con un tamaño promedio de $1\ \mu\text{m}$ y grandes aglomerados, mientras que el área superficial que se alcanzó fue menor a $1\ \text{m}^2/\text{g}$.

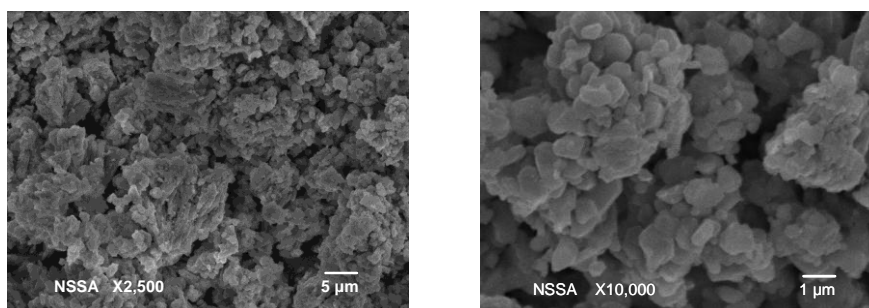


Figura 4. Micrografías de Na_2ZrO_3 calcinado a 900°C durante 4h

Estos resultados son de esperarse, ya que el método de síntesis empleado genera materiales no porosos y de bajas áreas superficiales, debido a la alta temperatura de síntesis, la cual promueve el crecimiento de las partículas y la tendencia a su acumulación.

La morfología de la dolomita después de calcinación se presenta en la Figura 5. Esta estructura es semejante a una espuma ó esponja, esto resulta muy interesante debido a que los gases como el CO_2 podrían difundir a través de este material con una resistencia mínima. En tanto que el área superficial que presentó fue de $14 \text{ m}^2/\text{g}$ y después de la reacción AEWGS disminuyó a $4 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta disminución puede ser atribuida a la sinterización que sufre la dolomita al ser expuesta a la alta temperatura del proceso de regeneración.

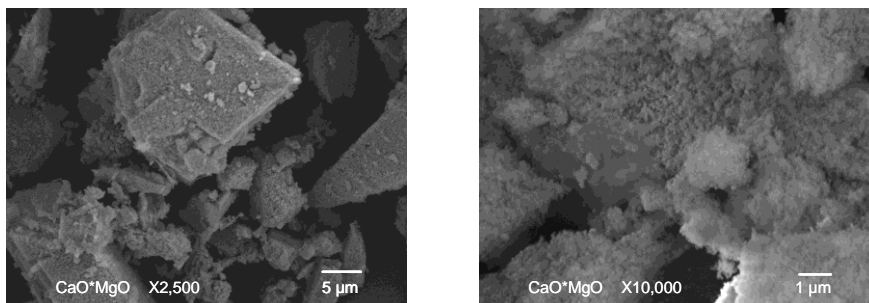


Figura 5. Micrografías de dolomita calcinada a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$

La Figura 6 presenta los patrones de difracción que exhibió el catalizador sintetizado “Fe-Cr”, antes y después de reacción. Las fases cristalinas detectadas en el difractograma del catalizador fresco fueron Fe_2O_3 y CrO .

Sin embargo, las señales que exhibe el catalizador después de reacción fueron las correspondientes a las fases CrO y Fe_3O_4 . Este último compuesto actúa como la fase activa para la reacción WGS y es el resultado de la exposición del Fe_2O_3 a los procesos de reducción con 20% de H_2 seguido por el de oxidación con vapor de agua previos a la reacción.

El área superficial que presenta el material es de $12 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual se mantuvo después de la reacción de desplazamiento de agua confirmando su estabilidad térmica.

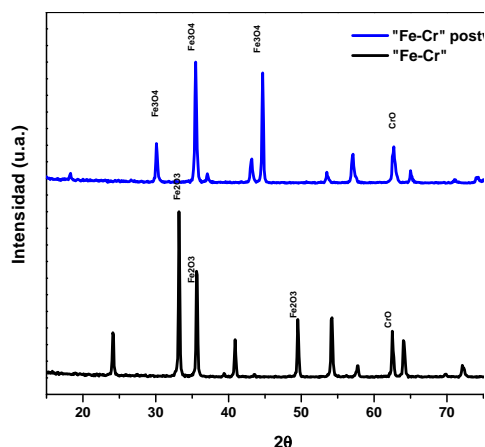


Figura 6. DRX del catalizador Fe-Cr antes y después de la reacción WGS

La morfología que se originó al sintetizar el catalizador Fe-Cr se presenta en la Figura 7 (a). Sin embargo, después de la reacción WGS (b) se pueden observar cambios superficiales debido a la reducción con hidrógeno y a la oxidación con vapor de agua en el sistema de reacción para alcanzar la fase activa Fe_3O_4 .

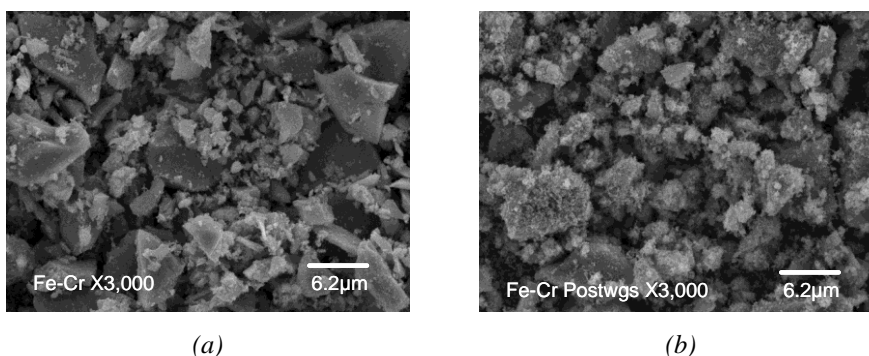


Figura 7. Micrografías del catalizador Fe-Cr. (a) antes de reacción WGS, (b) después de la reacción WGS

4.2.- Evaluación de la mezcla catalizador/absorbente para la producción de H_2 a través del AEWGS:

Las mezclas de cat/abs que se utilizaron para evaluar la producción de hidrógeno fueron con relación 1/1, 1/2 y 2/1 en peso para determinar el efecto en la pureza del H_2 . El catalizador utilizado fue el Fe-Cr debido a la alta conversión de CO bajo las condiciones de reacción. Todos los resultados en esta sección presentan la composición del gas producida en el reactor en función del tiempo en base seca libre de He y N_2 .

4.2.1 Mezcla Fe-Cr/CaO*MgO

Los resultados de la mezcla cat/abs =1/1 se presentan en la Figura 10 (a). En donde se puede apreciar que durante 270 minutos de reacción la dolomita trabaja adecuadamente hasta obtener el valor máximo de 89% de H₂ y concentración mínima de 11% de CO₂. Después de 270 minutos de reacción la dolomita se carbonata en su mayoría y la concentración de CO₂ e H₂ únicamente alcanza los valores de equilibrio de la reacción WGS, el cual esta representado por un segmento en color negro. En tanto que la concentración de CO se mantiene en cero, indicando que el catalizador sigue activo aun después de la carbonatación. En la Figura 10 (a) y (b), la concentración de H₂ experimental puede ser comparada con la concentración de hidrógeno en el equilibrio del sistema AEWGS con dolomita calcinada, la cual esta representada por una línea punteada en color negro obtenida mediante el análisis termodinámico a una temperatura de 600°C y 1 atmósfera de presión.

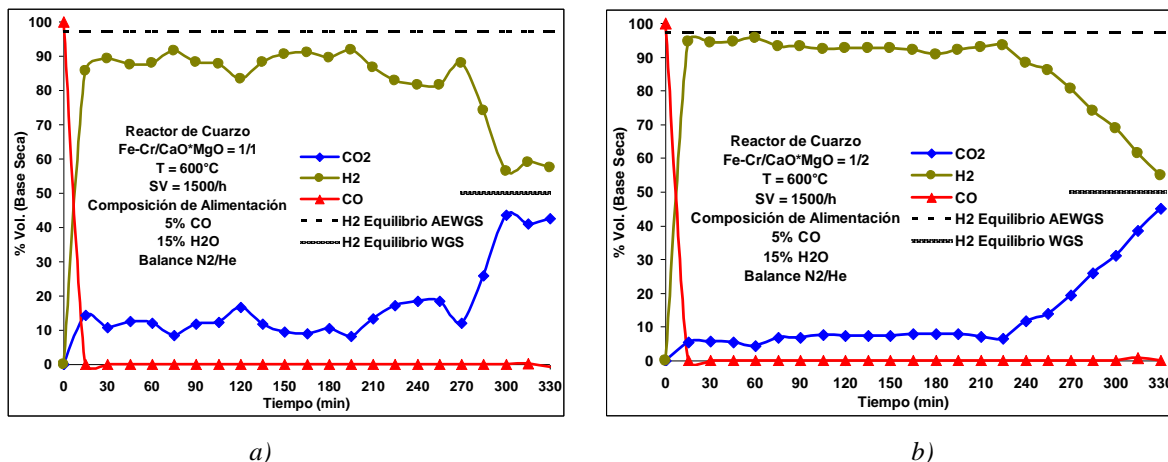


Figura 10. Resultado del reactor a 600°C con la mezcla Fe-Cr/CaO*MgO para la producción de hidrógeno
a) cat/abs = 1/1, b) cat/abs = 1/2

Los resultados de producción de hidrógeno con la relación cat/abs igual a 1/2 se presentan en la Figura 10 (b). Donde se puede observar que la concentración de H₂ máxima es de 95% y solo un 5% de CO₂ durante 210 minutos de reacción, estos datos experimentales pueden ser comparados con la concentración de H₂ en el equilibrio del sistema AEWGS los cuales se encuentran muy cercanos. La concentración de CO es cero durante todo el seguimiento de reacción confirmando que el catalizador Fe-Cr es activo tras 330 minutos de reacción en la mezcla cat/abs.

Al transcurrir 210 minutos la concentración de CO_2 e H_2 pasan a valores próximos al equilibrio de la reacción WGS, como resultado de la completa carbonatación de la dolomita. Resultados similares se obtuvieron con la mezcla cat/abs = 2/1, Figura 11. Sin embargo, el tiempo de saturación de CO_2 fue menor comparado con la mezcla cat/abs 1/1 y 1/2 debido a la cantidad menor de $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$.

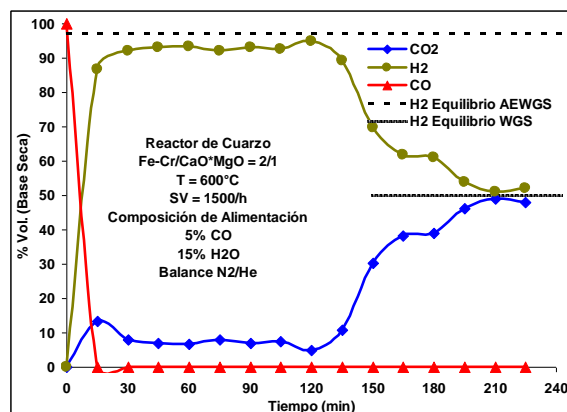


Figura 11. Resultado del reactor a 600°C con la mezcla Fe-Cr/CaO·MgO para la producción de hidrógeno cat/abs = 2/1

4.2.2 Mezcla Fe-Cr/ Na_2ZrO_3

Al utilizar la mezcla cat/abs = 1/1 Figura 11 (a), la concentración máxima de hidrógeno experimental es tan solo de 71% con respecto a la del equilibrio AEWGS durante 160 minutos de reacción, 29% de CO_2 y alrededor de 1% de CO sin reaccionar.

Los resultados en la concentración de H_2 generados en el reactor posiblemente se deban a la baja presión parcial de CO_2 limitando la cinética de reacción hacia este gas, lo que impide al material removerlo adecuadamente para alcanzar concentraciones de hidrógeno más altas. A pesar de la baja presión parcial de CO_2 el Na_2ZrO_3 logra carbonatarse ya que al comparar la concentración de H_2 experimental con la del equilibrio de la reacción de WGS esta es mayor. Al utilizar la relación en peso cat/abs = 1/2 se presenta una concentración de H_2 , CO_2 y CO sin reaccionar similar a la obtenida con la relación cat/abs = 1/1, los resultados se pueden ver en la Figura 11 (b). Lo cual sugiere que para este material la presión parcial de CO_2 que se genera bajo estas condiciones es el efecto más importante ya que no permite cinéticas rápidas de carbonatación que concedan una pureza tan alta comparada con la que se logra con la dolomita calcinada.

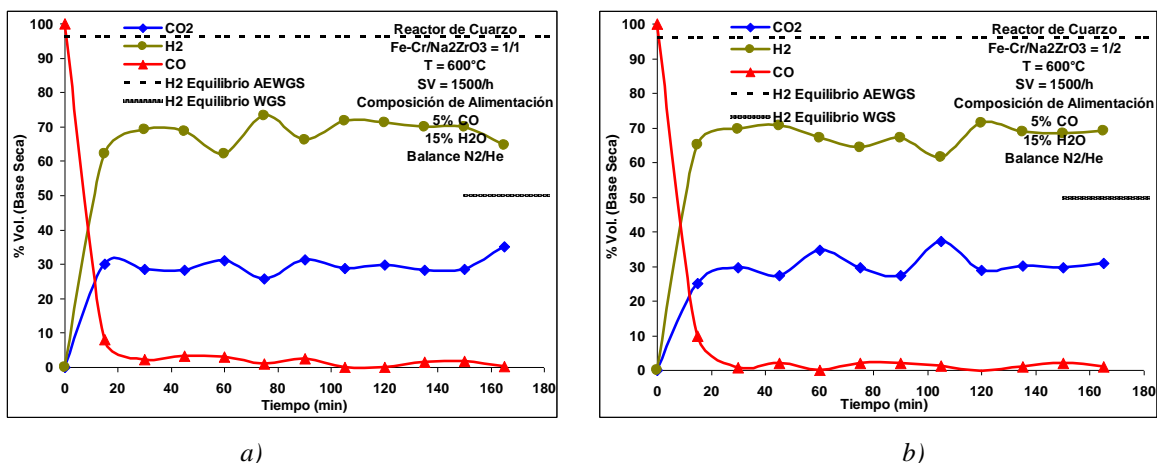


Figura 11. Resultado del reactor a 600°C con la mezcla Fe-Cr/Na₂ZrO₃ para la producción de hidrógeno
a) cat/abs = 1/1, b) cat/abs = 1/2

De igual forma los resultados con la mezcla cat/abs = 2/1, Figura 12. Sin embargo, indican concentraciones de CO₂, H₂ y CO muy parecidas comparadas con la mezcla cat/abs 1/1 y 1/2. Así como también un tiempo de saturación del Na₂ZrO₃ menor comparado con las mezclas anteriormente mencionadas.

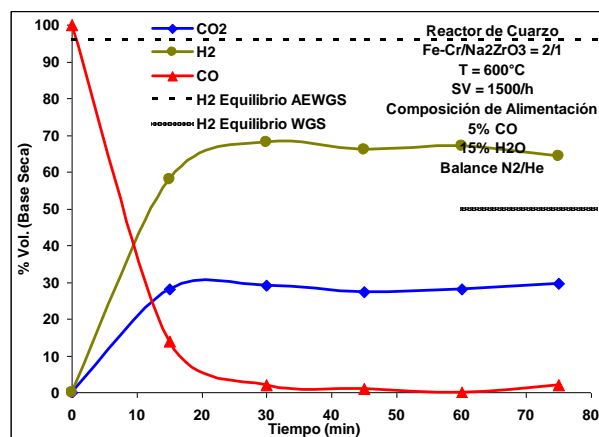
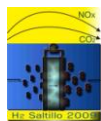


Figura 12. Resultado del reactor a 600°C con la mezcla Fe-Cr/Na₂ZrO₃ para la producción de hidrógeno
cat/abs = 2/1



5.- Conclusiones

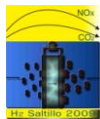
El catalizador sintetizado Fe-Cr generó conversiones de CO a CO₂ al 100%. Además mantuvo su área superficial después de ser expuestos a las condiciones de reacción WGS (12 m²/g). Las condiciones de operación del sistema AEWGS revelaron que la velocidad espacial $SV = 1500h^{-1}$, relación CO/H₂O = 1/3, una temperatura de 600°C y un flujo de alimentación al 5% de CO y presión atmosférica producen la concentración de H₂ máxima con 96% y una mínima de 4% CO₂ al utilizar CaO*MgO. Mientras que con Na₂ZrO₃ se obtiene una máxima de H₂ de 63%, una concentración de CO₂ mínima del 30% así como un 7% de CO sin reaccionar principalmente debido a efectos cinéticos. A las condiciones de reacción las mezclas Fe-Cr/CaO*MgO con relaciones 1/2 y 2/1 en peso, generaron durante 220 minutos un 95% de H₂ acompañado de un 5% de CO₂ libre de CO. Logrando mantener la conversión del CO y la remoción de CO₂ de equilibrio produciendo hidrógeno con una pureza superior al 95%.

6.- Agradecimientos

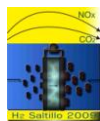
Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto SEP-CONACY No. 40356. También los autores agradecen al M.en C. Enrique Torres y a la Ing. Karla Campos por su apoyo en la caracterización por DRX y MEB respectivamente.

7.- Referencias

- ¹ Katia Gallucci, Stefano Stendardo, Pier Ugo Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, (2008), 3049 – 3055.
- ² D.P. Harrison, *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies* Vancouver, Canada (2004), 1101 – 1106.
- ³ Simms N.J., Oakey J.E., *Materials Issues for Coal-Fired Combined Cycle Power Plants*, British Coal Corporation, Coal Research Establishment, Stoke Orchard, Cheltenham, Glos, GL524RZ, U.K. (1991).
- ⁴ S. C. Reyes, J. H. Sinfelt, J. S. Feeley, *Ind. Eng. Chem.* 42, (2003), 1588 – 97.
- ⁵ Jand N, Brandani V, Foscolo PU, *Ind. Eng. Chem. Res* 45, (2006), 834 – 43.
- ⁶ Granite EJ, O'Brien T. *Fuel Process Technol.* 86, (2005), 1423 – 34.
- ⁷ Rostrup-Nielsen, J. R., *Catalytic Steam Reforming*. In: *Catalysis: Science and Technology*, J.R. Anderson and M. Boudart. New York: Springer Verlag, 5, (1984), 1-117.
- ⁸ Harrison, C. Han, G. Lee, *A Calcium Oxide Sorbent Process For Bulk Separation Of Carbon Dioxide*, Advanced Coal-Fired Power System 95 Review Meeting, Morgantown, Wes Virginia. (1995).
- ⁹ A. Lopez and D. Harrison, *Ind. Eng. Chem.* 40, (2001), 5102 – 5109.
- ¹⁰ Forsberg, *Chem. Eng. Prog.* 101, (2005) 20.
- ¹¹ Peter Heidebrecht, Christoph Hertel, and Kai Sundmacher, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 6 (2008), A19.
- ¹² V. Dupont, A.B. Ross, I. Hanley, M.V. Twigg, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, (2007), 67 – 79.
- ¹³ Alejandro Lopez Ortiz and Douglas P. Harrison, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, (2001), 5102 – 5109.
- ¹⁴ W. J. Comas; M. Laborde; N. Amadeo. *J. Power Sources*. 138, (2004), 61 – 67.



- ¹⁵ Liang-Shih Fan, Himanshu Gupta, Mahesh V. Iyer, Barteve Sakadjian., Semi Annual Technical Progress Report, Departament Of Chemical Engineering, Ohio State University, (2005).
- ¹⁶ Stevens 50 kW Absorption Enhanced Natural Gas Reformer, Chevron Texaco Tech. Ventures, (2005).
- ¹⁷ Z. Wang; J. Zhou; Q. Wang; J. Fan; K. Cen. *Int. J. Hydrogen Energy*, (2005).
- ¹⁸ M. Kato; S. Yoshikawa; K. Nakawaga *J. Mater Sci. Lett.* 21 (2002), 485 – 87.
- ¹⁹ D. Lardizábal, V. Collins, A. López, NL/a/2006/000017, Aplicación de Patente Mexicana (2006).
- ²⁰ Miguel A. Escobedo Bretado, Manuel D. Delgado Vigil, Jesús Salinas Gutiérrez, Alejandro López Ortiz, Virginia Collins-Martínez, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2009), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.025.
- ²¹ Miguel A. Escobedo Bretado, Manuel D. Delgado Vigil, Jesús Salinas Gutiérrez, Alejandro López Ortiz, Virginia Collins-Martínez, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, (2009) en impresión.
- ²² A. Roine, Outokumpu *HSC Chemistry, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*, (2002), Version 5.1.
- ²³ Mahesh V. Iyer, Himanshu Gupta, Barteve B. Sakadjian, and Liang-Shih Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, (2004), 3939 – 3947.
- ²⁴ A. López; N. Pérez; A. Reyes; D. Lardizábal; *Sep. Sci. Technol.* 39 (15) (2004), 35 – 63.
- ²⁵ Yun Lei, Noel W. Cant, David L. Trimm, *J. Catal.*, 239, (2006) 227 – 236.



EFFECTO DEL WO_x SOBRE CATALIZADORES DE Co, Ni/HIDROTALCITA PARA OBTENER HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOETANOL

M.A. Ortiz¹, J. L. Contreras¹, G.A. Fuentes², R.Luna¹, J.Salmones³, B.Zeifert³, A. Vázquez⁴

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

²Depto. de IPH, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., México

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

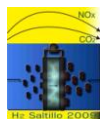
⁴Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central 152, México, D. F. México.

Tel: 53189065 ext 116 , fax 53947378, mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudia el efecto de los óxidos de tungsteno en la síntesis, caracterización y reacción de catalizadores de Co, Ni intercambiados en hidrotalcita, para la producción de H₂ a partir de etanol. Los catalizadores se caracterizaron por área BET, difracción de rayos X, espectroscopias: Raman, Infrarrojo y UV-vis. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un equipo de microrreacción usando una relación agua/etanol de 4 a 450°C se estudio el efecto del contenido de W desde 0.5 hasta 3%. La difracción de rayos X para las series de Co y Ni mostro una disminución continua de la cristalinidad conforme aumentó el contenido de W. Se encontró una morfología de poros en forma de placas paralelas y un área entre 150-250 m²/g, con una distribución mesoporosa (bimodal). Por infrarrojo se encontraron vibraciones de OH, H₂O, Al-OH, Mg-OH y CO₃²⁻, también un pico de baja intensidad relacionado a las vibraciones de tipo W=O. Por Raman se encontraron enlaces del tipo W-O-W. Por UV-vis se encontró una banda en la región ultravioleta, que en el caso de la serie de cobalto, disminuye conforme aumenta el contenido de W. El caso contrario ocurrió para la serie de Ni. Se observo que el W promueve la conversión en la serie de Co hasta un 80% mientras que no la promueve en el caso del Ni. Se demostró que el W promueve la estabilidad catalítica (después de 430 min), la serie de Co mostró una conversión de 80% y la de Ni llego al 90%, Ningún catalizador se desactivo antes de 350 min.

Palabras clave: Hidrógeno, Pt, WO_x, Hidrotalcita, Etanol



1.- Introducción

Para la obtención de hidrógeno, nuevas investigaciones se han enfocado a tener un ciclo global de producción de energía limpia y sostenible, en este contexto el etanol (obtenido de la biomasa) cumple los requisitos, ya que es fácil de producir y es también seguro de manejar y almacenar ^{3 y 4}.

En este trabajo se le da un nuevo enfoque al uso del etanol ya que solo se ha producido para abastecer la demanda industrial, sin embargo, podemos usar este compuesto para obtener el hidrogeno que es económicamente más viable. Un análisis energético sencillo de la energía mínima necesaria para obtener el hidrógeno, nos ha demostrado que un total de la energía total producida solo se necesitara un 30 % de esta, para poder sustentar la producción de hidrógeno por reformado de etanol ⁵. En cuanto a factores ambientales demuestra que las emisiones de CO y CO₂ son mínimas, ya que se favorece la producción de hidrogeno.

Las hidrotalcitas entre sus propiedades importantes, tienen una gran área, una basicidad de tipo Brønsted y Lewis, además efecto memoria ^{6, 7 y 8}. En cuanto al uso de tungsteno en catalizadores, muestran una gran estabilidad térmica y mecánica por el alto punto de fusión y dureza que tiene ⁹. El uso de materiales como el cobalto y níquel en catalizadores, muestran que tienen una gran selectividad por el hidrógeno, ya que son causantes de la ruptura de C-H y C-C ^{10, 11 y 12}.

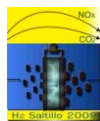
2.- Desarrollo Experimental

2.1.- Síntesis de los catalizadores

Los materiales fueron sintetizados por el método de coprecipitación, el cual consiste en la adición por goteo de dos mezclas de sales, una con sales de nitrato de magnesio y aluminio [Químicos Monterrey] en una relación molar de Mg/Al de 2, la otra solución contiene los agentes precipitantes de Na₂CO₃ y NaOH [Baker]. Las dos soluciones fueron adicionadas por goteo, controlando el pH entre 9-10, a una temperatura de 65-70°C con una agitación constante, donde se fue adicionado las sales de cobalto y níquel [Aldrich] en una relación de 1% en peso. Una vez secado a 120°C, 24 horas y calcinado a 450°C por 5 horas, se realizó la impregnación del tungsteno de una solución de metatungstato de amonio [Aldrich] para cada una de las series de cobalto y níquel en una relación de 0, 0.5, 1, 2, 3% en peso de W.

2.2.- Caracterización de los materiales

La adsorción y desorción de N₂ se realizó en un equipo Micromeritics 2000, La difracción de rayos X se realizó en un equipo Phillips X' Pert Instrument. La espectroscopia Raman se llevo a cabo empleando un espectrómetro Thermo Nicolet modelo Almega equipado con un detector CCD y usando un laser de



excitación de 532 nm. La espectroscopia UV-vis se efectuó en un equipo Cary Varian 1G con un accesorio para el análisis de reflectancia difusa. Los análisis por infrarrojo se efectuaron en un equipo Perkin-Elmer Spectrum-RX

2.3.- Evaluación catalítica

Los catalizadores, se evaluaron en un sistema que consistió de dos saturadores con agua y etanol líquidos y conectados en serie y controlados térmicamente. Se ajustaron las temperaturas para mantener una relación molar de 4 moles de agua por mol de etanol, arrastrados por una corriente de nitrógeno hacia un microreactor de lecho fijo con 1 gr de muestra, que se encuentra conectado a un cromatografo de gases (Varian CP-3380) con una columna VF-1ms y otro con detector TCD (Gow-Mac serie 550) con una columna de sílica gel grado 12 (60/80).

3.- Resultados y Discusión

3.1.- Caracterización de los materiales

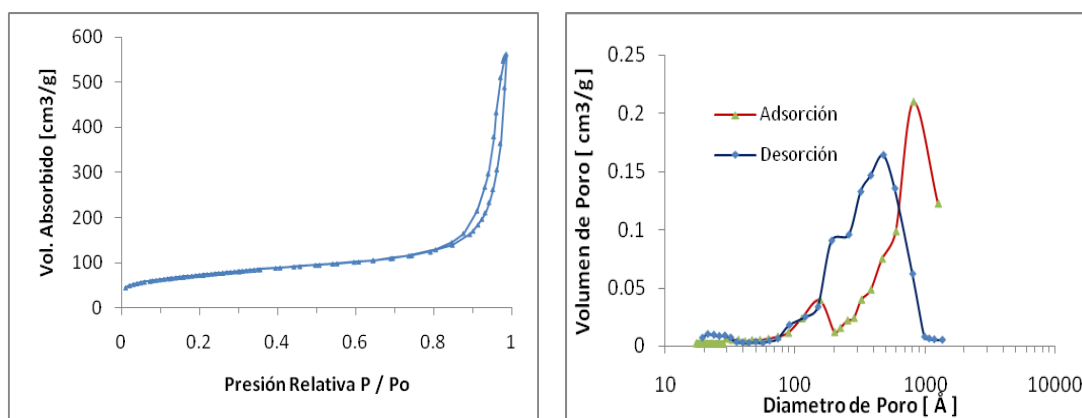
Se encontró una isoterma de tipo IV y una histéresis de tipo H3 en todos los catalizadores lo que indica que existe un material con una estructura de placas paralelas, característicos de los materiales tipo hidrotalcitas. El contenido de tungsteno nominal de los catalizadores de Co y Ni se muestran en las Tabla 1 y 2 así como el área BET obtenida por fisisorción de N_2 . Esta área disminuye con el incremento de tungsteno. Las isotermas presentaron una adsorción a presiones relativamente bajas, las cuales muestran la presencia de una gran cantidad de microporos (Figura 1) en la superficie y una mayor cantidad de mesoporos ⁶.

Tabla 1. Contenido nominal de W y área BET de la serie de catalizadores de Co-WO_x/Hidrotalcita.

Catalizador	W (% wt)	Área BET (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
HTC	0	258	0.86	134
HTC05W	0.5	202	0.68	134
HTC1W	1	173	0.47	109
HTC2W	2	187	0.53	114
HTC3W	3	161	0.69	172

Tabla 2. Contenido nominal de W y área BET de la serie de catalizadores de Ni-WO_x/Hidrotalcita

Catalizador	W (% wt)	Área BET (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
HTN	0	226	1.02	181
HTN05W	0.5	197	0.80	163
HTN1W	1	223	1.00	179
HTN2W	2	195	0.71	146
HTN3W	3	159	0.66	166


Figura 1. Fisisorción y distribución de poros para la estructura hidrotalcita que se repite en las muestras.

Los análisis de difracción de rayos-X se muestran en la Figura 2, se encontraron los picos característicos de la estructura tipo hidrotalcita, para las dos series muestra que conforme aumenta el contenido de tungsteno en el material la cristalinidad va disminuyendo, debido a que este metal y sus óxidos se están enlazando con las estructuras responsables de la forma cristalina ^{6, 10 y 13}.

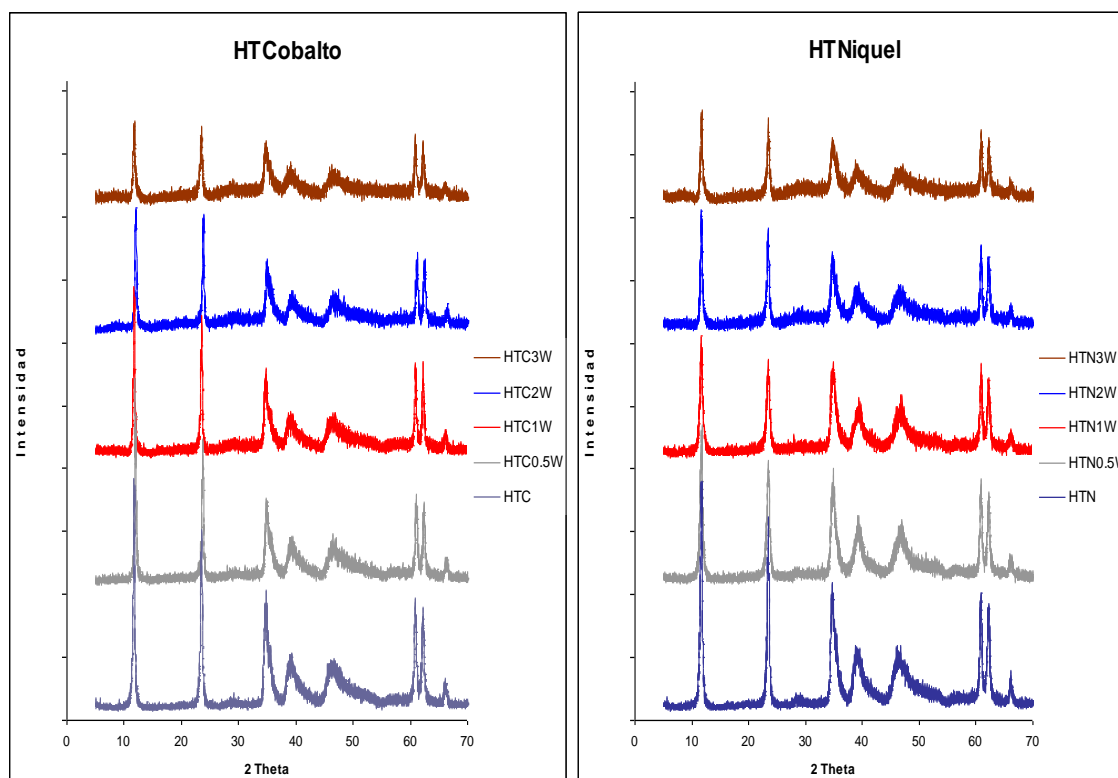


Figura 2. Difracción de rayos W de las series de catalizadores de cobalto y níquel/Hidrotalcita.

La espectroscopia infrarrojo y Raman, en este trabajo se utilizaron para mostrar las vibraciones de los grupos funcionales en el material y para mostrar la presencia de tungsteno en el catalizador. En la figura 3 se muestra el espectro infrarrojo de los materiales con tungsteno el cual muestra una banda en 1029 cm^{-1} , que se reporta como una vibración de $\text{W}=\text{O}$ ^{1, 6, 13 y 14}. La vibración de estiramiento adscrito a los grupos hidroxilos coordinados con magnesio y aluminio se encuentra en el pico de 3410 cm^{-1} , mientras que la vibración del mismo grupo cuando este se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno se convierte en una banda ancha en el intervalo de $3650\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷.

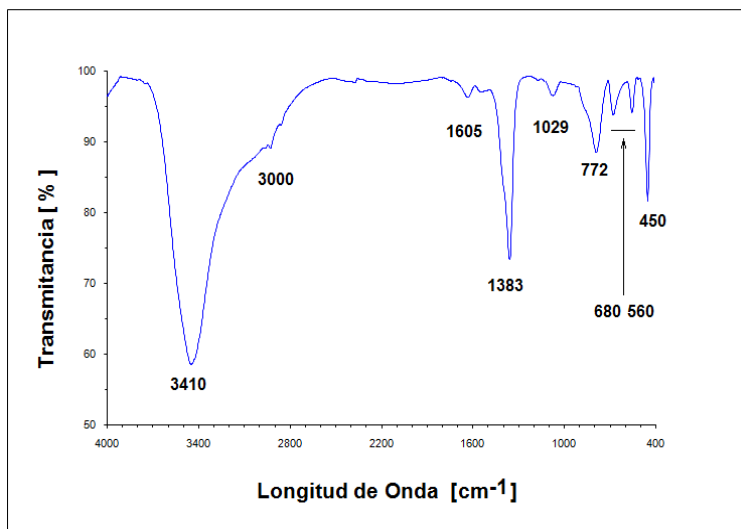


Figura 3. Espectro infrarrojo de una muestra típica de HTW

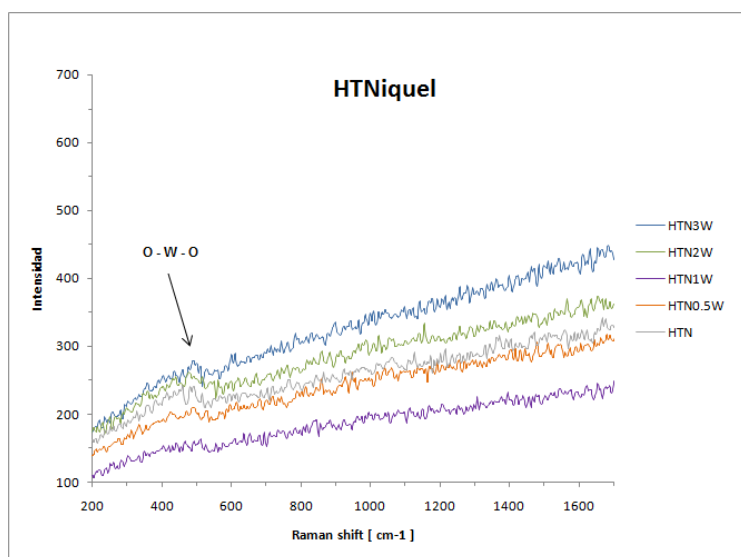


Figura 4. Espectro Raman de la serie de catalizadores de Niquel(WOx/Hidrotalcita

La espectroscopia Raman solo muestra una vibración (490 cm^{-1}) de tres vibraciones con respecto al W debido a una especie del tipo O-W-O, el tungsteno está en estado oxidado en estado +6.

Por espectroscopia UV-vis para la serie de cobalto (Figura 5a) se presenta una banda angosta, en la posición de 274 nm, la cual disminuye conforme aumenta el contenido de W que esta relacionada a bandas de transferencia de carga del grupo W=O (catalizador HTC3W). También se muestra una banda más estrecha en la posición de 690 nm que mantiene su intensidad y que es debida a transiciones d-d.

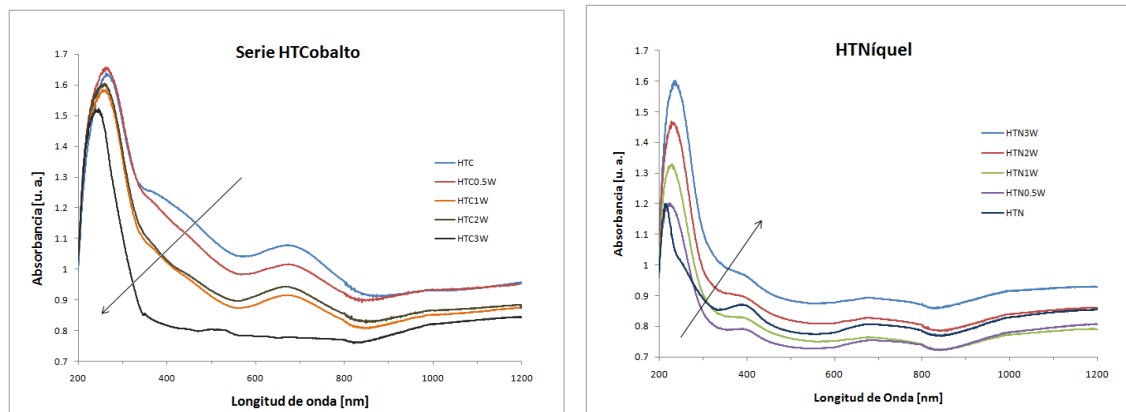


Figura 5a. Espectros UV-Vis de las series de cobalto. **Figura 5b.** Espectros UV-vis de la serie de níquel

En las serie de níquel se muestra una banda angosta (Figura 5b) para todas las muestras, el máximo, se encuentra en la posición de 245 nm, que va aumentando su intensidad conforme va aumentando el contenido de tungsteno, contrario a lo que ocurre en la serie de cobalto, pero de acuerdo con muestras de WO_x soportadas en Al₂O₃. También se observan otras dos bandas de menor intensidad con un máxima de 408 y 706 nm, que disminuyen conforme aumenta el contenido de tungsteno. Posiblemente estas bandas estén relacionadas con alguna interacción entre los óxidos de tungsteno y los óxidos de níquel.

3.2.-Evaluación catalítica

La actividad catalítica para las muestras con cobalto aumentó conforme se adicionó los óxidos de tungsteno, (Figura 6) mientras que sucedió lo contrario con las muestras de níquel. Es evidente que la acción del Ni como metal hidrogenolizante que rompe enlaces C-C es inhibida por los óxidos de tungsteno. En el caso del Cobalto el tipo de enlace con los óxidos de tungsteno no se da tan fuerte como con el caso de los óxidos de níquel, es decir que el cobalto es capaz de catalizar la reacción de reformado de etanol.

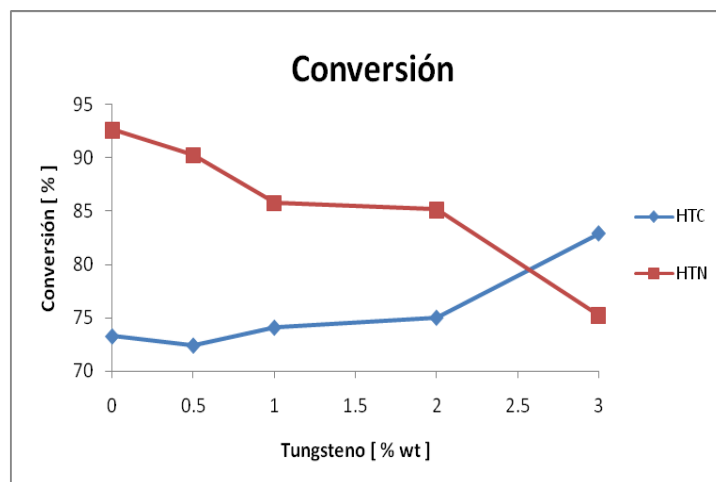


Figura 6. Conversión para cada una de las series de cobalto y platino.

En la figura 7 se muestra la distribución de productos resultantes y se observa una gran selectividad para el hidrógeno, además de la presencia de otros compuestos como el etileno, el acetileno, debido a la deshidrogenación del etanol, además del metano y dióxido de carbono. El catalizador de 1 % de W fue el más selectivo al hidrógeno.

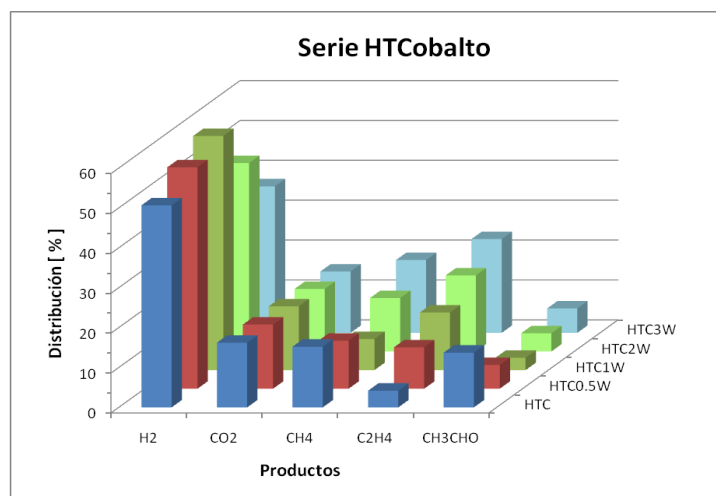


Figura 7. Selectividades de productos de reacción para la serie de cobalto-WO_x/Hidrotalcita a 450°C

En la figura 8 se muestra también una gran selectividad para el hidrógeno, además de la presencia de otros compuestos como el etileno, el acetileno, el metano y dióxido de carbono se observa una gran selectividad a hidrógeno del catalizador de 1% de W.

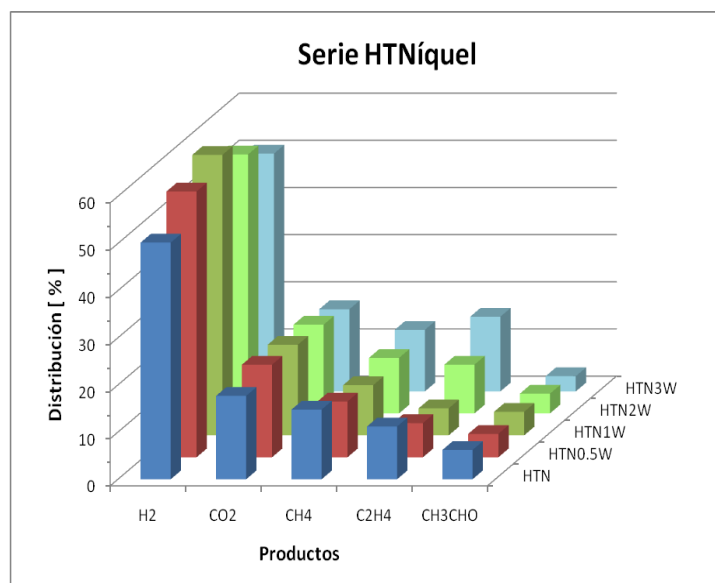


Figura 8. Selectividades de productos de reacción para la serie de Níquel -WOx/Hidrotalcita a 450°C

Los resultados de desactivación catalítica mostraron que en el caso del cobalto sin tungsteno se desactivó después de 230 min, todos los otros catalizadores con W fueron estables (Figura 9). Es evidente que el W está actuando tanto estructuralmente como en la exposición de sitios metálicos de Co responsables de las reacciones de rompimiento de C-C. El mejor catalizador fue el de 1 %W. (HTC1W).

En el caso de la serie de catalizadores de níquel (Figura 10) se observa una gran estabilidad en función del tiempo. Casi podría parecer que no requiere de la presencia del W para mantener su actividad después de 7 h. Es decir en este caso el W no promueve la actividad. De hecho el mejor catalizador de esta serie es el que no tiene W (HTN).

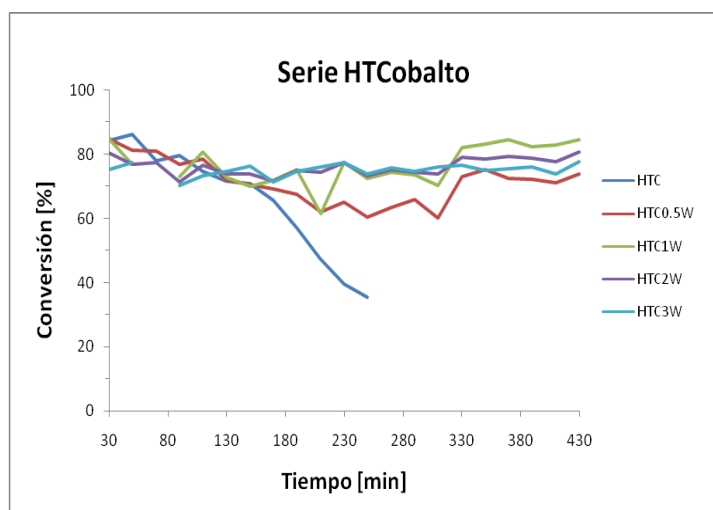


Figura 9. Desactivación de la serie de Co- WOx/Hidrotalcita a 450°C

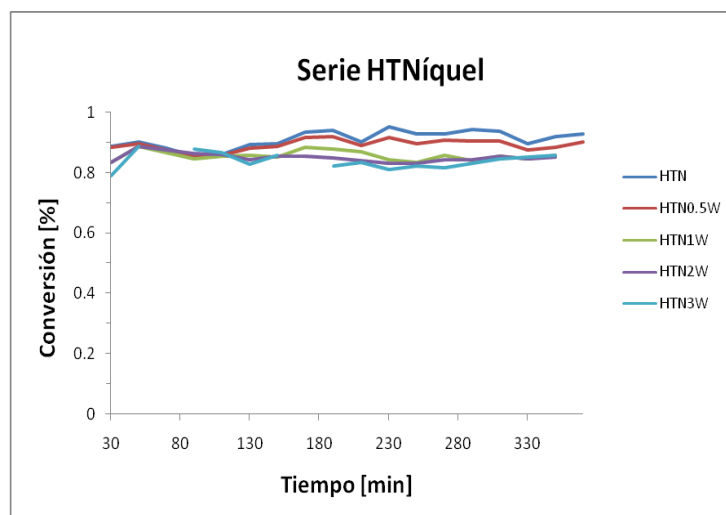
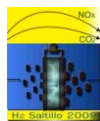


Figura 10. Desactivación de la serie de Ni- WOx/Hidrotalcita a 450°C

4.- Conclusiones

El efecto de la adición de óxidos de tungsteno a la serie de catalizadores con cobalto mostro que la cristalinidad disminuía así mismo el área decaee. Por espectroscopias infrarrojo y Raman se observo la presencia de grupos O-W-O y vibraciones de estiramiento debidos a los grupos hidroxilos coordinados con



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

magnesio y aluminio. Por espectroscopia ultravioleta, se observó una banda de transferencia de carga y otra tipo d-d relacionadas al grupo W=O. En la serie de níquel el efecto del tungsteno disminuyó el área de la misma manera que en la serie de cobalto. La cristalinidad también disminuyó al aumentar el tungsteno y por espectroscopia ultravioleta se observó que la banda de transferencia de carga aumenta con la carga de tungsteno.

La evaluación catalítica mostró que se obtienen conversiones por arriba del 75%, para la serie de cobalto la adición de tungsteno promueve la conversión, caso contrario en el níquel el tungsteno no lo promueve. En la distribución de productos los catalizadores mostraron una gran selectividad por el hidrógeno y una baja producción de otros productos no deseados como el etileno, acetaldehído y el CO.

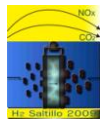
Todos los catalizadores mostraron una gran estabilidad catalítica por más de 430 minutos y en el caso del cobalto el tungsteno lo promueve pero en el caso del níquel no lo promueve.

5.- Agradecimientos

Se agradece tanto a la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco e Iztapalapa y al Instituto Mexicano del Petróleo por el soporte económico

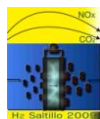
6.- Referencias

- ¹ Mestres Rosa Sensar, *Perspectiva Ambiental 27: Hidrógeno solar*. 2003, Lali Roca y C. González Bello.
- ² A. González García-Conde, *Hacia la economía del Hidrógeno* 2004.
- ³ Ahmed Aboudheor, Abayomi Akande, Raphael Idem, Idem Dalai, *J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 752.
- ⁴ Umot S. Ozkan Advisor y Kurt Koelling, *Fuel Cell Grade Hydrogen Production from the Steam Reforming of Bio-Ethanol Over Co-based catalysts: An Investigation of Reaction Networks and Active Sites*. Tesis, The Ohio State University. 2005. Tesis de Doctorado, The Ohio State University.
- ⁵ G.A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, *J. Sciences* 303 (2004) 993.
- ⁶ María de los Ángeles Ocaña Zarceño, *Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicaciones en Catálisis Básica*. 2005, Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid.
- ⁷ Hugo Liandro Reza Garibay, *Síntesis y caracterización fisicoquímica de catalizadores sólidos básicos tipo hidrotalcita de cobalto y níquel*. 2003, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.
- ⁸ Esteban López-Salinas y Francisco Pedraza Archila, *Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de SOx*. 2000.
- ⁹ José L. Contreras y Gustavo A. Fuentes, *Stabilization of Supported Platinum/Gama-Alumina Catalysts by Addition of Tungsten*, (2008)doi:10.1016/j.jallcom.2008.08. 144 (article in press).



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ¹⁰ J. L. Contreras, J. Salmones, L.A. García y A. Ponce, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Co-hydrotalcites basic sites*. 2007. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.
- ¹¹ N. Laosiripojana y S. Assabumrungrat, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 29-39.
- ¹² A. Kaddouri y C. Mazzochia, *Catalysis Communications* 5 (2004) 339-345.
- ¹³ Ubaldo Gil Cruz, *Estudio textural de hidrotalcitas prístinas e impregnadas con niobio y su evaluación catalítica para la reacción de des hidrogenación de n-propano*. 2005, Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- ¹⁴ K. Takehira y T. Shishido, *J Catalysis Surveys from Asia* 11 (2007) 9016.
- ¹⁵ Adriana P. y José Luis C., *Evaluación catalítica de hidrotalcitas para obtener hidrógeno por reformación de etanol*, 2007, tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.
- ¹⁶ E. Iglesia, *Structure and catalytic function of oxide nanostructures*, 2004 University of California at Berkeley. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2004, Mérida Yucatán, México.
- ¹⁷ Martha L. Hernández, Ascensión Montoya y Isaias H. Perez, *Aplicación de catálisis combinatoria al estudio de materiales nanoestructurados de Mn-WOx-ZrO2 para la isomerización de n-alcanos.*, 2006 Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.



HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOETANOL SOBRE CATALIZADORES DE Pt/HIDROTALCITA ESTABILIZADOS CON WO_x

M.A. Ortiz¹, J. L. Contreras¹, G.A. Fuentes², R.Luna¹, J.Salmones³, B. Zeifert.³ y A. Vázquez⁴

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

²Depto. de IPH, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., México

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

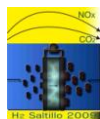
⁴Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, D.F., México.

Tel: 53189065 ext. 116, Fax 53947378, e-mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

Para la producción de H₂ se estudió la síntesis, caracterización y reacción de catalizadores de Pt intercambiados con hidrotalcita, a partir de bioetanol. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por: área BET, difracción de rayos X, espectroscopias: Raman, Infrarrojo y UV-vis. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo usando una relación agua/etanol de 4 a 450°C, se estudio el efecto del contenido de W desde 0.5 hasta 3% en peso. Conforme aumentó el contenido de W se encontró por difracción de rayos X un aumento de la cristalinidad de la hidrotalcita. Poros en forma de placas paralelas y una distribución mesoporosa (bimodal) con áreas entre 151-257 m²/g fueron encontradas por adsorción de N₂. Vibraciones de OH, H₂O, Al-OH, Mg-OH, W-O y CO₃²⁻ y enlaces superficiales del tipo W-O-W⁻. Fueron observados por espectroscopía infrarrojo y Raman. Se encontraron grupos de óxidos de tungsteno por espectroscopia UV-vis. El catalizador con mayor selectividad y estabilidad se encuentra entre 0.5 y 1% de W, y con una estabilidad alta después de 7 h de reacción. En esta serie de Pt, la reacción que más consume etanol es aquella que produce CH₄ y CO₂. La conversión total aumentó en función del contenido de W entre 0.5 a 3%. El W estabilizó al catalizador de Pt/Hidrotalcita siendo 0.5%W la concentración óptima. Para este catalizador de Pt, se encontró la menor cantidad de producción del C₂H₄ y no se encontró CO.

Palabras clave: Hidrógeno, catalizador, óxido de tungsteno, platino, Hidrotalcita, Bioetanol



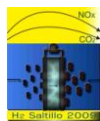
1.-Introducción

Para la producción de hidrógeno y su uso potencial en celdas de combustible se ha propuesto que el etanol puede ser usado como material de partida por medio del reformado catalítico con vapor de agua. El etanol tiene las ventajas sobre los hidrocarburos fósiles de que es una fuente renovable y natural, es menos tóxico y puede ser fácilmente almacenado, puede obtenerse en grandes cantidades a partir de la biomasa en comparación con el metanol o la gasolina. La reacción del etanol con el vapor de agua es fuertemente endotérmica donde solo produce H_2 y CO_2 en las mejores condiciones. Sin embargo otros productos indeseables como CO y CH_4 se forman durante la reacción^[1]. Otras reacciones ocurren tales como la deshidrogenación de etanol a CH_3CHO , deshidratación a $CH_2=CH_2$, descomposición a CO y CH_4 o también CO_2 , CH_4 e H_2 . El CH_3CHO y el $CH_2=CH_2$ son productos intermediarios que pueden ser formados durante la reacción a temperaturas relativamente bajas ante la formación de H_2 y CO_2 y finalmente la formación de carbón en la superficie del catalizador.

Para esta reacción algunos autores han demostrado que un aumento en la temperatura conduce a un aumento en la concentración de H_2 y CO y una disminución del CH_4 en el equilibrio^{2, 3, 4}. Estos autores examinaron el equilibrio termodinámico de este sistema y sugirieron operar a temperaturas mas altas que 650K, presión atmosférica y una relación molar de etanol/vapor de agua de 10 en la alimentación para maximizar la producción de H_2 , minimizando la formación de CO y CH_4 y evitando el depósito de carbón sobre el catalizador. Otros autores han llevado a cabo también análisis termodinámico del sistema y demostraron que un incremento en la presión total conduce a una disminución de H_2 y de CO mientras que la composición del CH_4 en el equilibrio aumenta. Sin embargo el sistema de producción de H_2 y su purificación ha sido operado a baja presión cuando el nivel de CO es reducido y el gas H_2 es rico usando una membrana metálica de Pd ¹.

Algunos autores llevaron a cabo un análisis termodinámico del sistema etanol-agua como es aplicado a una celda combustible y sugirieron que a una alta relación agua-etanol en la alimentación, se reduce el rendimiento de productos indeseables tales como CO , CH_4 y carbón ⁵. Los procesos catalíticos han sido estudiados desarrollando catalizadores donde diferentes metales tales como: Rh , Pt , Ni , Co , Zn , Fe , Cu , Au , Pd y Ru han sido estudiados con diversos soportes de óxidos metálicos tales como Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , ZnO , SiO_2 , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 entre otros y algunos promotores alcalinos como K , Na y Li ;^{6,7,8,9,10,11,12 y13}.

A partir de muchas investigaciones se puede deducir que la actividad y la distribución de productos dependen del tipo y concentración de metal usado, del soporte y del método de preparación. El interés más grande es



encontrar catalizadores que inhiban la formación de carbón y especialmente el CO que es dañino para las celdas de combustible¹⁴.

Las hidrotalcitas constituyen una clase de material de amplio uso en catálisis debido a que contienen una alta área específica y porque tienen la posibilidad de modificar sus características superficiales y en consecuencia sus propiedades catalíticas, también estos soportes no son comúnmente usados para la producción de H₂ y tienen sitios básicos que son importantes para prevenir la formación de CH₂=CH₂. En este trabajo nosotros combinamos por primera vez, las propiedades catalíticas del Pt estabilizando el catalizador con óxidos de tungsteno (WOx) para estabilizar térmicamente el catalizador usando como soporte una hidrotalcita^{15y16}.

2.- Condiciones Experimentales

Los catalizadores fueron hechos por coprecipitación usando dos mezclas de sales en una solución con agitación. Una solución consistió en nitrato de magnesio y aluminio en una relación molar de 2 mientras que en otra solución se preparó hidróxido y carbonato de sodio. Las soluciones se adicionaron simultáneamente en agua desionizada por medio de goteo (50-60 gotas por minuto) a 60°C con agitación constante y pH entre 9-10. Durante la coprecipitación se adiciona a la solución ácido hexacloroplatinico para obtener el 0.35% Pt en peso del material, así mismo se adicionó metatungstato de amonio en concentraciones de 0, 0.5, 1, 2, 3% peso. Una vez terminada la adición, se dejó a temperatura y agitación constante durante 24 h, se lavó 3 veces con agua desionizada, se secó a 120°C por 24 horas, y se calcinó a 450°C por 5 horas. El material sólido se caracterizó por difracción de Rayos X (Phillips X' Pert Instrument), fisisorción de N₂ (Micromeritics 2000), espectroscopia infrarroja (Perkin Elmer Spectrum-RX), Raman (Thermo Nicolet Mod. Almega) y UV-Vis (Varian (Cary 5E)). La evaluación catalítica se realizó en un microrreactor de lecho fijo de acero inoxidable donde se colocaron 500 mg de catalizador. La alimentación de etanol y vapor de agua se llevó a cabo haciendo pasar nitrógeno por dos saturadores conteniendo los dos reactivos en forma líquida. La relación molar vapor de agua-etanol fue de 4. Las tuberías de ambos saturadores fueron calentadas hasta 92°C para evitar la condensación de agua. Los productos de reacción fueron analizados por dos cromatografos, uno de conductividad térmica (Gow-Mac serie 550) con una columna de sílica gel grado 12 (60/80) que permitió la separación de H₂, CO, CH₄ y CO₂. El otro fue un cromatógrafo de ionización de flama (Varian CP-3380) con una columna VF-1ms que permitió separar alcoholes, acetonas, acetaldehído y formaldehído.

3.- Resultados y Discusión

3.1.- Caracterización de los materiales

El contenido de tungsteno nominal de los catalizadores se muestra en la Tabla I así como el área BET obtenida por fisisorción de N_2 . Se encontraron isothermas asociadas a un tipo IV (Figura 1) y su ciclo de histéresis corresponde a un tipo H3, propio de una estructura de placas paralelas, típico de las hidrotalcitas. El catalizador sin platino (HT0.5W) muestra una isoterma de tipo V con una histéresis de tipo H_2 , conforme aumenta el contenido de tungsteno la isoterma va adquiriendo la morfología del tipo IV característica de las hidrotalcitas. Cuando aumenta el contenido de tungsteno la histéresis se va cerrando y en las muestras HTP2W y HTP3W se resalta más el cierre de la histéresis debido a la morfología que podría estar relacionada a la presencia del tungsteno donde están disminuyendo las distancias entre las laminas.

Tabla I. Área y diámetro de poro de los catalizadores de Pt (0.35%Pt) con WOX-Hidrotalcita

Catalizador	W (% peso)	Área BET (m^2/g)	Volumen Poro (cm^3/g)	Diámetro de Poro (\AA)
HT05W	0.5	257	1.1	175
HTP05W	0.5	227	1.0	187
HTP1W	1	242	1.1	187
HTP2W	2	229	0.7	122
HTP3W	3	151	0.7	191

Por difracción de rayos X, se encontraron picos característicos de la estructura laminar (Figura 2) los cuales son: la presencia de picos intensos para valores de 2θ menores a (003), (006), (110) y (113) y para ángulos mayores fueron picos menos intensos y generalmente asimétricos en (012), (015) y (018)¹⁷.

Conforme aumenta el contenido de tungsteno mejora la cristalinidad de la estructura de la hidrotalcita. La presencia del Pt no modificó los patrones de difracción de las muestras ya que la muestra sin Pt (HT0.5W) es igual a la que contiene (HTP0.5W).

Parece ser que los iones de platino no afectan la estructura por el bajo contenido y pueden estar incorporados a la estructura laminar. En el caso del tungsteno, éste podría estar sustituyendo a los iones de Mg^{2+} , debido a que la intensidad del pico en el plano 003, aumenta conforme va aumentando su concentración y también de esta forma la cristalinidad del catalizador.

Por espectroscopia infrarrojo se encontró en la muestra HTP0.5W el espectro característico de una hidrotalcita (Figura 3). La vibración de estiramiento adscrito a los grupos hidroxilos coordinados con magnesio y aluminio se encuentra en el pico de 3410 cm^{-1} , mientras que la vibración del mismo grupo cuando este se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno se convierte en una banda ancha en el

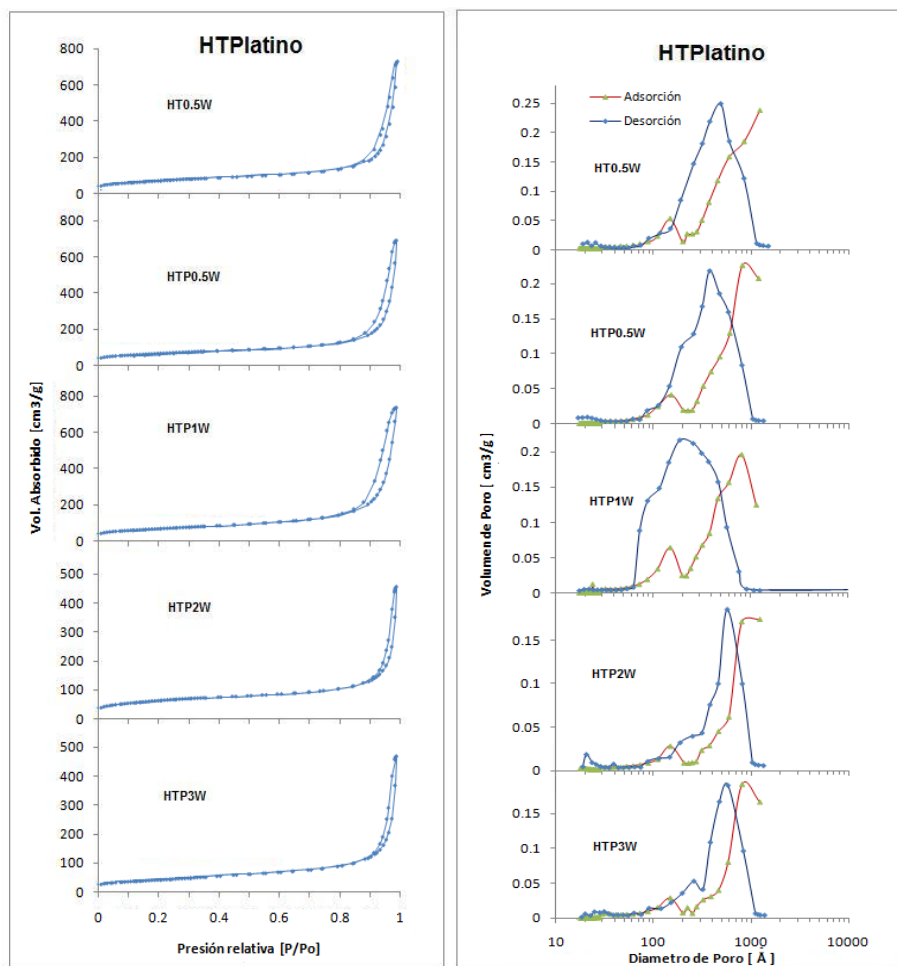


Figura 1. *Isotermas de adsorción con N_2 y distribución de poros de la serie de platino.*

intervalo de $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷. La identificación de los grupos característicos de la hidrotalcita se realizó mediante el análisis de las bandas en la región $3750\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, debida a las vibraciones $\text{OH}\cdots\text{OH}_2$ y $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$.

También se muestra una banda en la posición de 1029 cm^{-1} , que se debe a vibraciones de enlaces de tungsteno del tipo $\text{W}=\text{O}$ con lo cual podemos confirmar que también existe tungsteno en la superficie del catalizador ¹⁸.

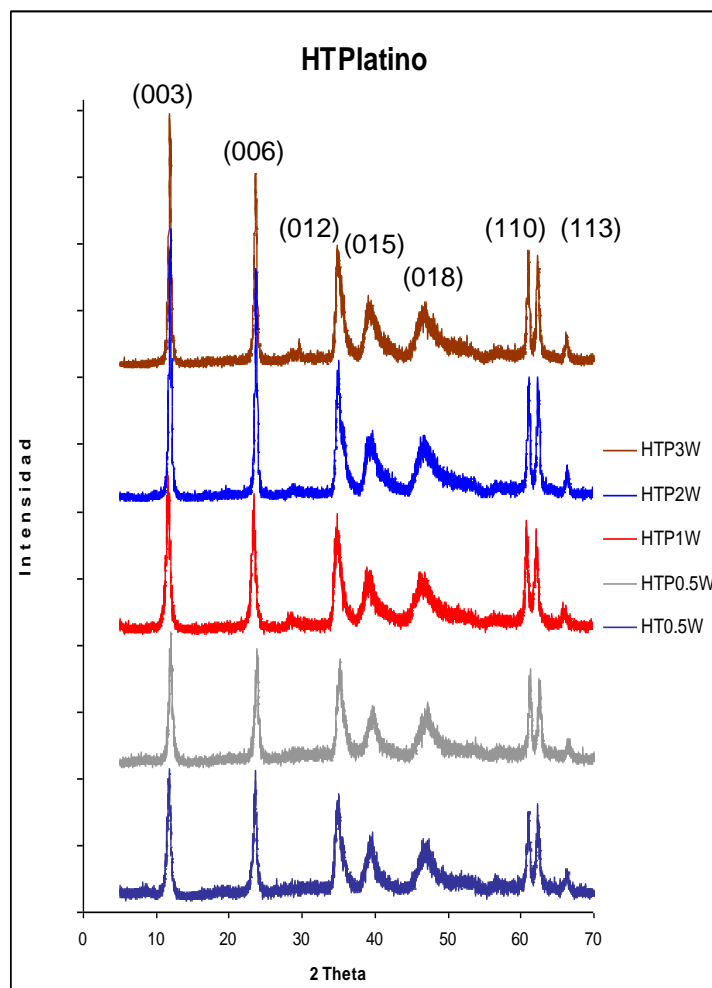


Figura 2. Difractograma de rayos X de la serie de catalizadores de platino y WO_x -Hidrotalcita

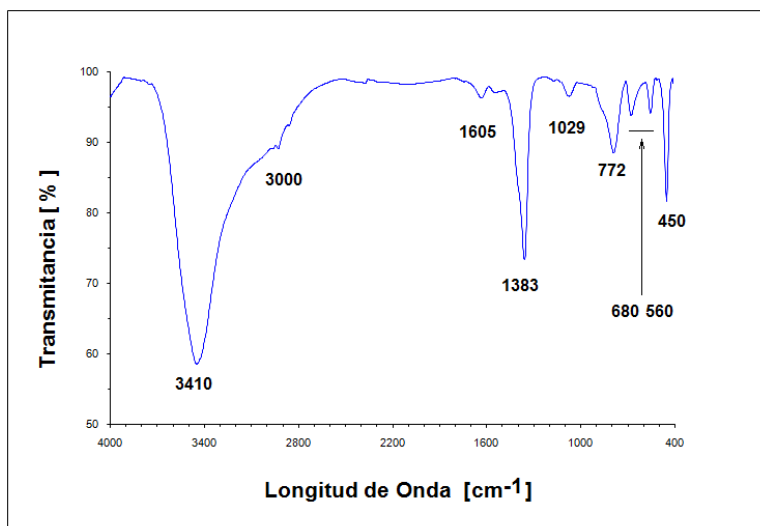


Figura 3. Espectro de absorción de infrarrojo de una hidrotalcita, de la muestra HTP0.5W.

Por espectroscopía Raman se encontró una banda en la posición de 490 cm^{-1} , que esta asociada a la formación de enlaces de tipo O-W-O con el soporte ¹⁹. Realizando una comparación con la difracción de rayos X, se muestra que la adición de tungsteno mejora la cristalinidad del soporte, aunque el aumento en los catalizadores no se ve reflejado en la banda cercana a 950 y 1050 cm^{-1} asignada a estructuras octaédricas de WOx en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{19y20}.

Utilizando la espectroscopia UV-vis, se ha deducido la existencia de grupos WOx enlazados por la presencia de la banda en 230 nm , atribuida a una banda de transferencia de carga (LMCT) de un ligando simple del tipo W=O (el W^{6+} es un catión d^0) por espectroscopia UV-Vis (Figura 5) el cual generalmente aumenta cuando la concentración de tungsteno aumenta en catalizadores soportados en Al_2O_3 y que ha sido también atribuido a una coordinación tetrahédrica ^{21, 22 y 23}.

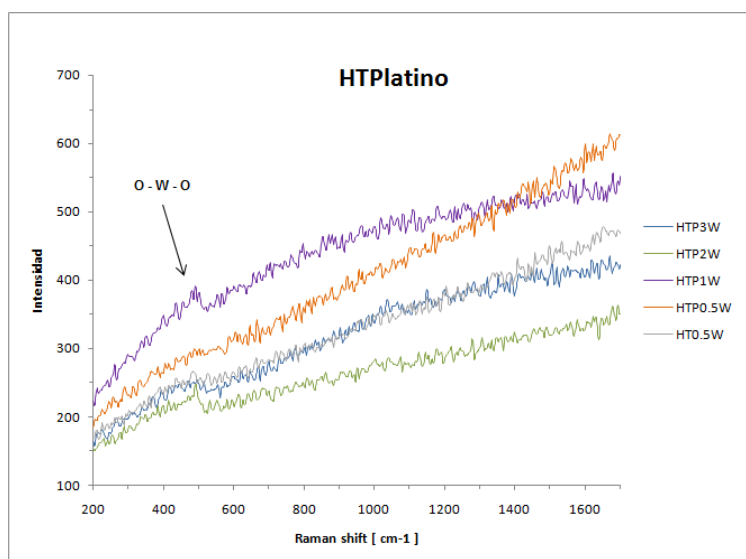


Figura 4. Espectroscopia Raman de la serie de catalizadores de platino.

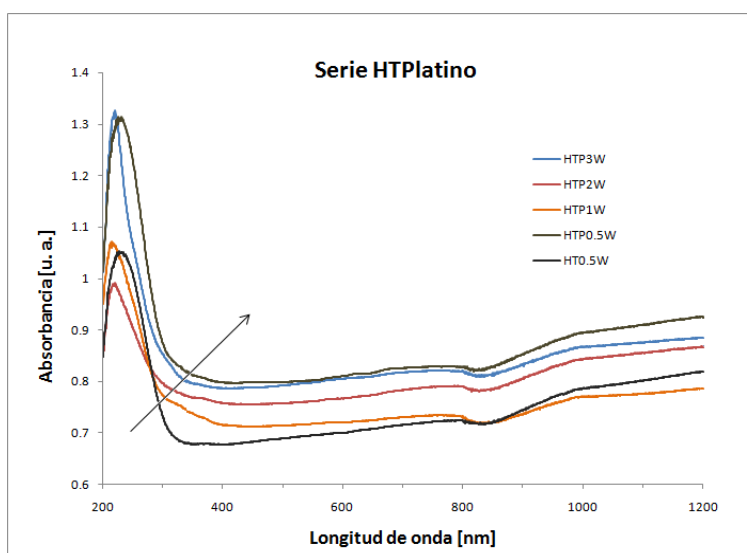


Figura 5. Espectros UV-vis de los catalizadores de Pt/WOx/Hidrotalcita.

3.2.- Evaluación catalítica

En términos de conversión, se encontró un efecto promotor del contenido de tungsteno en la hidrotalcita en presencia de Pt (Figura 6) cuando la reacción se llevó a cabo a 450°C. La presencia del tungsteno en la hidrotalcita modificó sus propiedades como soporte en presencia de partículas de platino que se forman después del proceso de reducción con hidrógeno. El aumento de la cristalinidad que el tungsteno le da a los catalizadores mejora la reactividad. La mayor selectividad hacia el H₂ fue del 55% y correspondió al catalizador con 1% de W (Figura 7) así mismo se observó un aumento en la producción de CO₂. Este catalizador mostró la mayor área específica de los que contuvieron Pt y mostró la menor selectividad hacia el C₂H₄, sugiriendo que se tuvo la menor concentración de sitios ácidos de Lewis así mismo se observó un aumento en la producción de CH₃CHO, conforme aumentó el contenido de tungsteno ²⁴.

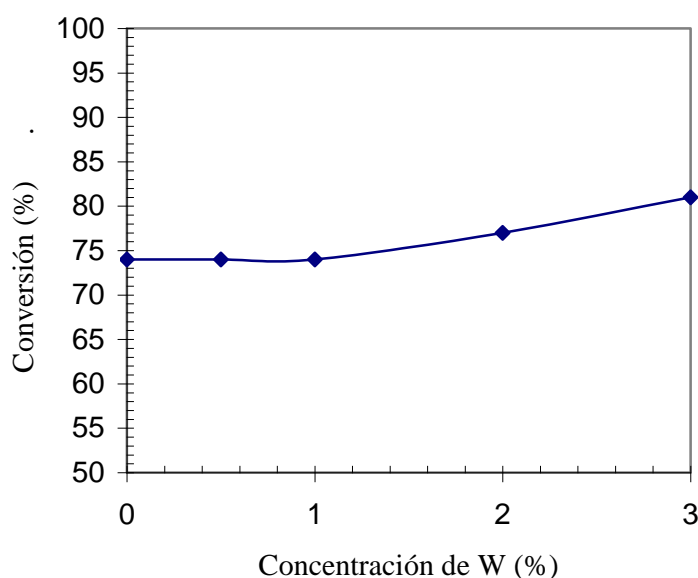
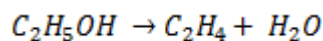
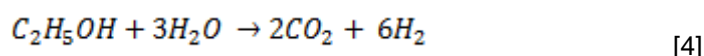
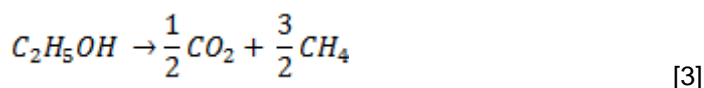
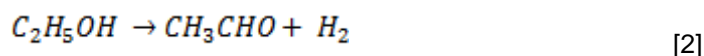


Figura 6. Efecto promotor del tungsteno en la conversión de reformado de etanol para la producción de hidrógeno a 450°C.

La producción hacia el CH₄ se mantiene casi constante en 10 % y no se encontró una relación con el contenido de tungsteno. Las reacciones principales que se llevaron a cabo en estos catalizadores pueden deducirse en función de los productos principales y las cuales fueron:



[1]



Del estudio de desactivación, se observó (Figura 8) que el catalizador con 0.5 %W mostró la mayor estabilidad durante 7 h de reacción a 450°C, este efecto fue muy notorio respecto de los demás catalizadores y es parecido al caso de Pt, WO_x/Al₂O₃¹⁶. En este caso se ha observado que óxidos de tungsteno a concentraciones menores a la monocapa, se enlazan fuertemente al soporte y se lleva a cabo un proceso de estabilización térmica sobre el soporte, en el sentido de que el proceso de sinterización de partículas de Pt se ve frenado y el catalizador es más activo durante mayor tiempo. En este caso la adición del tungsteno no solo convierte al catalizador en un sólido mas activo en mayor tiempo de reacción sino que también aumenta la selectividad a H₂ y CO₂ así como también la conversión. En varios aspectos la adición del tungsteno es benéfica al catalizador de Pt/Hidrotalcita posiblemente a través de obtener una hidrotalcita más cristalina y térmicamente más resistente.

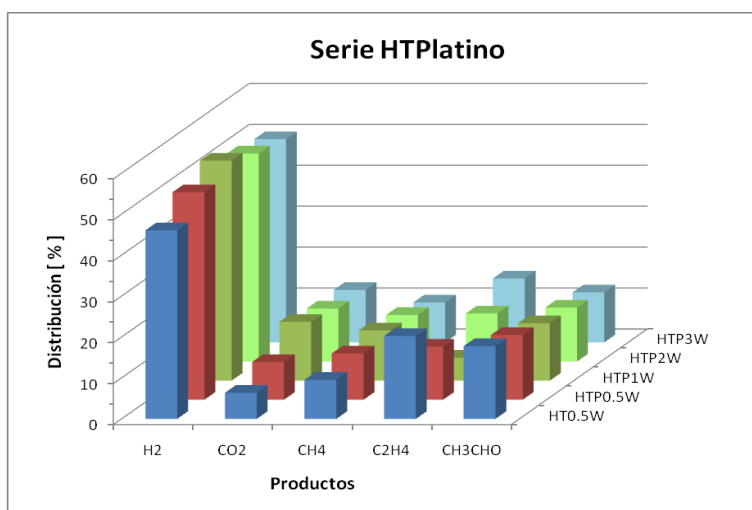


Figura 7. Selectividades de productos de la reacción de reformado con vapor de etanol para la serie de catalizadores de Pt sobre WO_x-Hidrotalcita a 450°C después de 7 h de reacción.

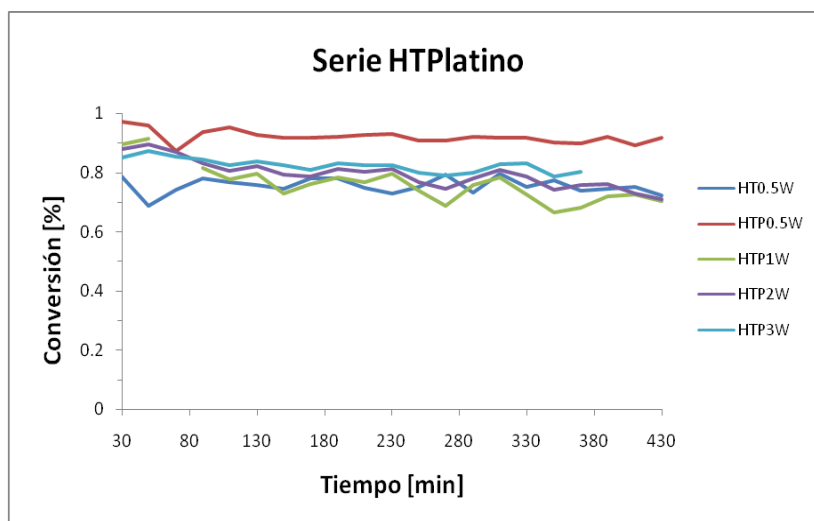


Figura 8. Desactivación de los catalizadores de Pt sobre WO_x-Hidrotalcita a 450°C en la reacción de reformado de etanol para la producción de hidrógeno.

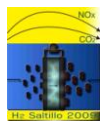
Una de las características únicas de estos catalizadores es que el soporte hidrotalcita es un material básico y el metal activo ya sea Pt o Co se encuentran ya sea sobre la superficie o dentro de la estructura laminar y que la distribución de sitios básicos es fundamental para evitar la formación de compuestos olefínicos como el C₂H₄²⁵. En este estudio fue importante observar la ausencia del CO.

4.- Conclusiones

Se encontró un efecto promotor de los óxidos de tungsteno en la actividad catalítica de reformado de etanol a hidrógeno de catalizadores de Pt e hidrotalcitas. La concentración óptima para la mayor selectividad por el H₂ y CO₂ correspondió a 1 % peso de W. Se encontró la presencia de grupos W-O-W. En toda la serie no se encontró la formación de CO. El tungsteno le confirió a los catalizadores no solamente mayor estabilidad en la prueba de desactivación sino también mayor conversión y selectividad a H₂, siendo el catalizador con 0.5% de W el más estable. Estas propiedades mejoradas de actividad catalítica podrían estar relacionadas a una mayor cristalinidad y resistencia térmica que confieren los óxidos de tungsteno a la estructura de la hidrotalcita.

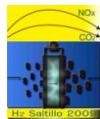
5.- Agradecimientos.

Se agradece el apoyo financiero de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Iztapalapa y al Instituto Mexicano del Petróleo.



6.- Referencias

- ¹ F. Aupretre, C.Descorme, D.Duprez, D.Casanave.D. Uzio, *J. Catal.* 233 (2005) 464.
- ² E.Y. García, M. A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 16,(5), (1991) 307.
- ³ K. Vasudeva, N. Mitra,P., S. Umasankar, C.Dhingra, *Int. J. Hydr.Energy*, 21,(1),(1996)13.
- ⁴ I. Fishtik,R. Alexander, R. Datta, R.,D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 31.
- ⁵ S.Freni, G. Maggio, S. Cavallaro, *J. Power Sources*, 62, (1996) 67.
- ⁶ J.P.Breen, R.Burch, , H.M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 65.
- ⁷ N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. *Appl. Catal. B: Environ* 669 (2006) 29.
- ⁸ F. Frusteri, S. Freni, V.Spadaro, Chiodo, G. Boura, S. Donato, S. Carvallo, *Catal.Comm.* (5) (2004) 611.
- ⁹ N. Homs, J. Llorca, P.Ramírez de la Piscina, *Catal. Today* xxx (2006) xxx-xxx .
- ¹⁰ J. Llorca, N. Homs, J. Salts, P.Ramírez de la Piscina, *J. of Catal.* 209, (2002)306.
- ¹¹ J. Sun, P. Xin- W Q. Feng., *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 437.
- ¹² C.Diagne, H.Idriss, K.Pearson, M.A.Gómez-García *Comptes l', Académie Rendus gives Sciences* 7 (2004) 617-622.
- ¹³ C. L. Hernández and V. Kafarov. *Proceedings of Simposio Iberoamericano de Catálisis Anais do XXSICAT, FISOCAT*, Gramado Brazil 17-22 Sept.(2006) p1-8.
- 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. (2006)17-22
- ¹⁵ J.L.Contreras, G.A.Fuentes, J.Salmones, B. Zeifert, *Stabilization of supported platinum nanoparticles on γ -Al₂O₃ catalysts by addition of tungsten*, *J. of Alloys and Compounds* (2008)doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.144 (article in press).
- ¹⁶ J. L. Contreras, G.A. Fuentes. J. Salmones, B. Zeifert. *Effect of the reduction temperature of Pt/WOx-Al₂O₃ catalysts upon n-heptane hydroconversion*, *Enviado a Catalysis Today*, (2009).
- ¹⁷ María de los Ángeles Ocaña Zarceño, *Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicaciones en Catálisis Básica*. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid (2005).
- ¹⁸ E. Iglesia, , *Structure and catalytic function of oxide nanostructures*, University of California at Berkeley. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, (2004), Mérida Yucatán, México.
- ¹⁹ J.M. Stencel, *Raman Spectroscopy for Catalysis*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990) 82-85.
- ²⁰ L. Salvati Jr., L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, and D.M. Hercules, *J.Phys. Chem.*, 65 (1981) 3700-3707.
- ²¹ A. Bartecki and Dembicka, D., *J. of Inorg. and Nuclear Chem.*V.29,I.12(1967)2907-2916.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ²² J.L.Contreras and G.A.Fuentes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101 Edit. B.Delmon and J.T. Yates, Elsevier (1996) 1195-1204.
- ²³ Iannibello, A., Villa L. And Marengo, S., *Gazzetta Chimica Italiana*, 109 (1979)521.
- ²⁴ J.P. Breen, R.Burch, H.M. Coleman, *Appl.Catal. B.*, Environmental 39(2002)65-74
- ²⁵ J.L.Contreras, J.Salmones, L.A. García, A. Ponce, B. Zeifert and G.A. Fuentes, *J. of New Materials for Electrochemical Systems* 11, (2008) 109-117.



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA DESCOMPOSICIÓN DE METANO MEDIANTE CATALIZADORES DE Ni-Mn/Ce-ZrO₂

C. Díaz¹, M. L. Hernández-Pichardo^{1,*}, M. A. Valenzuela¹, P. del Angel², J. A. Montoya de la Fuente²

¹Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE. Lab. de Catálisis y Materiales. Zacatenco, 07738, México, D. F.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado, México, D. F.

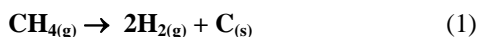
*Tel: (55) 5729-6000 ext 55392, [mail: mhernandezp@ipn.mx](mailto:mhernandezp@ipn.mx)

RESUMEN

La descomposición catalítica de metano permite la obtención de hidrógeno libre de CO y CO₂, lo cual es una característica deseable para su aplicación en celdas de combustible. Además, por esta ruta, simultáneamente se obtienen diversas nanoestructuras de carbono con una gran variedad de aplicaciones. En este trabajo se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de Ni soportados en óxidos mixtos Ce-Zr y se doparon con manganeso como promotor de actividad. Los soportes se sintetizaron por coprecipitación asistida por surfactante y el depósito del Ni y del Mn se efectuó por impregnación convencional para su evaluación en la descomposición catalítica de metano a 500 °C. Se observó que mediante la incorporación de 1% de Mn a la fase activa de Ni⁰ aumenta la conversión de metano hacia la producción de hidrógeno y nanoestructuras de carbón. Los resultados de la reducción a temperatura programada indican que la adición de Mn permite la formación de diferentes especies de NiO_x, aumentando la dispersión y grado de reducción hacia Ni⁰. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión muestran la formación de distintas especies de carbono como nanotubos, nanofibras, y estructuras concéntricas tipo cebollas, así como una formación importante de partículas de Ni⁰ encapsuladas.

1.- Introducción

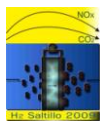
El siglo XXI será escenario de una demanda creciente de hidrógeno en la refinación del petróleo, la industria alimentaria, componentes electrónicos, procesos metalúrgicos y muchas otras, sin embargo el mayor impacto lo tendrá en las pilas de combustible¹. El uso del hidrógeno en celdas de combustible para generación de electricidad tiene un enorme potencial ya que estos sistemas ofrecen eficiencia y muchos beneficios ambientales y operacionales sobre las tecnologías convencionales². Los procesos convencionales de producción de hidrógeno se basan en la reformación con vapor de gas natural y de naftas, gasificación de hidrocarburos pesados y la electrólisis del agua. En la última década se han desarrollado y/o investigado otros procesos tales como, oxidación parcial, reformación autotérmica y descomposición catalítica de metano¹. Por éste último, se obtiene hidrógeno puro libre de CO y CO₂, siendo además uno de los métodos sintéticos más factibles para producir nanotubos de carbón (ec. 1):



Además, las especies de carbono producidas en esta reacción como nanotubos, nanofibras, etc, tienen otras aplicaciones potenciales como componentes electrónicos, nanosensores, soportes para catalizadores y como soportes electrocatalíticos para celdas de combustible^{2,3}.

Se ha reportado que se pueden obtener altas conversiones de metano para producir hidrógeno mediante reacciones de oxidación parcial de metano empleando catalizadores de Ni soportado en el óxido mixto de ZrO₂-CeO₂, aunque la desactivación por depósito de carbón en la superficie continua siendo un problema en la estabilidad de estos catalizadores, a pesar de la alta resistencia al depósito de coque de estos materiales⁴. Sin embargo, algunas investigaciones han mostrado que dopando al níquel con un segundo componente como el Fe, Cu ó Mn, mejora la actividad y estabilidad de los catalizadores de Ni en óxidos como Al₂O₃, CeO₂ ó ZrO₂⁵⁻⁸. Sin embargo, aún no se ha estudiado el efecto de la incorporación de dopantes en catalizadores de Ni soportados en el óxido mixto ZrO₂-CeO₂.

Por otro lado, aunque los soportes de ZrO₂-CeO₂ presentan buenas propiedades de reducibilidad, su superficie específica es muy baja lo cual limita la dispersión metálica en la superficie⁹. Por todo lo anterior, en este trabajo se sintetizaron materiales de ZrO₂-CeO₂ mediante el método de coprecipitación asistida por surfactante, para mejorar las propiedades texturales de estos materiales, y se emplearon como soportes para el Ni. Además, estos catalizadores se doparon con manganeso con el objeto de mejorar las propiedades redox de estos sólidos, ya que a pesar de que el Mn se ha empleado como dopante en sistemas como Ni-Mn/ZrO₂⁶ y MnO_x/NiO/TiO₂¹⁰, y se ha encontrado que estos sistemas presentan alta actividad para la producción de hidrógeno y la formación de nanotubos, aun no se ha establecido cual es el efecto de la adición de este ion al



sistema Ni/ZrO₂-CeO₂ y su funcionamiento catalítico en la reacción de descomposición de metano para la producción de H₂ a temperaturas relativamente bajas.

2.- Condiciones experimentales

2.1 Síntesis de catalizadores

Los óxidos mixtos de ZrO₂-CeO₂ (80 wt.% ZrO₂-20 wt.% CeO₂) que se emplearon como soportes se prepararon por coprecipitación asistida por surfactante. Estos materiales se prepararon a partir de cloruro de circonilo ZrOCl₂·8H₂O y nitrato de cerio (III) hexahidratado Ce(NO₃)₃·6H₂O. El surfactante empleado fue una solución acuosa 0.4 M de bromuro de cetil-trimetil amonio (CTAB). Las soluciones acuosas de cloruro de circonilo y nitrato de cerio se mezclaron en concentraciones adecuadas con la solución de surfactante para obtener una relación molar surfactante-circonia igual a 2 y la mezcla se mantuvo en agitación por 2 h a 60 °C. Posteriormente se llevó a cabo la coprecipitación empleando NH₄OH a pH 11. El precipitado se lavó en repetidas ocasiones empleando agua destilada y se secó a 110 °C por 16 h. Finalmente los polvos obtenidos se calcinaron en aire estático a 800 °C por 4 h.

Los catalizadores se prepararon impregnando estos soportes con Ni a diferentes composiciones (15 y 45 wt.%) y se preparó también una serie alterna con estas composiciones y 1wt.% de Mn, empleando nitrato de níquel (II) Ni(NO₃)₂·6H₂O y nitrato de manganeso (II) Mn(NO₃)₂·xH₂O mediante impregnación convencional. Finalmente estos sólidos se secaron a 110 °C por 16 h y se calcinaron a 400 °C por 4 h, también en aire estático. Todos los reactivos fueron suministrados por Aldrich. La descripción de los catalizadores sintetizados, así como la nomenclatura empleada para los catalizadores se muestra en la Tabla I.

Tabla I. Composición y nomenclatura de los catalizadores sintetizados

Catalizador	% Ni	% Mn
15Ni/ZC	15	0
45Ni/ZC	45	0
15Ni-1Mn/ZC	15	1
45Ni-1Mn/ZC	45	1



2.2 Caracterización

Los catalizadores de $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ y aquellos dopados con Mn ($\text{Ni-Mn/ZrO}_2\text{-CeO}_2$) se caracterizaron empleando diversas técnicas. Para la caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX) se empleó un equipo Bruker-Axs D8 Discover equipado con un detector bidimensional GADDS (General Area Detector Diffraction Systems), usando la radiación Cu-K_α (40 kV, 40 mA), para la medición como para la evaluación de los patrones de difracción. El tamaño promedio de cristalito de las diferentes fases se calculó por DRX usando la ecuación de Scherrer a partir del el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (FWHM) de la difracción principal corregido por la contribución instrumental. Las imágenes de alta resolución y la composición elemental por espectroscopía de energía dispersiva se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai 20, a 200 kV. Las imágenes se obtuvieron con una cámara CCD, y se analizaron con el software Digital Micrograph de GATAN. En la composición elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), se utilizó un espectrómetro EDAX acoplado al microscopio electrónico de transmisión. Finalmente los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics TPD/TPR con un detector de conductividad térmica. La reducción se llevó a cabo en 50 mg de muestra desde 30 a 900 °C (10 °C/min) empleando una mezcla 5% H_2/Ar .

2.3 Evaluación catalítica

La descomposición catalítica del metano se llevó a cabo en un equipo de reacción (Advanced Scientific Designs, RXM-100), el cual consiste de un microreactor de acero inoxidable en forma de U. El suministro de la mezcla gaseosa ($\text{CH}_4\text{-Ar}$) se realizó mediante controladores de flujo másico. La reacción se evaluó a 500°C y presión atmosférica a partir de una mezcla de 10% CH_4 -90% Ar en volumen. El hidrógeno producido y el metano remanente se analizaron mediante un cromatógrafo en línea (Agilent 6890) equipado con una columna capilar Molosieve (Perkin Elmer), un detector de conductividad térmica (H_2) y un detector de

ionización de flama (CH_4) acoplados en serie. Se utilizaron 100 mg de catalizador en todas las pruebas, y previamente se redujo *in situ* a 500 °C por 1 h empleando hidrógeno puro con un flujo de 20 mL min⁻¹.

3.- Resultados y discusión

3.1 Identificación de compuestos

Los resultados de la caracterización de las propiedades cristalinas de los catalizadores se muestran en la Figura 1. La identificación de las fases cristalinas indica que este método de síntesis por coprecipitación asistida por surfactante permite la formación del óxido mixto $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$ en fase cúbica con las difracciones principales en $2\theta = 30, 35, 50$ y 60 , sin reflexiones correspondientes a la ceria o a la circonia, indicando la formación de una solución sólida ya que no hay segregación de estos óxidos simples en estos materiales. De la comparación de los patrones con diferentes contenidos de Ni se observa el crecimiento esperado de las reflexiones correspondientes al NiO en $2\theta = 37, 43$ y 63 , con el aumento en el contenido de níquel. Se observa que estas reflexiones son muy delgadas indicando que mediante este método de síntesis se obtuvo un tamaño de partícula de NiO muy grande en estos materiales. Las mediciones del tamaño de cristalito calculadas con la ecuación de Scherrer indican que se obtuvo un tamaño promedio de aproximadamente 26 nm, excepto para el catalizador 15Ni-1Mn/ZC por el cual se obtuvo un tamaño menor de 21 nm (Tabla II).

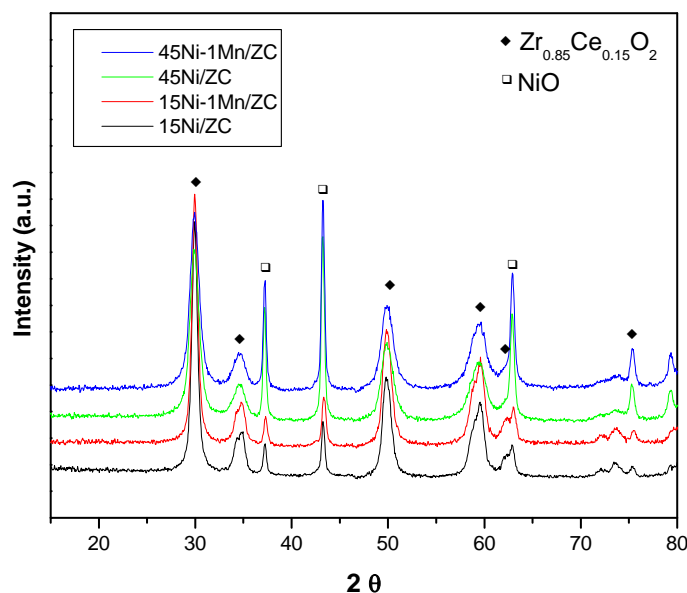


Figura 1. Patrones de difracción e identificación de las fases cristalinas de los catalizadores de Ni/ZrO₂-CeO₂ y Ni-Mn/ZrO₂-CeO₂ con diferentes contenidos de Ni y Mn.

Tabla II. Tamaño promedio de cristalito determinado a partir de los patrones de DRX mediante la ecuación de Scherrer

Catalizador	d_{NiO} (nm)	$d_{\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2}$ (nm)
15Ni/ZC	25.97	13.85
15Ni-1Mn/ZC	20.73	12.81
45Ni/ZC	25.97	8.23
45Ni-1Mn/ZC	25.97	8.56

Asimismo se observa un ligero ensanchamiento de los picos del soporte con el aumento del Ni al 45%, lo cual sugiere una leve reducción de la cristalinidad y el tamaño de partícula del óxido mixto, lo cual se confirma con la medición del tamaño de partícula de Scherrer (Tabla II). Es importante destacar que estos análisis fueron obtenidos en un equipo combinatorial bajo condiciones idénticas, por lo que las difracciones pueden compararse directamente en posición e intensidad. Finalmente de la comparación de los difractogramas con y sin manganeso no se observaron diferencias estructurales con la incorporación de este ion a la fase activa.

3.2. Reducción de las especies precursoras de níquel metálico

Por otro lado, la reducibilidad de los catalizadores se estudio por TPR. En la Figura 2 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno de los catalizadores con 15 y 45% de Ni. Se observa que la curva de reducción del catalizador con 15% Ni presenta una pequeña banda a 360 °C asociada a la reducción del Ni ($\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^0$), mientras que para el catalizador con 45% Ni se aumenta considerablemente el consumo de hidrógeno para la reducción del NiO y su reducción inicia desde los 300 hasta los 460 °C aproximadamente.

El óxido de níquel puro se reduce entre 330 y 430 °C¹¹, por lo que este resultado indica que el soportarlo sobre el óxido mixto $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$ genera una débil interacción con el soporte, facilitando la dispersión y reducibilidad del NiO soportado.

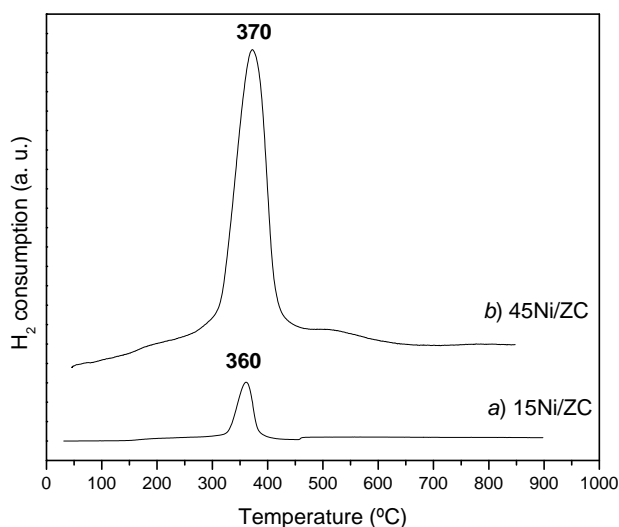


Figura 2. Perfiles TPR de reducción de los catalizadores 15%Ni/ZrO₂-CeO₂ y 45Ni/ZrO₂-CeO₂.

El efecto de la incorporación del Mn en la reducibilidad de estos catalizadores se muestra en la Figura 3. Se observa que ambos catalizadores con el mismo contenido de Ni (45%) presentan perfiles de reducción similares, sin embargo la incorporación del Mn presenta una disminución en el consumo de hidrógeno con un ensanchamiento de la banda de reducción y con un máximo en aproximadamente 350 °C, lo cual sugiere que el manganeso facilita la reducción del NiO. Además se observa que el perfil de reducción del catalizador con Mn presenta dos hombros a los costados del máximo que ensanchan el intervalo de reducción del catalizador, lo que podría indicar que la adición de este ion genera una mayor variedad de sitios NiO_x, los cuales interactúan en diferente grado con el soporte. Estas diferentes regiones de consumo de H₂ pueden deberse entonces a la reducción del Ni²⁺ superficial y las de mayor temperatura a las especies del Ni con una mayor interacción con el soporte.

Por otro lado, el hombro a 300 °C puede atribuirse también a la reducción de las especies de manganeso, particularmente al Mn₂O₃ que se ha encontrado que se reduce a esta temperatura¹² y que de acuerdo a las condiciones de síntesis (calcinación a 800 °C) es el óxido que podría encontrarse mayoritariamente en estos catalizadores.

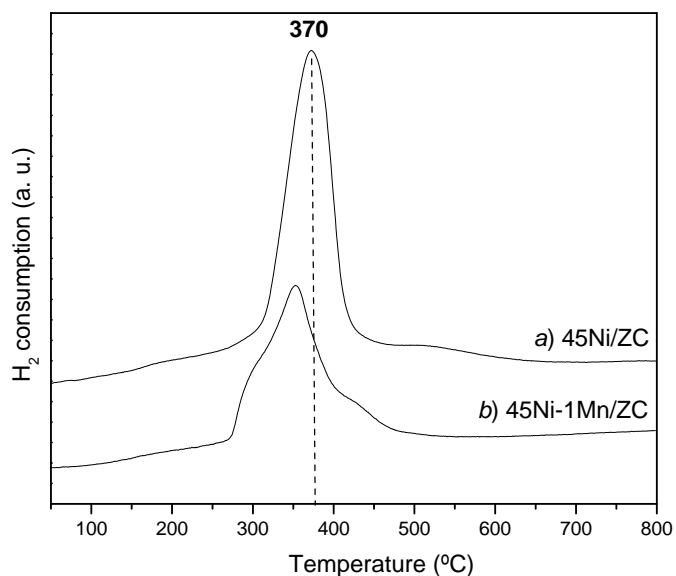


Figura 3. Efecto de la incorporación del manganeso en la reducibilidad del catalizador 45%Ni/ZrO₂-CeO₂

3.3. Actividad catalítica

Los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de descomposición catalítica de metano hacia la formación de hidrógeno y carbón (ec. 1) a 500 °C se muestran en la Figura 4. Como se esperaba, el incremento en el contenido de níquel genera un aumento en la actividad de estos materiales, los cuales presentan una alta actividad inicial. En esta gráfica puede observarse también que la incorporación del Mn produce una mayor conversión inicial en catalizadores con 15% de níquel y un aumento de 12% en la conversión de metano en catalizadores con 45% Ni.

La comparación en estado estable de estos catalizadores indica que la incorporación de solamente un 1% de manganeso genera un aumento en la actividad de catalizadores con un mayor contenido de níquel, este comportamiento puede atribuirse a la mayor dispersión de las especies de Ni superficial generadas con la incorporación de este ion como se observó en la Figura 3, que generan una mayor reducibilidad de estos materiales, incluso a menor temperatura. Esta reducibilidad mejorada a baja temperatura genera una alta actividad en estos catalizadores, sintetizados además por un método sencillo y económico. En este sentido, es posible también que la síntesis empleando surfactante genere una mayor superficie específica así como una mayor porosidad en las muestras que permitan una mejor difusión de los reactantes en el catalizador. Probablemente el papel del Mn pueda ser el de modificar el tamaño de partícula del Ni ya sea por un efecto

geométrico de decoración de la partícula, o modificar la interacción del Ni con el soporte al sustituirse preferencialmente en la red del óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.

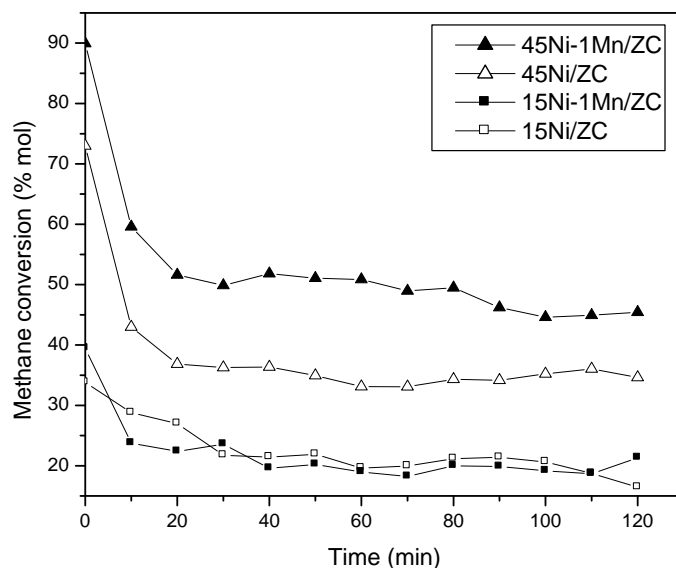


Figura 4. Actividad catalítica de las muestras de $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ en la DCM a 500 °C con diferentes contenidos de Ni y Mn.

En todos los casos los catalizadores se desactivan rápidamente hasta alcanzar aproximadamente la mitad del valor de la conversión inicial obtenida, logrando estabilizarse en aproximadamente 30 min de reacción. La principal razón por la que presentan desactivación este tipo de catalizadores es la deposición del coque sobre la fase activa. Sin embargo los catalizadores con Mn presentan perfiles de desactivación semejantes a aquellos sin este ion, por lo que se infiere que la incorporación de este metal a los catalizadores no influye en el proceso de desactivación.

3.4 Tipo de carbón formado

El tipo de carbón formado en estos materiales tras la reacción de DCM se estudió por MET, los resultados se muestran en la Figura 5. Se puede observar que después de la reacción por 2 h se forman diversas estructuras de carbón, tanto amorfas como cristalinas, que van desde la formación de nanotubos y nanofibras (Figuras 5a y 5b) hasta la obtención de estructuras concéntricas tipo cebolla (5c y 5d). Asimismo se observa una alta concentración de partículas de Ni encapsuladas con carbón en todos los casos. Se ha encontrado que el tipo de

especies de carbón formado depende de diversos factores como el tipo de soporte⁸, el método de síntesis¹⁰, las condiciones de operación de la reacción¹³ e incluso del contenido de níquel en catalizadores semejantes¹⁴. La actividad de estos catalizadores cambia debido al mecanismo de formación de carbón, de acuerdo a los resultados de este trabajo es probable que la incorporación del Mn modifique el tamaño de partícula del Ni así como la interacción de éstas con el soporte; esto permite la formación de diversas especies de carbón que modifican el funcionamiento catalítico de estos materiales. Por lo que el uso de este promotor puede afectar las propiedades redox de la superficie o la capacidad de almacenamiento de oxígeno del catalizador permitiendo que los procesos de reducción se lleven a cabo a menor temperatura, como se ha visto con otros promotores^{8,15}.

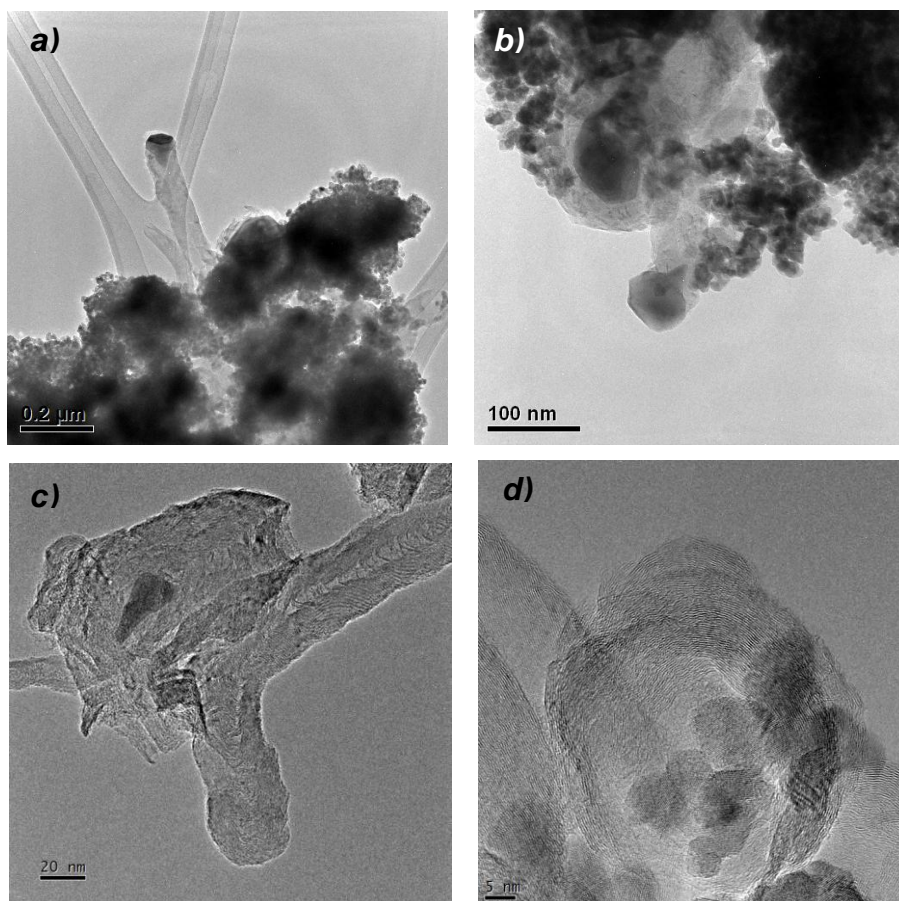


Figura 5. Imágenes típicas de microscopía electrónica de las muestras de $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$ después de la reacción en la DCM a 500 °C: a) y b) imágenes de baja amplificación; c) y d) imágenes de HRTEM.

Finalmente, se observa que empleando catalizadores con alto contenido de Ni se observa la formación de carbón cristalino el cual fue identificado por DRX (Figura 6) con la formación de la difracción en $2\theta = 26$, la cual corresponde al pico principal del grafito con planos [0 0 2], lo que confirma una mayor formación de material grafitizado en catalizadores con un mayor contenido de Ni. El tamaño de partícula de los cristales de níquel se determinó empleando la ecuación de Scherrer usando la reflexión [1 1 1] a $2\theta = 44.4$ de los patrones de difracción de los catalizadores después de reacción. Estos análisis mostraron que ocurre una ligera disminución en el tamaño de partícula del Ni^0 con la adición del manganeso en el caso del catalizador con 45% Ni (de 30 a 27 nm), lo cual soporta la conclusión de que el Mn genera una mejor dispersión del Ni en la superficie, modificando la reducibilidad del NiO y mejorando la actividad de estos catalizadores.

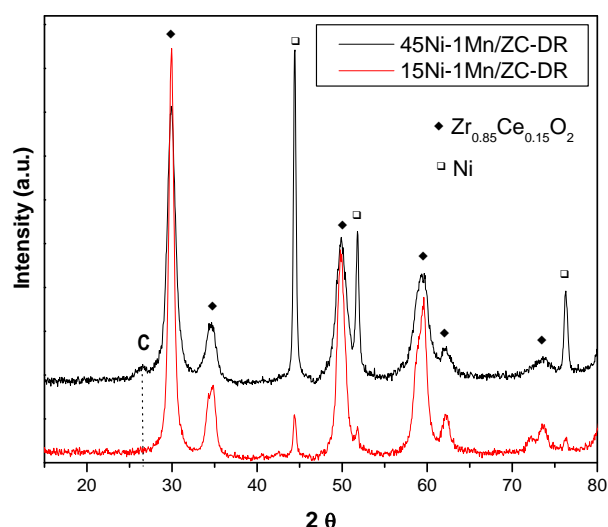


Figura 6. Patrones de difracción de los catalizadores de Ni-1Mn/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ después de 2 h de reacción (DR) en la DCM a 500 °C.

4.- Conclusiones

Se estudio el efecto de la incorporación del Mn a la fase activa de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ sintetizados por coprecipitación asistida por surfactante y su influencia en la actividad de estos catalizadores en la descomposición catalítica de metano. Se encontró que la incorporación de este metal aumenta la reducibilidad de estos catalizadores probablemente mediante la formación de diferentes especies de NiO_x que interactúan de diferente manera con el soporte. Estos resultados indican que estas diferencias entre las interacciones metal-soporte determinan la formación de diferentes tipos de carbón.



Por otra parte se encontró que la síntesis de estos materiales catalíticos empleando surfactante genera un efecto positivo en la actividad de los mismos, probablemente debido a un aumento en la superficie específica de los sólidos y a una mayor porosidad que permita una mayor difusión de los reactantes en el catalizador.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este trabajo. Asimismo agradecen las facilidades recibidas de los Laboratorios de Microscopía Electrónica y Difracción de rayos-X del Instituto Mexicano del Petróleo.

6.- Referencias

- ¹ P. K. Cheekatamarla and C.M. Finnerty, *J. Power Sources* 160 (2006) 490.
- ² D. Sebastian, I. Suelves, M.J. Lazaro, and R. Molinera, *J. Power Sources* 192 (2009) 51.
- ³ I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lazaro, and R. Moliner, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 432.
- ⁴ W. Dong, K. Jun, H. Roh, Z. Liu, and S. Park, *Catal. Lett.* 78 (2002) 215.
- ⁵ J. Chen, Y. Qiao, and Y. Li, *Appl. Catal. A* 337 (2008) 148.
- ⁶ S. Kurasawa, S. Iwamoto, and M. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 387 (2002) 123.
- ⁷ T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, and V. A. Ushakov, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 51.
- ⁸ A. Trovarelli, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439.
- ⁹ V. B. Mortola, J. A. C. Ruiz, L. V. Mattos, and F. B. Noronha, C. E. Hori, *Catal. Today* 133 (2008) 906.
- ¹⁰ S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, and P. S. T. Sai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4864.
- ¹¹ R. Brown, M.E. Cooper, and D.A. Whan, *Appl. Catal* 3 (1982) 177.
- ¹² E.R. Stobbe, B.A. de Boer, and J.W. Geus, *Catal. Today* 47 (1999) 161.
- ¹³ Y. Zhang and K.J. Smith, *Catal. Today* 77 (2002) 257.
- ¹⁴ C.N. He, N.Q. Zhao, X.W. Du, C.S. Shi, J.J. Li, and F. He, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 479 (2008) 248.
- ¹⁵ F. Arena, G. Trunfio, J. Negro and L. Spadaro, *Mat. Res. Bull.* 43 (2008) 539.



**REFORMACIÓN DE ETANOL COMBINADA CON ABSORCIÓN DE CO₂
PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

B. B. Beltrán-Piña, M. D. Delgado-Vigil, J. M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C, Depto. de Química de Materiales.
Miguel de Cervantes 120, CP 31109, Chihuahua, Chih., México.
Tel: (614) 4391129, fax (614) 4391130, e-mail: bogdan.beltran@cimav.edu.mx

RESUMEN

Se ha estudiado la reacción de reformación de etanol combinada con la carbonatación de un óxido metálico para la producción de hidrogeno con captura de CO₂ en un solo paso. Se utilizó una mezcla de un catalizador compuesto de 10 %wt Ni/Al₂O₃ con un material absorbente de CO₂, tal como: CaO*MgO (dolomita calcinada) y Na₂ZrO₃ (zirconato de sodio). Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), y área superficial (isoterma BET). Se obtuvo un catalizador con fase activa bien dispersa y con área superficial de 170 m²/gr. La evaluación de la reacción de reformación de etanol con vapor se realizó considerando un sistema transiente y en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable donde se introdujeron las mezclas del catalizador y de los absorbentes de CO₂; la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 600°C, con una relación de alimentación de agua/alcohol de 6:1. La cuantificación de los gases producidos durante la reacción (H₂, CO₂, CO y CH₄) se efectuó mediante cromatografía de gases. Se observó un aumento en la selectividad a hidrógeno al agregar el absorbente en la cama catalítica de 85% a 98% con dolomita y a 97% con zirconato de sodio. Así mismo se obtuvo una disminución considerable en la selectividad hacia los subproductos tales como: CH₄ y CO₂. Se determinó la cantidad de carbón depositado sobre la superficie de los materiales. Este incremento en la producción de hidrógeno es atribuido al desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción de reformación de acuerdo con el principio de *Le Chatelier*.

Palabras clave: Reformación de etanol, absorción de CO₂, producción de hidrógeno, dolomita, zirconato de sodio.

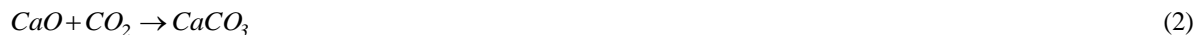


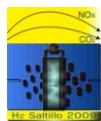
1. Introducción.

El hidrogeno ha obtenido mayor atención en estos últimos años debido a la disminución de las reservas energéticas no renovables, aunado a los efectos climáticos derivados del uso de las mismas y a que la combustión del hidrogeno no produce ningún gas contaminante y en su lugar es solo agua la única emisión^{1 2} El hidrogeno puede ser utilizado para producir electricidad en una celda de combustible con una alta eficiencia y dentro de los principales procesos para producirlo encontramos: la electrólisis del agua, la oxidación parcial, gasificación y reformación de hidrocarburos³. Dado que aun existen dificultades en la distribución y almacenamiento de hidrógeno, se ha concluido que la generación de este “a bordo” a partir de combustibles líquidos se convierta en una necesidad prioritaria, siendo la reformación de hidrocarburos líquidos con vapor el método mas apropiado para llevarlo a cabo por sus condiciones de operación. Entre los combustibles líquidos investigados, el metanol y etanol son los candidatos más prometedores. Sin embargo, no obstante que los esfuerzos de investigación sobre la producción de H₂ a partir de la reformación de metanol han sido extensivos, aun existen algunas desventajas relacionadas a éste, tales como su alta toxicidad y el hecho que su producción esta basada principalmente en combustibles fósiles. En contraste, el etanol puede ser producido en grandes cantidades a partir de biomasa y ofrece varias ventajas tales como su disponibilidad natural, almacenamiento y manejo seguro³. Por consiguiente, el etanol se ha convertido en el mejor candidato como materia prima para la producción de H₂ a través del proceso de reformación de vapor, Ecuación (1), debido principalmente a su alta eficiencia ya que se pueden producir 6 moles de hidrógeno por cada mol de etanol alimentado.



Por otra parte, el buen funcionamiento de las celdas de combustible requiere de una fuente de hidrógeno más compacta, poderosa y limpia. Recientemente se reporta el estudio del proceso de reformación de metano combinado con la absorción de CO₂⁴, donde se han obtenido buenos resultados en cuanto al contenido de CO y CO₂ en el efluente de salida del reformador así como en la producción de hidrógeno. Este proceso se basa en el principio de Le Chatelier en el que una reacción bajo una limitación de equilibrio puede ser promovida por la remoción selectiva de alguno de sus productos directamente en la zona de reacción. En otro estudio la reformación de etanol se lleva a cabo en presencia de un absorbente de CO₂ como el CaO, el cual lo remueve Ecuación (2) del gas producto desplazando el equilibrio de la reacción hacia los productos y consecuentemente se obtiene un incremento en la concentración de H₂⁵.





El principal objetivo del presente trabajo es obtener hidrogeno a partir de la reformación de vapor del etanol combinando la absorción de CO_2 utilizando como absorbente Dolomita calcinada ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) o Zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)⁶. Para alcanzar este objetivo primero se seleccionó, sintetizó y caracterizó un catalizador adecuado para mezclar con el absorbente (resistente a temperatura de operación: carbonatación y regeneración). Posteriormente se determinó su actividad catalítica hacia la reformación del etanol y finalmente se evaluó la mezcla absorbente-catalizador, encontrando la relación optima entre los materiales (absorbente/catalizador).

2. Proceso Experimental.

2.1 Síntesis de los materiales.

Se sintetizó un catalizador base níquel soportado en α -alúmina con 10% en peso de fase activa por el método de impregnación incipiente, utilizando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente estabilizada a 800°C por 4 horas y como precursor del metal una solución de nitrato de níquel. Los absorbentes de CO_2 fueron preparados según el caso: la dolomita, mineral proveniente del estado de Nuevo León, México fue calcinada a 900°C por 4 horas, para transformar a los carbonatos de Calcio y Magnesio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) en sus respectivos óxidos (CaMgO_2), el zirconato de sodio fue preparado a través del método de reacción en estado sólido, mezclando cantidades estequiométricas de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y óxido de zirconio (ZrO_2) seguido de una calcinación a 900°C por 4 horas.

Las muestras fueron llamadas como NIAL, NIALDO y NIALZR para denotar al catalizador y a las muestras catalizador-dolomita y catalizador-zirconato de sodio, respectivamente.

2.2 Caracterización.

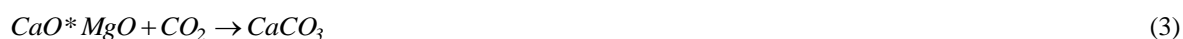
La determinación de las fases cristalinas se realizó mediante un difractómetro de rayos X (XRD) Phillips X'PertMPD con una fuente de radiación $\text{Cu-K}\alpha$ (1.5406\AA). Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en un intervalo de 2θ entre 10° y 80° , a un paso de $0.6^\circ \text{ min}^{-1}$. El área superficial de los materiales fue determinada por fisisorción de N_2 empleando un analizador Autosorb 1 (Quantachrome Inc Equipment). El área superficial fue calculada por la isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller)

La morfología y el análisis elemental de los materiales fueron obtenidos por microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS, Electron dispersive spectroscopy), utilizando un microscopio marca Jeol, modelo:JSM 5800-LV y un sistema de microanálisis marca EDAX modelo DX prime, respectivamente.

El contenido de carbón en los materiales después de reacción fue determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA) empleando un analizador TA Instruments Q500.

2.3 Reformación de etanol.

La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 9.2 mm, empacado con mezclas de 150 mg de catalizador y las cantidades estequiométricas calculadas de absorbente de CO_2 (dolomita o zirconato de sodio) para la duración de las reacciones de acuerdo a las Ecuaciones (3 y 4). Los materiales fueron cargados en el reactor sobre una malla de acero inoxidable recubierta con lana de cuarzo. Previamente a la evaluación de la reacción de reformación, el catalizador fue activado (reducción de la fase activa) mediante una corriente de 20% H_2/N_2 por 2 horas a 600°C .



La evaluación de la actividad catalítica se realizó a 600°C , alimentando una mezcla líquida de agua-etanol mediante un arreglo jeringa-bomba, a una velocidad de 0.0075 ml/min y con una relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 6/1$. Esta mezcla líquida es evaporada a 150°C y transportada hasta el reactor por un flujo de N_2 a 7.5 ml/min . Los gases producto fueron monitoreados utilizando un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Clarus 500) con inyección automática. La separación de los compuestos fue a través de una columna empacada con Porapak Q y analizados por los detectores: ionización de flama (FID) y conductividad térmica (TCD). Se llevó a cabo una prueba para determinar la contribución homogénea con el reactor vacío y se observó la presencia de compuestos intermedios, principalmente acetaldehído, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, por efecto de la descomposición térmica del etanol a 600°C como se reporta en la literatura⁷. Un esquema del sistema de reacción se presenta en la Figura 1.

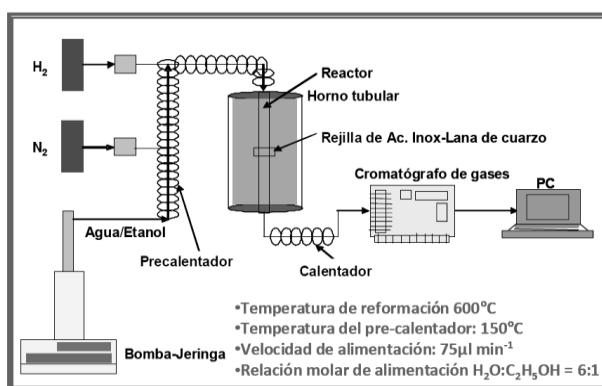


Figura 1. Esquema del sistema de reacción



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

El desempeño de catalizador y absorbentes de CO_2 fue medido en términos de conversión (X_i) y selectividad (S_i) del flujo de gases reactantes (i), calculado bajo un sistema transiente y utilizando las Ecuaciones (5 a 7).

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2 out}}{3(F_{EtOH in} - F_{EtOH out}) + (F_{H_2O in} - F_{H_2O out})} \times 100 \quad (5)$$

$$S_i = \frac{c_i F_{i out}}{2(F_{EtOH in} - F_{EtOH out})} \times 100 \quad (6)$$

$$X_{EtOH} = \frac{(F_{EtOH in} - F_{EtOH out})}{F_{EtOH in}} \times 100 \quad (7)$$

en donde c_i es el número de átomos de carbón de i y F_i es el flujo molar de los gases i de salida (out) y entrada (in) del reactor.

3. Resultados

3.1 Caracterización de los materiales frescos.

Los resultados del área superficial tanto del catalizador y soporte como de los absorbentes de CO_2 se presentan en la Tabla 1. La disminución de área que presenta el catalizador con respecto a su soporte es de esperarse ya que al impregnar el metal en la matriz y exponer nuevamente a alta temperatura el material presumiblemente cierta cantidad de poros son obstruidos, además de experimentar un incremento en el tamaño de partícula.

Mientras que la escasa área superficial que exhiben los absorbentes es producto tanto de la exposición prolongada a la alta temperatura (DO y ZR) como del método de síntesis utilizado (reacción en estado sólido del ZR).

Tabla 1. Propiedades superficiales del catalizador.

Material	Descripción	Área BET (m ² /g)
α -alúmina	Al_2O_3	205
NIAL	10 % wt Ni/ Al_2O_3	175
DO	$\text{CaO} \cdot \text{MgO}$	14
ZR	Na_2ZrO_3	1

Se realizaron análisis de difracción de rayos X al catalizador y absorbentes antes de la reacción de reformación para determinar las fases cristalinas presentes. Los patrones de difracción de NIAL (solo catalizador) calcinado a 700°C se muestra en la Figura 2, donde se aprecia las señales correspondientes a la fase α - Al_2O_3 ($2\theta = 36^\circ, 40^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ y 66° , JCPDS 00-016-0394), así como para la fase NiO del catalizador fresco ($2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 63^\circ, 75^\circ$, y 78° , JCPDS 00-073-1519). La fase activa del catalizador aparece en estado oxidado debido a que aun no se ha realizado la activación de esta.

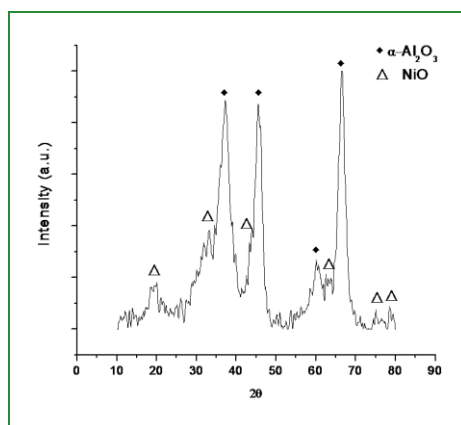


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X del catalizador NIAL.

Los patrones de difracción de rayos X de los absorbentes de CO_2 se muestran en la Figuras 3 y 4 para la dolomita y el zirconato de sodio, respectivamente. El análisis del patrón XRD de la dolomita muestra los picos que pertenecen a la fase CaO ($2\theta = 32^\circ, 37^\circ, 54^\circ, 64^\circ$ y 67° , JCPDS 00-077-2010) y las de la fase MgO ($2\theta = 42^\circ, 62^\circ, 74^\circ$ y 78° , JCPDS 00-074-1225), características de éste mineral cuando es calcinado. El patrón XRD del zirconato de sodio revela únicamente los picos de la fase Na_2ZrO_3 ($2\theta = 16^\circ, 18^\circ, 32^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 50^\circ, 56^\circ$ y

59°, JCPDS 00-035-0770) con lo cual se puede presumir que el método de síntesis empleado para preparar el absorbente fue el adecuado dado que se obtiene la fase deseada.

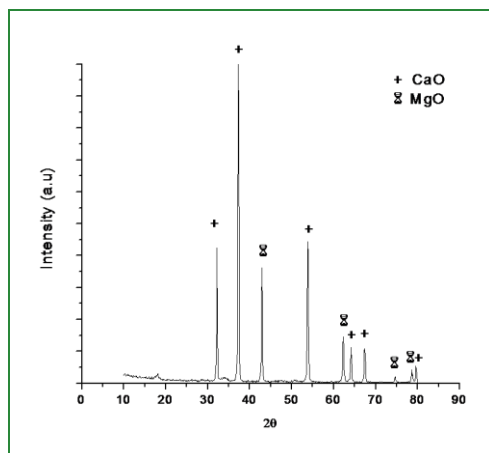


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X del absorbente dolomita.

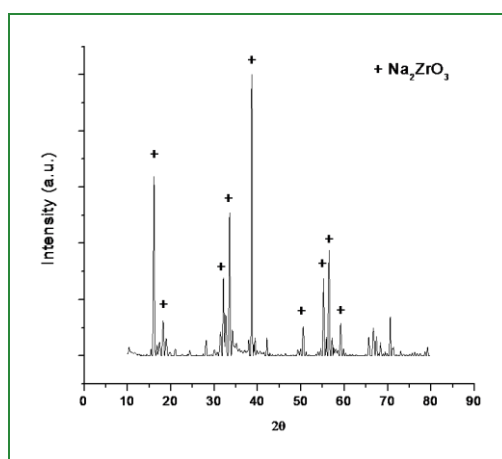


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X del absorbente zirconato de sodio.

Por medio de las micrografías obtenidas por SEM del material NIAL fresco y después de reacción (Figura 5 a y b, respectivamente) se observaron diferentes morfologías con una distribución de tamaño entre 5 a 30 μm , donde además se puede apreciar que se incremento la cantidad de partículas de menor tamaño, esto puede atribuido a la exposición de un ambiente rico en vapor de agua. Por medio de la técnica EDS, se determinó la carga del metal activo en NIAL la cual se encuentra ~10% W, confirmando que el material contiene la cantidad de fase activa deseada.

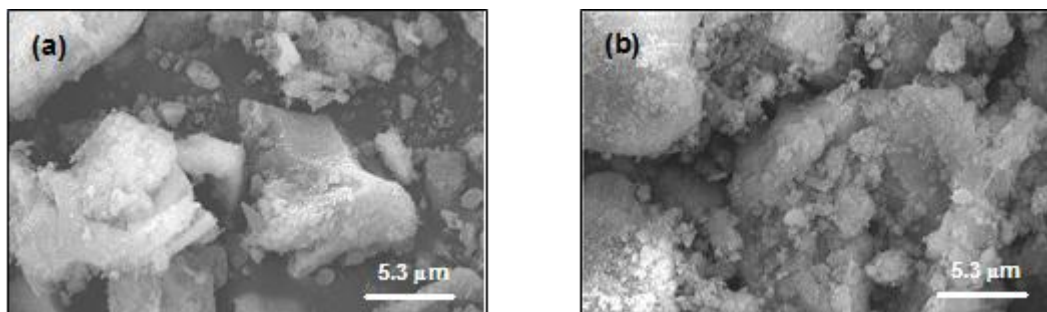
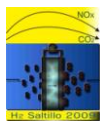


Figura 5. Imágenes de SEM del NIAL antes (a) y después (b) de reacción.

3.2 Resultados de la reformación de etanol.

Las actividades del catalizador, así como de las mezclas del absorbente con el catalizador fueron evaluadas. La conversión de etanol fue del 100% en todas las muestras difiriendo en la composición del efluente a la salida del reactor. Los resultados se resumen en la Tabla 2. Los compuestos encontrados en el gas producto fueron H_2 , CO_2 , CO y CH_4 ; así mismo se observó la formación de depósitos de carbón.

En la reacción de reformación sobre NIAL se obtuvo una conversión de etanol del 100 % y las selectividades fueron $S_{H_2}=85\%$, $S_{CO_2}=11\%$, $S_{CO}=34\%$ y $S_{CH_4}=21\%$ a $600^\circ C$. Estos resultados concuerdan con los reportados por varios autores con algunas diferencias en cuanto a carga de catalizador¹ y de fase activa⁸. El contenido de carbón depositado fue determinado por un análisis termogravimétrico, el cual arrojó como resultado que el carbón se depositó a una relación de 8.65 mg C*g catalizador/h, el cual puede ser formado a partir de la reacción de Boudouard, descomposición del metano subproducto y la polimerización del eteno, originado este último por la deshidratación del etanol sobre los sitios ácidos del Al_2O_3 ⁹



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Tabla 2. Resumen de la reformación de etanol.

Material	$X_{C_2H_5OH}$ (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{H_2} (%)
NIAL	100	21	34	11	85
NIALDO	100	16.1	4.1	0.1	98
NIALZR	100	2.5	10.3	5.7	97

La adición de los absorbentes de dióxido de carbono resultó en el aumento significativo de la selectividad hacia hidrogeno, alrededor del 100%. La selectividad que alcanza el NIALDO hacia el hidrogeno es superior al 98%, además de disminuir considerablemente la generación de productos no deseados, apreciándose que presenta la mayor eficiencia hacia la remoción del CO_2 . Mientras que para el NIALZR se obtuvo una $S_{H_2} = 97\%$ conjuntamente con un bajo contenido de subproductos, principalmente el metano, esto puede explicarse mediante lo que reportan algunos autores¹⁰, quienes explican que el ZrO_2 ha mostrado propiedades catalíticas cuando se ha utilizado como soporte, especialmente en reacciones como la oxidación del CO Ecuación (9) y la reformación de metano Ecuación (8), por lo que podría ser atribuido a este material la disminución en la concentración de éste gas producto, ya que al darse el proceso de absorción del CO_2 , el óxido de zirconio que queda libre y pudiera actuar como catalizador de esta reacción, aumentando la cantidad de hidrogeno en el efluente de salida del reactor.



4. Conclusión.

- ❖ Se llevó a cabo un estudio de reformación de etanol para la producción de hidrógeno combinada con la absorción de dióxido de carbono utilizando dolomita calcinada ($CaO \cdot MgO$) y el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) como absorbentes.
- ❖ Se sintetizó un catalizador base níquel con 10% contenido en peso de metal activo soportado en α -alúmina, el cual presenta alta área superficial, conversiones del 100% y selectividad a H_2 del 85%.
- ❖ La absorción de CO_2 por la dolomita calcinada ($CaO \cdot MgO$) y el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3), generaron incrementos significativos en la selectividad a hidrógeno (98 y 97% NIALDO y NIALZR, respectivamente) así como en reducción en las selectividades hacia los subproductos.

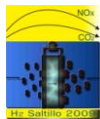


IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ❖ La dolomita presentó una mayor capacidad de carbonatación produciendo el mejor resultado en cuanto a la selectividad a hidrógeno.
- ❖ El zirconato de sodio a su vez, presentó menor capacidad de carbonatación, sin embargo, la selectividad hacia el metano fue menor a lo esperado, el cual puede ser atribuido a la presencia del óxido de zirconio (ZrO_2) generado durante el proceso de carbonatación, el cual promueve la reacción de reformación de metano.

Referencias.

- ¹ Ni M., Leung D., Leung M. / Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) 3238-3247.
- ² Sun J., Qiu X, Wu F., Zhu W., Wang W., Hao S./ Int. J. Hydrogen Energy, 29 (2004) .1075-1081.
- ³ Deng X., Sun J., Yu S., Xi J., Zhu W., and Qiu X./ Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 1008 – 1013.
- ⁴ Lysikov A., Trukhan N., Okunev A./ Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 3061-3066.
- ⁵ Essaki K., Muramatsu T., Kato M., Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 6612-6618.
- ⁶ Escobedo M., Delgado D., Salinas J., López A., Collins V., artículo aceptado para publicación en J. New Mat. Electrochem. Systems (2009).
- ⁷ Galetti A., Gomez M., Arrua L., Marchi A., Abello M. /Catal Comm 9 (2008) 1201-1208.
- ⁸ Galetti A., Gomez M., Arrua L., Abello M. / Applied Catal. 348 (2008) 94-102.
- ⁹ Alberton A. L., Souza M, Schmal M., Catal Today 123 (2007) 257–264.
- ¹⁰ Bellido J., Assaf E. / J. Power Sources 177 (2008) 24-32.



ABSORCIÓN DE HIDROGENO EN LA ALEACIÓN $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ PREPARADA POR ALEADO MECANICO Y TRATAMIENTO TERMICO

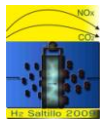
Juan Bonifacio Martínez¹, Fernando Ureña Nuñez¹

¹ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Depto. de Química, Carretera México-Toluca, s/n. La Marquesa, Ocoyoacac. C. P. 52750

¹Tel. (55) 53297200 al 10 ext 2267, fax (55) 53297301, juan.bonifacio@inin.gob.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la absorción de hidrogeno en la aleación cuaternaria $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ obtenida por el método de aleado mecánico, seguida de tratamiento térmico en atmósfera de argón de ultra alta pureza. La composición de las fases, microestructura y morfología de los polvos molidos y con tratamiento térmico fueron caracterizados por DRX, SEM/EDS y TEM. Después de 20 h de molienda mecánica con recocido a 300 °C/1h en atmósfera de argón, la aleación cuaternaria tiene una estructura cristalina hexagonal Mg_2Ni con tamaño de cristalito menor a 10 nm. Las mediciones de absorción fueron realizadas bajo una presión de 0.2 a 1.2 MPa a una temperatura de 200 °C en un micro-reactor. La cuantificación de absorción-desorción de hidrogeno en el intermetalico se realizaron en un calorímetro simultaneo TGA-DSC. Se determino que la cantidad máxima absorbida de hidrogeno en la aleación cuaternaria fue de 3.24 % en peso cuando la presión fue de 0.8 MPa a dicha temperatura. Polvos metálicos hidrurados-deshidrurados se caracterizaron por MEB y DRX.



1.- Introducción

Las aleaciones Mg-Ni nanocristalinas y nanocristalinas/amorfas son atractivos para el almacenamiento de hidrogeno y como electrodo negativo en baterías hidruros metálicos de níquel. El compuesto de Mg_2Ni ha sido considerado como uno de las aleaciones promisoras para el almacenamiento de hidrogeno principalmente por su bajo peso, alta capacidad de almacenamiento de hidrogeno, su abundancia en la corteza terrestre y bajo costo. Para la aleación Mg_2Ni , la cual cristaliza en una estructura hexagonal, es ligera y más económica que las aleaciones del tipo $LaNi_5$ y $TiFe$. En la hidrogenación, el intermetálico Mg_2Ni se transforma a la fase del hidruro Mg_2NiH_4 , teniendo una capacidad de almacenamiento de 3.6 % en peso de hidrogeno. En este caso, algunas propiedades tales como la estructura cristalina, composición de las fases, características de absorción/desorción de hidrógeno y de descarga han sido estudiadas en recientes años.^{1,2,3,4} La obtención del compuesto intermetálico Mg_2Ni a través de AM requiere largos tiempos de molienda y esto a su vez introduce otro inconveniente como es la oxidación del Mg debido a que los polvos son altamente reactivos, debido al fuerte refinamiento microestructural. Es posible evitar estos inconvenientes combinando el aleado mecánico con tratamientos térmicos. Un gran número de investigaciones están haciendo modificaciones estructurales, como la adición de cantidades controladas de algunos metales de transición (Ti, Fe, Zr, Ni, V, Cu) para la formación de compuestos intermetálicos como $Mg_{17}Al_{12}$, $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni$, etc., que a pesar de producir una leve reducción en la capacidad de almacenamiento, posibilita la hidruración-desidruración durante la disociación/asociación de las moléculas de hidrógeno sobre la superficie del material, mejorando los procesos de absorción-desorción del hidrogeno respecto al MgH_2 puro.^{5,6}

En el presente trabajo de se ha preparado una aleación cuaternaria de $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ mediante aleado mecánico, seguida de tratamiento térmico con el objetivo de mejorar sus propiedades cinéticas de absorción de hidrogeno de las que presenta el Mg_2Ni .

2.- Condiciones experimentales

Mezcla de polvos elementales de Mg, Ti, Ni y Cu con una pureza de 99.5 % y tamaño de partícula de 150, 44, 44 y 10 μm respectivamente fueron usados como materiales iniciales. La mezcla del polvo en la composición química (1.95 % at. Mg + 0.05 % at. Ti + 0.95 % at. Ni + 0.05 % at. Cu) fueron preparados y cargados dentro de un vial de acero inoxidable en una caja de guantes en atmósfera controlada de argón. La masa inicial de la mezcla de los polvos antes de la molienda fue de 6 g y la relación peso bolas/masa de la muestra fue de 6:1. Se utilizó 0.4 mL de metanol como agente lubricante. La molienda mecánica fue llevada en atmósfera de argón, usando un molino vibratorio tipo Spex. Para minimizar el incremento de la

temperatura durante el proceso de la molienda, se alternaron periodos de 30 min hasta completar el tiempo de molienda. Se utilizó aire a presión de manera directa para el enfriamiento del contenedor. A intervalos regulares de tiempo se extrajeron muestras para monitorear la evolución morfológica y estructural de la mezcla. A la muestra molida por 15 y 20 h, se les realizó un recocido de 300 °C/1 h en atmósfera de argón. Se tomaron fracciones de 50 mg del polvo molido por 20 h con recocido para llevar a cabo las reacciones de hidruración. La hidrogenación fue llevada a temperatura de 200 °C a una presión de hidrogeno de 0.2 a 1.2 MPa utilizando un micro-reactor. La cuantificación del hidrogeno absorbido-desorbido en % en peso en el polvo hidrurado fue determinado por análisis termogravimetrico. Los materiales iniciales, y productos en la preparación de la aleación, polvos hidrurados-deshidrurados fueron caracterizadas por difracción de Rayos-X, utilizando un Difractómetro marca Siemens D5000 con radiación de $K\alpha$ de cobre. Para examinar La morfología y composición química elemental de las muestras fueron determinado mediante un Microscopio Electrónico de Barrido, marca Philips XL30, asociado a un Espectrómetro dispersivo de rayos-X (EDS). El tamaño del cristal en las partículas del polvo fueron determinadas por la ecuación de Sherrer. Los análisis de calorimetría y cuantificación de hidrogeno en % en peso fueron estudiadas utilizando un analizador simultaneo SDT (DSC-TGA) Q600. Las curvas SDT fueron colectadas con un Calorímetro TA Instrumen-Watters Inc, con una rampa de 10 °C/min de temperatura ambiente a 350 °C. Las muestras fueron colocadas en unas copas de alumina dentro de un tubo de cerámica en atmósfera de nitrógeno de alta pureza, utilizando un flujo de 100 mL/min.

3.- Resultados y discusión

3.1. Preparación de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$

Para optimizar los parámetros de molienda mecánica con respecto a la composición de la fase, la microestructura fue determinada. La dependencia de la eficiencia de la molienda en el tamaño y número de bolas fueron también investigados y la relación bolas a masa de la muestra fue de 6:1. La figura 1a muestra, el patrón de DRX de la mezcla de los polvos elementales con 3 h de molienda. La figura 1b muestra el patrón de DRX de la muestra que corresponde a la muestra molida por 6 h, en el cual se observa solamente un decrecimiento en la intensidad y ancho de las reflexiones de las fases de Mg y Ni. Después de 12 h de molienda se observa en la figura 1c, las reflexiones de Mg_2Ni están ya presentes, junto con los elementos remanentes, sin embargo los picos de Mg fueron considerablemente reducidos en su intensidad. Mientras que las reflexiones de Ni aumentaron en su intensidad y hubo un ensanchamiento de los picos, esto nos indica que

aun no ha reaccionado en su totalidad. Este ensanchamiento de los picos de Ni, se debe a que disminuyo el tamaño de la partícula. Con 15 h de molienda se observa en la figura 1d, como las reflexiones de la fase de Mg_2Ni aumentaron su intensidad relativa y las reflexiones de Bragg del Ni disminuyeron su intensidad relativa. Finalmente la mezcla con 20 h de molienda continua (Fig. 1e), con 0.45 mL de metanol como ACP muestra solamente las reflexiones que corresponden a la fase de Mg_2Ni y Ni. Con esta cantidad de metanol se optimizo el proceso de la molienda, para evitar la producción de las fases $MgNi_3C_x$ y MgO .^{7,8}

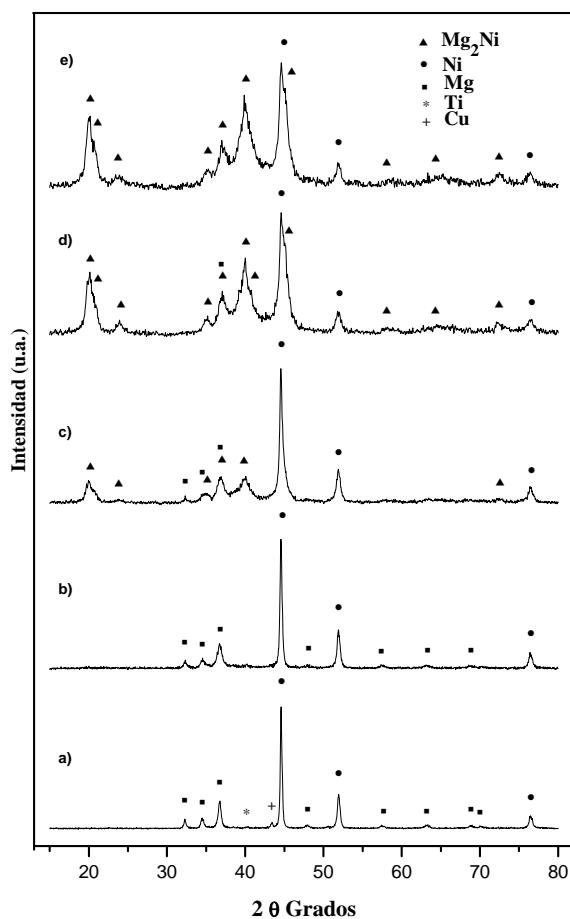


Figura 1. Patrón de DRX de las mezclas de polvos Mg-Ti-Ni-Cu, después de diferentes tiempos de molienda: a) 3 h, b) 6 h, c) 12 h, d) 15 h y e) 20 h.

La figura 2a muestra el patrón de DRX de la muestra molida por 15 h con recocido a 300 °C/1h en atmósfera de argón. Se observa como decrece fuertemente la intensidad de las líneas de difracción del elemento de Ni y un incremento de las intensidades de los picos de Mg_2Ni . Después de 20 h de molienda con recocido (figura 2b), se observa un comportamiento similar que la muestra 2a, revelando un aumento en la intensidad y ensanchamiento de las reflexiones de los picos de Mg_2Ni , el cual es una indicación clara de la formación de la fase Mg_2Ni por la reacción de interdifusión del estado solidó entre las partículas muy finas de Mg y Ni, debido al estrecho contacto durante la molienda mecánica.

Se determinó que el tamaño de cristalita para las muestras con 15, 20 h y recocidas fueron de 18 y 10 nm respectivamente, utilizando la ecuación de Sherrer.

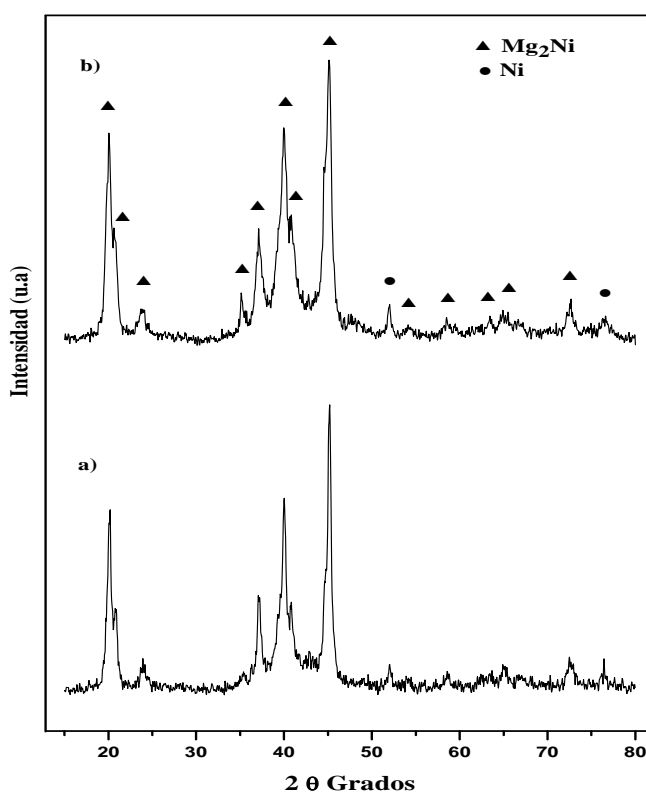


Figura 2. Patrón de DRX de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ después de tratamiento térmico: a) 15 h AM/recocido y b) 20 h AM/recocido.

La figura 3a muestra una imagen de MEB del polvo de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ obtenida por 20 h de molienda, seguida de tratamiento térmico, de esta imagen se puede observar como las partículas son reducidas en tamaño y formando aglomerados de pequeñas partículas, observándose una morfología uniforme. El tamaño de grano observado en esta muestra es menor de $4\ \mu m$, mientras que el tamaño de las partículas que lo forman son del orden nanométrico, confirmado por difracción de rayos x. La figura 3b corresponde a una imagen de la muestra hidrurada a $200\ ^\circ C$ con $0.8\ MPa$ de presión de hidrogenación, indicando una textura del material diferente a la aleación. Se observa que el grano de la partícula forma aglomerados de partículas muy finas en forma esponjosa. Se determinó que los tamaños de grano son menores a $3\ \mu m$.

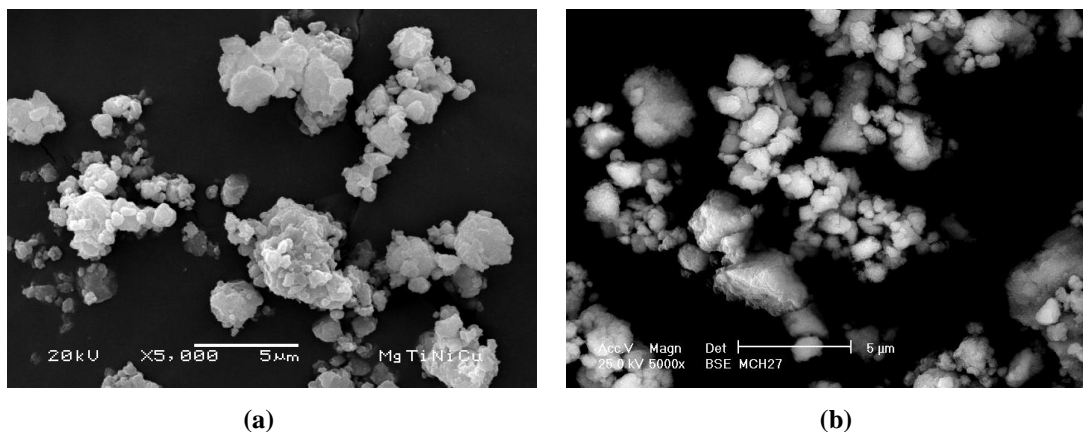


Figura 3. Micrografías de MEB de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ a) después de 20 h de molienda/recocido y b) hidrurada a $0.8\ MPa$ de presión de hidrogeno a $200\ ^\circ C$.

Por medio de la técnica EDS se determinó el análisis semicuantitativo de la composición química elemental en la aleación molida por 20 h. Se encontró que la aleación tiene una composición de: 56.16 % at. Mg, 1.86 % at. Ti, 39.70 % at. Ni y 2.28 % at. Cu. Los resultados mostraron que la composición química elemental es muy cercana a la composición nominal que se esperaba obtener. La figura 4 muestra el espectro de rayos x los elementos presentes en la aleación, Se observa impurezas de oxígeno del 4 % at. indicando que la muestra absorbe humedad cuando es expuesta al ambiente durante su manipulación y análisis. La impureza del carbón se debió a que se utilizó cinta en el portamuestra durante su análisis, ya que por DRX no se observó ninguna fase presente de algún carburo.

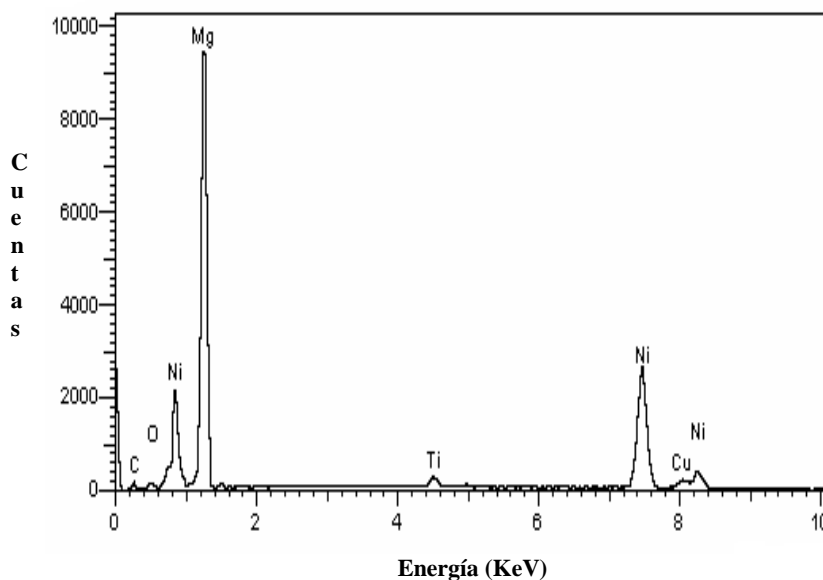


Figura 4. Espectro EDS de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ obtenida por 20 h de molienda y recocido a 300 °C.

3.2. Absorción-desorción de hidrogeno

La curva de hidruración de la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ bajo presión de hidrogenación a 0.2-1.2 MPa por un tiempo de 10 minutos en el primer ciclo de hidrogenación a temperatura de 200 °C se muestra en la figura 5, donde la cantidad de hidrogeno es expresado en % en peso en la aleación. Se observa que con 0.2 MPa de presión, la cantidad de hidrogeno absorbido alcanza 0.54 % en peso, con 0.4 MPa la cantidad de hidrogeno absorbido en la aleación casi no vario con la presión anterior, dando un valor de 0.58 % en peso. Cuando la muestra se llevo a 0.6 MPa de presión, se observa un incremento en la absorción de hidrogeno de 1.25 % en peso, pero cuando la muestra se hidruro a 0.7 MPa, se observa como hubo un aumento en la absorción de hidrogeno de 2.54 % en peso. Con 10 minutos de hidruración a 0.8 MPa se observa que el contenido de hidrogeno aumento a 3.62 % en peso, sin embargo, considerando la humedad absorbida en el hidruro durante su manipulación; la muestra absorbe bajo estas condiciones del orden de 3.24 % en peso de hidrogeno confirmado por el análisis termogravimétrico. Cuando se incremento la presión de hidrógeno a 1.0 MPa, se observo que la capacidad de absorción de hidrogeno en la isoterma decrece ligeramente, obteniendo un 2.98 % en peso de hidrogeno.

Se puede decir que a una presión de 0.8 MPa se obtiene el mayor contenido de hidrogeno absorbido en la aleación. A presiones mayores a 1.0 MPa, la absorción de hidrogeno en el intermetalico disminuye ligeramente del orden de 0.3 % en peso, esto puede deberse a que bajo estas condiciones el material intermetálico en vez de retenerlo libera ligeramente el contenido de hidrogeno.

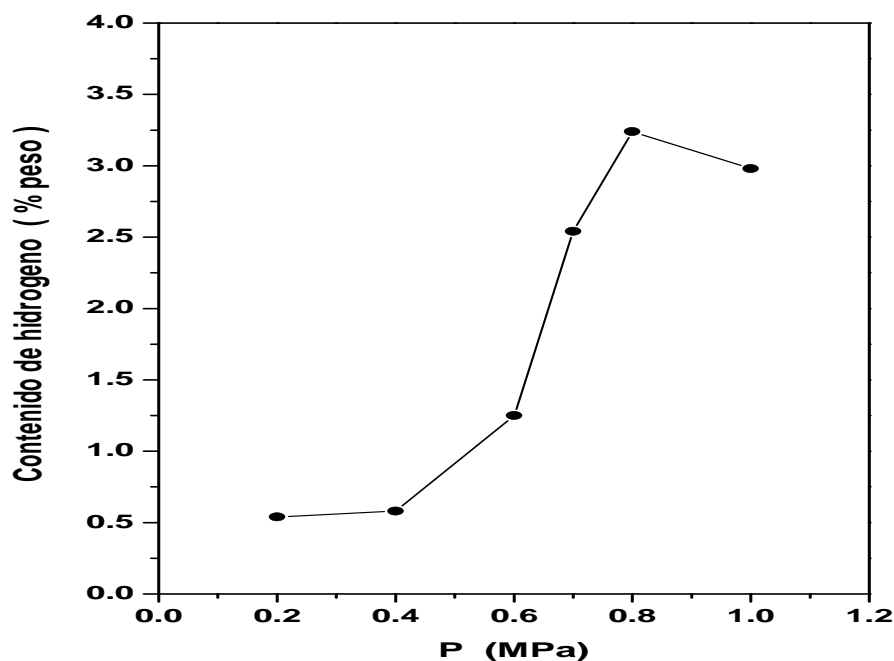


Figura 5. Curva de absorción de hidrogeno en la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ con presiones de 0.2 a 1.0 MPa a 200 °C.

La figura 6 muestra la curva de desorción de la aleación hidrurada a 200 °C, con presión 0.8 MPa durante 10 minutos. Se observa en el termograma ATG, tres formas de perdida de peso. La primera de ellas es de 0.38 % peso, esta perdida se debe a la humedad presente en la muestra después de ser hidrurada cuando estuvo en contacto al aire. La segunda y tercera perdidas de peso fueron de 1.16 y 2.18 %, las cuales corresponden a dos formas de hidruros durante la liberación de hidrogeno. La temperatura de desorción encontrada en los diferentes termogramas para cuantificar el contenido de hidrogeno absorbido en % en peso fue del orden de 325-350 °C, dependiendo de las condiciones de hidruración en la aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$.

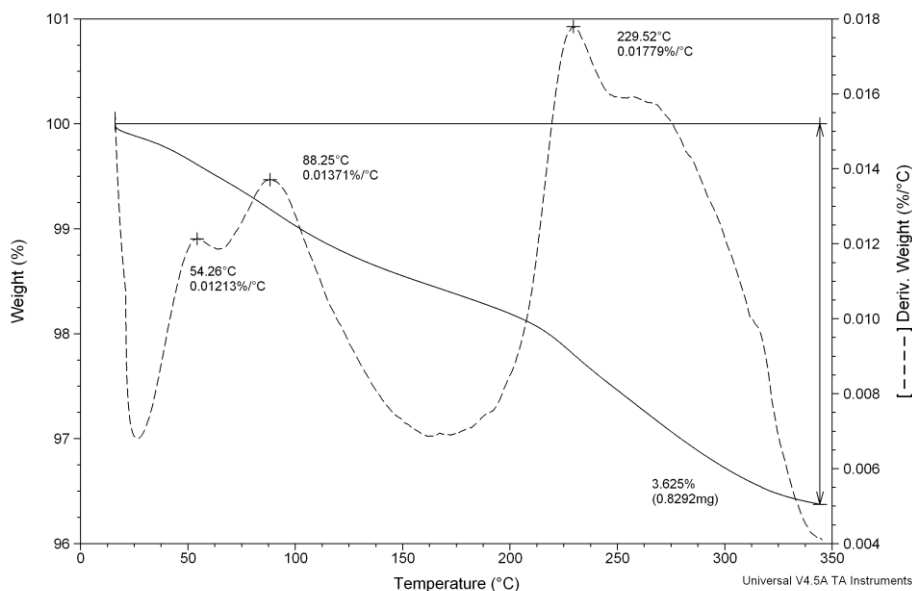


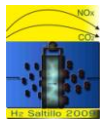
Figura 6. Termograma ATG. Perdida de peso de la muestra hidrurada a 0.8 MPa de presión y 200 °C durante 10 min.

4.- Conclusiones

La aleación $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$ nanocristalina fue producida por molienda mecánica seguida de tratamiento térmico. Se determinó que con 20 h de molienda y recocido se obtiene la fase de Mg_2Ni , con impurezas de la fase Ni . Se determinó que la aleación tiene tamaño de cristalita menor a 10 nm. Se encontró que con 0.8 MPa de presión de hidrógeno a 200 °C la aleación absorbe un contenido de hidrógeno de 3.3 % en peso de hidrógeno, sin requerir ningún tratamiento de activación durante la hidruración de la aleación.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Téc. Cristino Rodríguez en la parte experimental, en su estancia laboral de este Instituto y al apoyo financiero del proyecto CB-906 interno del Instituto otorgado para el desarrollo de esta investigación.



6.- Referencias

- ¹ T. Spasov, P. Solsona, S. Suriñach, M.D. Baró, *J. Alloys and Compounds* 349 (2003) 242.
- ² D. Cracco, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys and Compounds* 268 (1998) 248.
- ³ T. Sato, H. Blomqvist, D. Noréus, *J. Alloys and Compounds* 356-357 (2003) 494.
- ⁴ Q. Li, Q. Lin, K.C. Chou, L.J. Jiang, K.-D Xu, *J. Alloys and Compounds* 397 (2005) 68.
- ⁵ H. Yang, H. Yuan, J. Ji, H. Sun, Z. Zhou, Y. Zhang, *J. Alloys and Compounds* 330-332 (2002) 640.
- ⁶ P. Solsona, S. Doppiu, T. Spasov, S. Suriñach, M.D. Baró, *J. Alloys and Compounds* 381 (2004) 66.
- ⁷ A. Palacios-Lazcano, J.G. Cabañas-Moreno, F. Cruz-Gandarilla, *Scripta Materialia* 52 (2005) 571.
- ⁸ M.V. Santiago-Cuevas, *Preparación y caracterización de la aleación $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni$ obtenida por el método de aleado mecánico y tratamiento térmico*, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México-Facultad de Química (2007).



ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN EL SISTEMA Ti-Zr

J. Salmones¹, B. Zeifert², M. Ortega-Avilés³, J. L. Contreras-Larios⁴, V. Garibay-Feblés⁵

¹Instituto Politécnico Nacional, Lab. de Catálisis y Materiales, ESIQIE, C.P. 07738, México D. F.

²Instituto Politécnico Nacional, DIM, ESIQIE, UPALM, C.P. 07738, México D. F.

³Instituto Politécnico Nacional, CNMN, UPALM, C.P. 07738, México D. F.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180. C.P. 02200, México D. F.

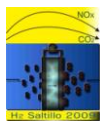
⁵Instituto Mexicano del Petróleo, LMEUAR, Eje Central L. Cárdenas No. 152, 07730, D.F. México.

¹Tel: 52(55) 5729-6000 Ext. 55124, jose_salmones@yahoo.com.mx

RESUMEN

Esta investigación se realizó para contribuir al estudio de sistemas para almacenamiento de hidrógeno, sintetizando y caracterizando dos sistemas base Ti-Zr: I) dióxido de titanio (TiO₂) + acetilacetato de zirconio (C₂₀H₂₈O₈Zr) y II) dióxido de titanio (TiO₂) + tetracloruro de zirconio (ZrCl₄). Ambos sistemas se prepararon por molienda mecánica a las mismas condiciones, con composición de 50% en peso de Ti y Zr y tiempos de molienda de 2, 5, 7, 15, 30 y 70 hrs. Las muestras fueron evaluadas mediante pruebas de absorción de hidrógeno y caracterizadas por BET, DRX y MET. Los resultados de almacenamiento de hidrógeno para un ciclo de absorción-desorción, a presión y temperatura ambientes, mostraron que las muestras del sistema I absorbieron las mayores cantidades de hidrógeno, pero no lo desorbieron, mientras que las del sistema II liberaron el hidrógeno absorbido en ellas. El aumento del tiempo de molienda mecánica está directamente asociado con cambios en la capacidad de absorción de hidrógeno, tamaño de partícula y formación de nuevos componentes, como se evidencia en las mediciones de BET, los difractogramas de DRX y las micrografías de MET. La formación de nanopartículas de óxido de Ti y Zr en la superficie del TiO₂ en las muestras de la serie II, fueron asociadas con la capacidad de desorción de hidrógeno.

Palabras clave: almacenamiento de hidrógeno, Ti-Zr, molienda mecánica, sorción.



1.- Introducción

La demanda energética mundial anual, estimada en unos 10,000 millones de toneladas equivalentes de petróleo, se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural.^[1] Esta dependencia de combustible tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años^[1], resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global.

El hidrógeno se ha considerado como un combustible conveniente, limpio y económico debido a las diversas formas en que puede obtenerse, éste puede producirse a partir de una amplia variedad de fuentes de energía tales como: el gas natural, el carbón, la biomasa, el agua, etc., así como de las aguas negras, de los residuos sólidos, llantas y desechos de petróleo^[2]. También es considerado el combustible del futuro ya que es el elemento más abundante en la naturaleza, el más liviano (alto contenido de energía por unidad de masa) y su combustión con oxígeno es limpia, generando agua como subproducto. Sin embargo, comparado con otros combustibles de origen fósil (tal como el petróleo o el carbón), el hidrógeno almacena la menor cantidad de energía por unidad de volumen en condiciones ambiente^[3].

La producción de hidrógeno no representa un problema para los investigadores, pues a pesar de que aún se encuentran en estudio una gama de opciones, ya se conocen muchas formas en que puede obtenerse este combustible; el aspecto que tiene una gran relevancia dentro de este ámbito es el cómo almacenar el hidrógeno. La cuestión que se plantea con la utilización del hidrógeno como combustible es su generación y almacenamiento en las cantidades requeridas a ser utilizado en un medio de transporte y sin que resulte peligroso, ya que se trata de un gas altamente inflamable^[4].

Se han explorado diferentes alternativas para el almacenamiento de hidrógeno, como su compresión a altas presiones o la condensación al estado líquido o al estado sólido; sin embargo, cuestiones de seguridad y de economía hacen estas opciones poco viables para aplicaciones móviles. En este sentido, los hidruros metálicos constituyen una alternativa viable, ya que proporcionan un medio seguro y eficiente de almacenar hidrógeno^[3].

El hidrógeno reacciona con distintos metales o compuestos intermetálicos formando hidruros. Esta capacidad es una característica propia del hidrógeno, ya que ninguno de los combustibles líquidos o gaseosos existentes,



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

poseen esta particularidad. Bajo adecuadas condiciones de temperatura y presión esta reacción es reversible, se supone que una cierta masa metálica puede ser cargada y descargada un número prácticamente ilimitado de veces, pudiendo utilizarse como un tanque para el almacenamiento sólido del hidrógeno^[5].

El almacenaje en hidruros metálicos tiene la ventaja que se requieren bajas presiones (menores que 1 atm.)^[5] y que estos almacenadores son muy seguros, pues en caso de producirse una pérdida brusca de oxígeno, el sistema reaccionará inhibiendo la producción de liberaciones adicionales del gas. La ventaja de esta forma de almacenamiento está asociada al tipo de material adsorbente: en el mejor de los casos se llega a aproximadamente el 7% del peso del hidrógeno total.

El almacenamiento de hidrógeno gaseoso comprimido necesita de altas presiones en los depósitos de confinamiento, mientras que el almacenamiento líquido necesita de depósitos criogénicos. Ambos sistemas presentan dificultades; el almacenamiento gaseoso es muy voluminoso y el almacenamiento líquido es poco práctico en aplicaciones no industriales, además de caro. En esta coyuntura aparece el almacenaje por hidruros metálicos que soslaya algunos de los inconvenientes anteriores y presenta un modo compacto e intermedio en peso para el almacenamiento^[2].

El almacenamiento basado en hidruros metálicos presenta una eficacia energética potencialmente más elevada que el resto de opciones de almacenamiento señaladas, puesto que el hidrógeno se retiene a baja temperatura y el 100% del hidrógeno que se adsorbe se puede recuperar^[5].

Este trabajo es una contribución en estudios de materiales que presentan la posibilidad de almacenamiento de hidrógeno, en particular de sistemas base Ti-Zr, su síntesis, caracterización y evaluación.

2.- Condiciones experimentales

Se sintetizaron por molienda mecánica 2 sistemas base Ti-Zr: I) anatasa (TiO_2 / pureza 99.9%) + acetilacetato de zirconio ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$ / pureza 98%) y II) anatasa (TiO_2 / pureza 99.9%) + tetracloruro de zirconio (ZrCl_4 / pureza 99.5%). La molienda se llevó a cabo en un molino Spex, utilizando una relación bolas/polvo de 10/1, con bolas de acero de 1/4" de diámetro y tiempos de 2, 5, 7, 15, 30 y 70 horas.

Para la evaluación de absorción de hidrógeno en las muestras, se realizó inicialmente un pretratamiento con nitrógeno a temperatura de desgasificación de 200 °C durante 45 minutos, posteriormente se sometieron a una inyección de pulsos de hidrógeno cromatográfico, procediendo a tomar la lectura del área correspondiente. El almacenamiento de hidrógeno para un ciclo de absorción se realizó a presión y temperatura ambientes. Una



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

vez saturada la muestra con el hidrógeno absorbido, se sometió a una desorción que consistió en calentar la muestra a 500 °C por 1 hora, para liberar el hidrógeno atrapado.

El análisis BET se realizó en un equipo de adsorción modelo Micromeritics 2600 a la temperatura del nitrógeno líquido operando con 60 puntos de adsorción en tiempos de 6 a 8 horas y con 40 puntos para la desorción en tiempos de 4 a 6 horas.

Para el análisis de rayos-X se utilizó un difractómetro Brucker, modelo D8, con monocromador de cuarzo, se operó a 35KV y 25 mA. El barrido se realizó en un rango 2θ de 10 a 120° con 0.2°/paso y una velocidad de 2 segundos/paso. Se empleó la radiación de Cu K α , con una longitud de onda de 1.5406 Å. Finalmente las micrografías de transmisión fueron obtenidas con un microscopio STEM modelo Tecnai G2 F30 de FEI Co., operado a 300 KV.

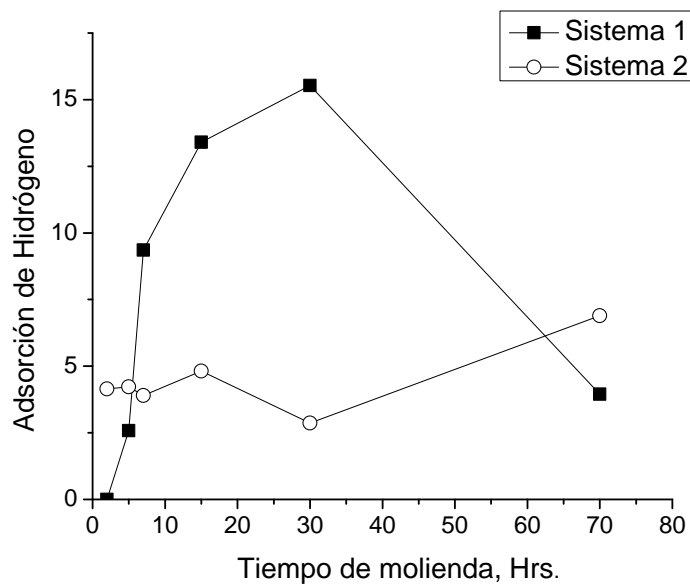
3.- Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra la capacidad de absorción de las muestras. En el Sistema I se observa un incremento progresivo del % de absorción de H₂, conforme aumenta el tiempo de molienda, pasando por un máximo correspondiente a la muestra I-5 de 30 hrs. de molienda.

El sistema II muestra un comportamiento diferente en relación al sistema I, pues la capacidad de absorción en función del tiempo de molienda es estable hasta las 30 horas, incrementándose su valor a 70 horas de molienda, muestra II-6. Además, para este sistema, se observa que la curva de la Figura 1 no pasa por el origen, indicando que ya hay absorción en la muestra preparada a partir de 2 horas de molienda.

Tabla 1. Capacidad de absorción de las muestras.

Muestra	Tiempo de Molienda (hrs.)	Sistema	Composición (% peso)	% Absorción de H ₂
I-1	2	TiO ₂ -C ₂₀ H ₂₈ O ₈ Zr	50 Ti - 50 Zr	0.1
I-2	5			2.58
I-3	8.5			9.36
I-4	15			13.40
I-5	30			15.53
I-6	70			3.95
II-1	2	TiO ₂ -ZrCl ₄	50 Ti - 50 Zr	4.15
II-2	5			4.22
II-3	7			3.90
II-4	15			4.82
II-5	30			2.87
II-6	70			6.89


Figura 1. Capacidad de absorción de H₂ de las muestras de los sistemas I y II, en función del tiempo de molienda.

La muestra del sistema II con 70 hrs. de molienda (II-6) resultó con una diferencia notable en comparación con las anteriores, pues el máximo % alcanzado era de 4.82 con la muestra de 15 hrs. y para la muestra de 70 hrs. se obtuvo un % de adsorción de 6.89. Por lo tanto se puede decir que de este sistema la muestra de 70 hrs. sería la adecuada para el almacenamiento.

Los resultados de almacenamiento de hidrógeno para un ciclo de absorción, a presión y temperatura ambientes, mostraron que las muestras del sistema I absorbieron las mayores cantidades de hidrógeno a estas condiciones, pero no lo desorbieron, mientras que las del sistema II liberaron el hidrógeno absorbido en ellas. La desorción se efectuó hasta alcanzar la temperatura de 500 °C por 1 hora.

Los difractogramas de las muestras del sistema II, en función del tiempo de molienda, se muestran en la Figura 2. Se identificaron las fases anatasa, ZrCl_2 y $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ en la muestra II-6, con 70 horas de molienda.

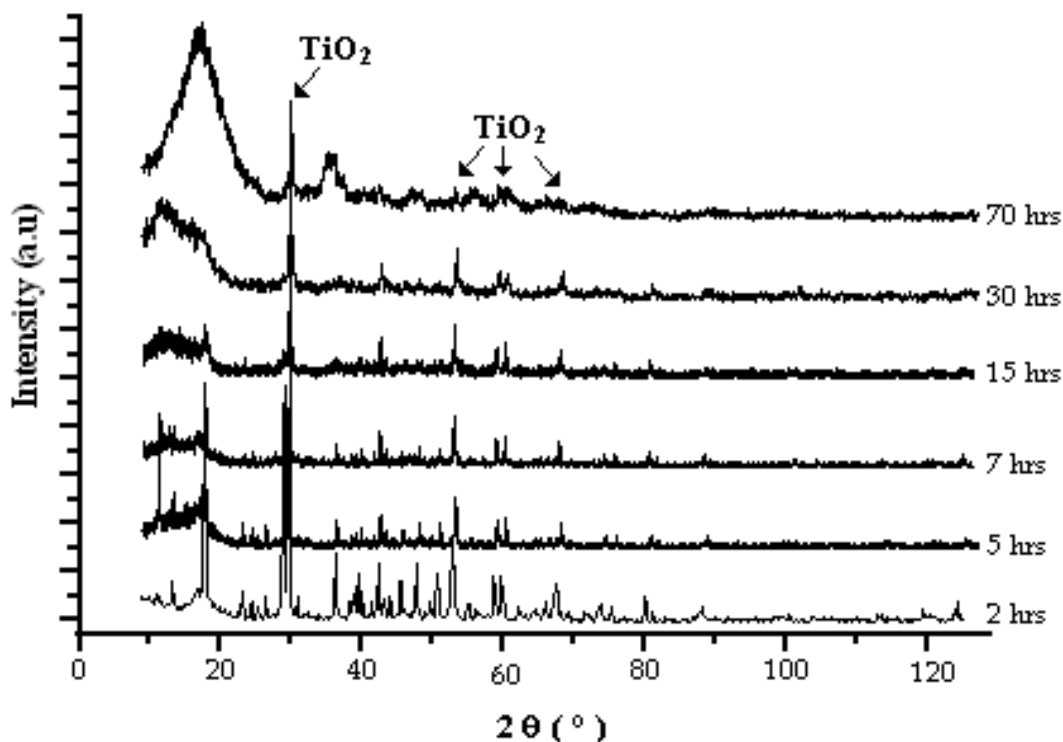


Figura 2. Difracción de rayos X, de las muestras molidas, sistema II.

Los resultados de textura de las muestras de los sistemas I y II se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades Texturales por Fisisorción de nitrógeno.

Muestra	Tiempo de molienda (hrs)	Área (m ² / g)	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro [Å]
I-1	2	1.22	0.001084	35.3299
I-2	5	* * * * *	0.030854	* * * * *
I-3	8:30	2.54	0.003305	51.9844
I-4	15	4.62	0.004345	37.5618
I-5	30	* * * * *	0.006586	* * * * *
I-6	70	5.75	0.013792	95.8954
II-1	2	40.83	0.049197	48.1893
II-2	5	58.29	0.069337	47.5744
II-3	7	51.92	0.067855	52.2725
II-4	15	25.25	0.071027	112.51
II-5	30	4.80	0.01684	140.0726
II-6	70	24.48	0.052675	86.0507

Se observa que para el sistema I, las muestras presentan áreas (BET) muy pequeñas comprendidas entre 1.22 y 5.75 m²/g, comparadas con el sistema II, que presenta valores entre 24.48 y 58.29 m²/g; excepto la muestra II-5 que presentó un valor pequeño en área. La isoterma correspondiente a la muestra II-6 se encuentra en la Figura 3. La isoterma es del tipo III y posee histéresis del tipo H3, cuyos poros se asocian con cilindros abiertos. En general, lo significativo de estas muestras es la naturaleza de sus poros, mayoritariamente están constituidos por mesoporos y una pequeña cantidad de macroporos.

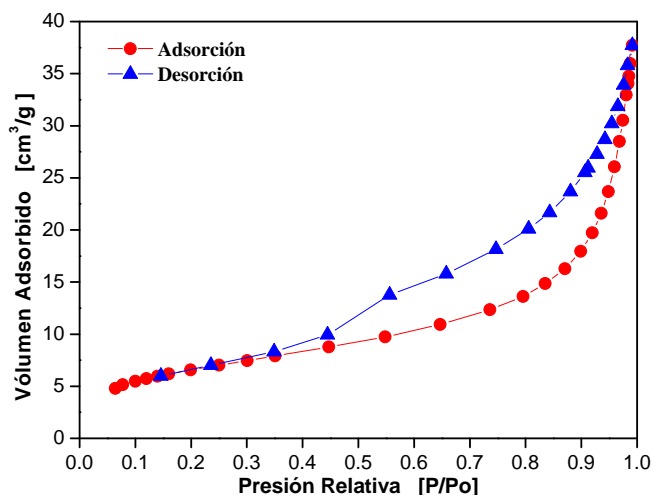


Figura 3. *Isoterma de sorción de la muestra II-6.*

La distribución de diámetro de poro puede ser apropiadamente descrita por un modelo Unimodal (para la adsorción) y Bimodal Gaussiano (para la desorción) para la muestra II-6 se observa este comportamiento en la Figura 4.

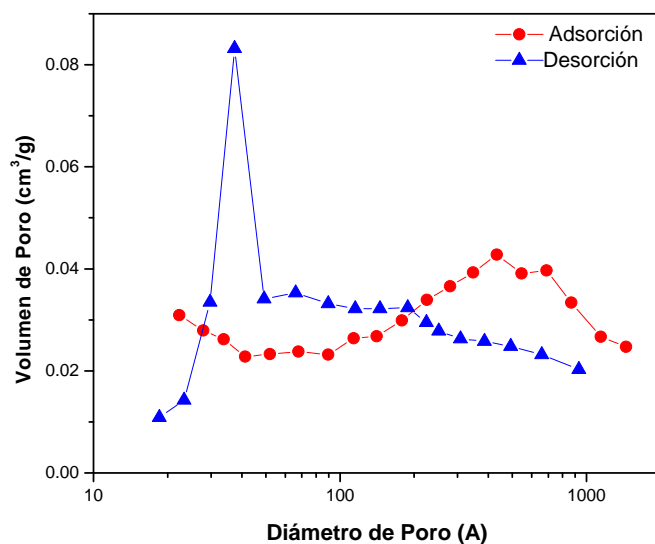


Figura 4. *Distribución de Diámetros de poro, muestra II-6.*

Se realizó microscopia electrónica de transmisión para conocer el tamaño de partícula, dispersión de nanopartículas y estudiar la morfología de las muestras I-1, I-5, I-6, II-1, II-5, II-6. Se observaron una variedad de formas y tamaños de partícula; en las muestras de la serie I el tamaño de partícula promedio cambió con el tiempo de molienda de 135 nm (2h), 75 nm (30h), 130 nm (70h).

En el caso de las muestras de la serie II, se observa una distribución homogénea de nano partículas con Zr en la superficie de las partículas más grandes de anatasa; el tamaño promedio de las partículas de anatasa no cambió mucho con el tiempo de molienda 125-135 nm (2h), 130 nm (30h), 120-200 nm (70h), pero la distribución de nano partículas de aproximadamente 2 nm sobre la superficie fue mas homogénea al aumentar el tiempo de molienda, como se aprecia en la Figura 5. En ambos sistemas, las muestras con 70 hrs. de tiempo de molienda aumentaron de tamaño, probablemente por la formación de alguna aleación Ti-Zn; en ambas series estas muestras (I-6 y II-6) cambian considerablemente la tendencia de absorción de hidrógeno como se observa en la Tabla 1.

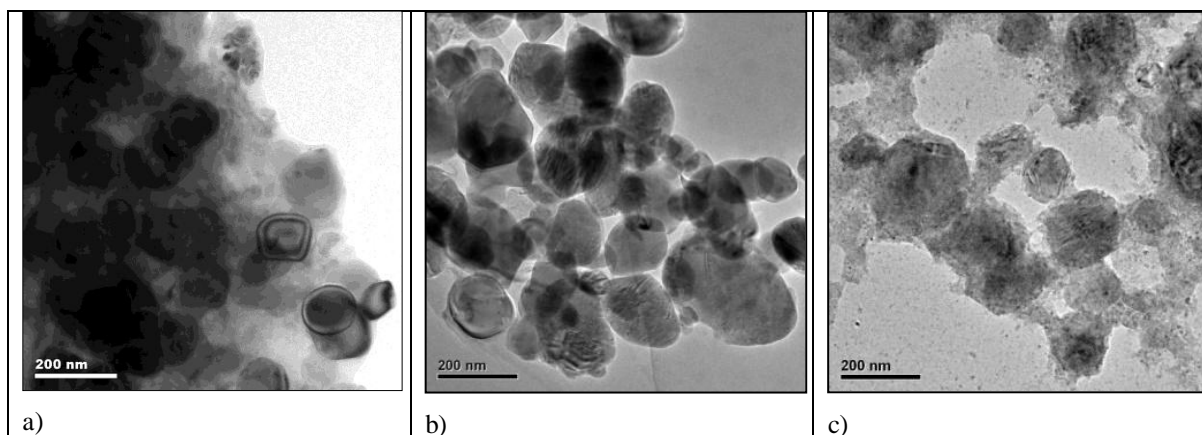


Figura 5. Micrografías adquiridas a 19,500X. a) muestra I-1, b) muestra I-6, c) muestra II-6.

Los patrones de difracción de área selecta de las muestras I-1 y I-5 fueron muy débiles y difusos lo cual limitó la obtención de imágenes de campo oscuro; esto indica que las áreas dominantes con aglomerados de Acetil acetato de Zr (monoclínico) son menos cristalinas que la muestra I-6 y las muestras de la serie II que presentaron patrones de difracción de electrones con reflexiones más fuertes y definidas. Las imágenes de campo oscuro de estas últimas indican la formación de dominios cristalinos lo que se traduce en una mayor cristalinidad de las muestras, en particular de la muestra I-6 de la serie I, de acuerdo a la Figura 6.

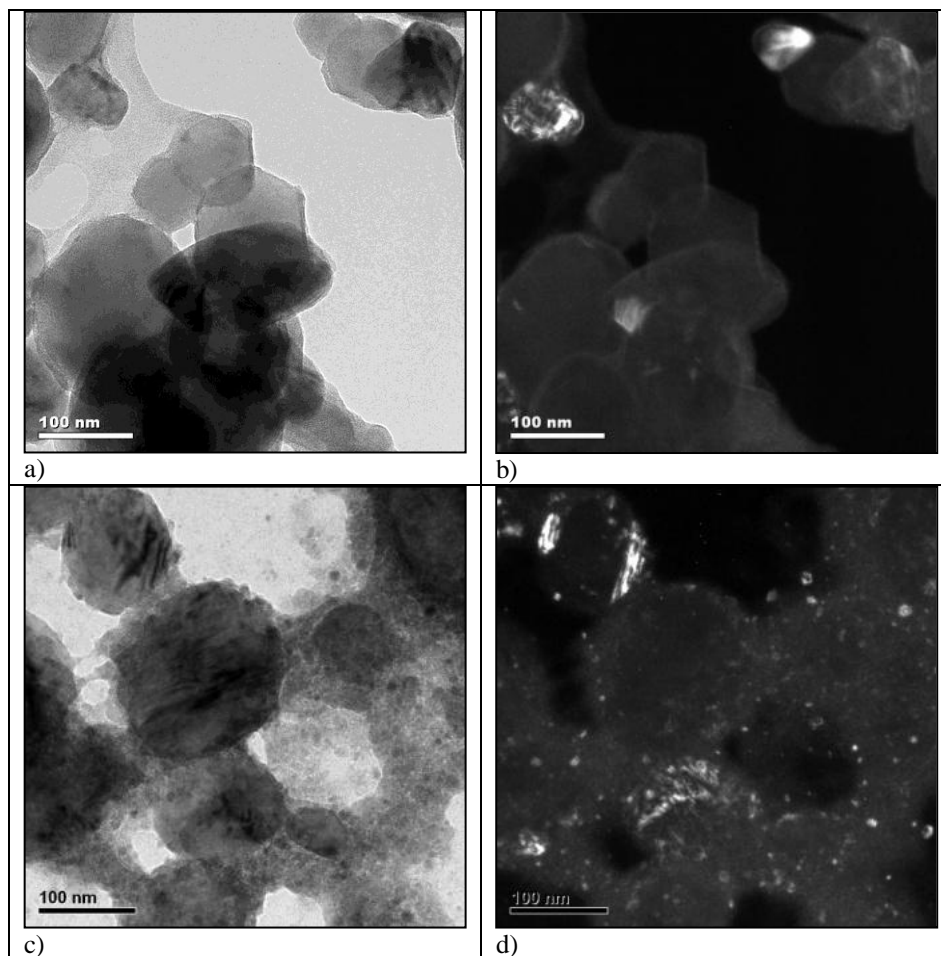


Figura 6. Imágenes tomadas a 38,000X. a) campo claro muestra I-6, b) campo oscuro muestra I-6, c) campo claro muestra II-6 y d) campo oscuro muestra II-6.

El aumento en la cantidad y distribución homogénea de nano partículas con Zr en la superficie de las partículas de anatasa en las muestras de la serie II están directamente relacionadas con la capacidad de desorción del hidrógeno y con la formación de un pico ancho que se identifica por difracción de rayos-X en $2\theta=18.39^\circ$; lo ancho del pico indica la reducción de tamaño de las nanopartículas con Zr. En el caso de las muestras del sistema I, no hay un cambio apreciable en la morfología de la anatasa y no se identificaron nanopartículas, lo cual coincide con los difractogramas de Rayos-X donde no aparece el pico antes mencionado y prácticamente no hay diferencia en los difractogramas a los diferentes tiempos de molienda; a



pesar de ser las que sorbieron mayores cantidades de hidrógeno, no fueron capaces de liberarlo a las condiciones de temperatura y presión utilizadas.

4.- Conclusiones

El aumento en el tiempo de molienda mecánica combinado con la presencia de $ZrCl_4$ en el sistema II promovió la formación y distribución homogénea de las nanopartículas incrementando la capacidad de almacenamiento del material. La mejor muestra es la muestra II-6 debido a que a pesar de los altos porcentajes de almacenamiento de hidrógeno en las muestras del sistema I, éstas no servirían de mucho para este fin ya que únicamente están formando hidruros pero sin liberar el hidrógeno atrapado dentro de ellas. La muestra II-6 es la que tiene la mejor capacidad para almacenar y ésta desorbe el hidrógeno. El sistema I no logra desorber el hidrógeno, al menos hasta $500^{\circ}C$, posiblemente requiera mayores temperaturas.

Del análisis de DRX: el $ZrCl_4$ ya no está presente como tal ya que los picos obtenidos de las moliendas no coinciden con la tarjeta reportada para este compuesto; así mismo, se observa que el TiO_2 continúa presente.

En cuanto a textura, las muestras presentan isothermas del tipo III e histéresis tipo H3, cuyos poros son parecidos a cilindros. Lo significativo de estas muestras es su naturaleza porosa, la cual en su mayoría se compone por mesoporos y poca cantidad de microporos.

El aumento en la cantidad y distribución homogénea de nano partículas con Zr en la superficie de las partículas de anatasa en las muestras de la serie II están directamente relacionadas con la capacidad de desorción del hidrógeno y con la formación de un pico ancho que se identifica por difracción de rayos-X en $2\theta=18.39^{\circ}$; lo ancho del pico indica la reducción de tamaño de las nanopartículas con Zr.

5.- Agradecimientos

Los autores J. S., B. Z., M. O., agradecen el apoyo económico de beca COFAA otorgado por el IPN.

6.- Referencias

- [1] British Patent , *BP Statistical Review of World Energy*. London (2004).
- [2] F. Gennari, *Grupo Fisicoquímica de Materiales, U.A. Tecnología de Materiales y Dispositivos* (TEMADI). Argentina (2005).



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- [3] A. Gil Bravo, *Universidad Pública de Navarra*, (2005).
- [4] I. D. Gustov, *Journal Hydrogen Energy*, 14, No. 11 (1989) 777-784.
- [5] D. Gutiérrez Montes de O., Tesis Profesional “*Síntesis y Caracterización de Sistemas de Ti-Zr para almacenamiento de hidrógeno*” IPN-ESIQIE (2007).



**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS DE NÍQUEL SOBRE
NANOTUBOS DE CARBONO POR ELECTROLESS Y SU APLICACIÓN EN EL
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

Mayra Zyzlila Figueroa-Torres¹, Carlos Domínguez-Ríos¹, José Gerardo Cabañas-Moreno²,
Karina Suarez-Alcántara², Alfredo Aguilar-Elguézabal¹.

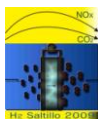
¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.
Depto. de Química de Materiales. Miguel de Cervantes 120,
Complejo Industrial Chihuahua, CP. 31130, Chihuahua, Chihuahua, México.
Tel +52 614 4391109; fax: +52 614 4391130.

E-mail: alfredo.aguilar@cimav.edu.mx m_zyzlila@yahoo.com.mx

² Departamento de Ciencia de Materiales, ESFM-IPN UP-ALM,
Apdo. Postal 21-408, C.P. 04021, México, DF, México

RESUMEN

La búsqueda de un sistema de almacenamiento apropiado para la industria del transporte se ha convertido en un tema estratégico de investigación para poder implementar el uso del hidrógeno como portador de energía. Los nanotubos de carbono (NTC) son materiales potencialmente interesantes en el almacenamiento de hidrógeno. En este trabajo se investigaron las condiciones de depósito para dispersar en un sólo paso nanopartículas de níquel por la técnica de electroless sobre la superficie de los nanotubos de carbono y se estudió su influencia en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Los materiales se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y transmisión. Mediante isoterma de adsorción de nitrógeno se determinó el área superficial de los materiales. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno se estudió a la temperatura de 77 K y presión atmosférica y también a 303 K y presiones de 0.1-5 MPa. Los resultados muestran que se obtuvieron nanopartículas esféricas de níquel altamente dispersas sobre los nanotubos de carbono con un tamaño promedio de 3-9 nm. La adición de níquel sobre los nanotubos de carbono mejora significativamente su capacidad de almacenamiento de hidrógeno, se encontró que a 303 K y 5 MPa el factor de incremento fue de hasta 2 veces en comparación con los nanotubos sin níquel.



1.- Introducción

El desarrollo y la implementación de combustibles alternos que sean medioambientalmente aceptables es un área de gran interés. El hidrógeno como portador de energía es una de las mejores opciones que existen para usarse como combustible no contaminante. La mejor característica que ofrece es su poder calorífico por unidad de masa, siendo el más alto dentro del grupo de los combustibles químicos y es casi 3 veces mayor al del petróleo. Sin embargo, el hidrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica es un gas y su densidad por unidad de volumen es baja, siendo esto lo que genera dificultades físicas y económicas en su almacenamiento¹. Se han llevado a cabo a nivel mundial una gran cantidad de investigaciones para desarrollar materiales que cumplan los requisitos de almacenamiento de hidrógeno para la industria automotriz con la intención de hacerlo competitivo con los combustibles fósiles².

La adsorción de hidrógeno en nanoestructuras de carbono mediante fisisorción es una alternativa prometedora para reducir el elevado volumen que implica su almacenamiento²⁻⁴. Los NTC llamaron la atención como posibles materiales para adsorber hidrógeno sobre todo porque su interior es hueco y el hidrógeno podría adsorberse en la pared interna y externa¹. Se ha demostrado que los compuestos nanoestructurados constituidos por NTC-metales o NTC-óxidos son buenos materiales para almacenar hidrógeno porque se logra incrementar la capacidad de almacenamiento y se mejora la cinética de adsorción ya que se consigue un estado de hibridación especial s-p-d, adicionalmente, en estos sistemas, los metales disocian la molécula de hidrógeno difundiendo el hidrógeno atómico hacia la superficie de los NTC por medio del fenómeno de spillover³⁻⁶. Para que este tipo de materiales tengan un buen desempeño en el almacenamiento de hidrógeno es indispensable que las nanopartículas metálicas se encuentren en la pared externa, también debe de existir un contacto íntimo entre el metal y la superficie de los NTC y que el metal se encuentre altamente disperso, lo cual lo determina en gran medida la técnica utilizada para depositarlos^{7,9,10}. Los sistemas NTC-metal más estudiados son Ti, V, Pd y Pt⁶⁻¹⁰. Sin embargo, el sistema NTC-Ni ha sido muy poco estudiando a pesar de que se han reportado buenos resultados en el almacenamiento de hidrógeno y a las ventajas desde el punto de vista económico e industrial que ofrece el níquel^{11,12}.

Experimentalmente resulta complicado dispersar metales sobre la superficie de los NTC que estén formados por aglomerados de unos cuantos átomos metálicos. Las técnicas convencionales para sintetizar CNT-metales son molienda mecánica, reducción en fase condensada, impregnación incipiente y microemulsión, los resultados publicados muestran que es difícil controlar la cantidad y la morfología final de las partículas y en algunos casos se destruye la estructura intrínseca de los NTC⁶⁻¹⁰.

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos para la formación de compuestos NTC-Ni utilizando la técnica de electroless como una ruta alterna de síntesis. Las condiciones de depósito convencionales para obtener recubrimientos metálicos de níquel se modificaron para depositar nanopartículas de níquel altamente dispersas en la superficie externa de los NTC. La capacidad de adsorción de hidrógeno de estos compuestos se analizó a baja temperatura (77 K) y presión atmosférica así como a presiones de 0.1-5 MPa y 303 K.

2.- Condiciones experimentales

Los NTC multiparedes se prepararon a partir de una mezcla de hidrocarburos-ferroceno en el interior de un tubo de cuarzo a 1123 K. Los hidrocarburos utilizados fueron tolueno y acrilonitrilo. La mezcla hidrocarburo-ferroceno se introdujo utilizando un flujo de argón de 1 L/min.

Los NTC se funcionalizaron por activación química con KOH en una relación en peso de 1 NTC: 4 KOH con un flujo de N₂ de 150 cm³/min a 1073 K durante 30 minutos. Después del proceso de activación los NTC se lavaron con HCl (5M) y después con HNO₃ (3M), se enjuagaron varias veces con agua destilada y se dejaron secar en una estufa durante 8 h a 383 K.

Para depositar el níquel en los NTC se empleó la técnica de Electroless. Se utilizaron varios baños con diferentes concentraciones de la sal de níquel y se probaron dos agentes reductores. Las características de los baños utilizados y las condiciones experimentales para cada baño se muestran en la tabla I.

Tabla I. Componentes, concentraciones y condiciones experimentales de los baños de electroless

		DMAB			Baño con hidracina	
		A	B	C	g/L	
		g/L	g/L	g/L		
Fuente de Ni	NiSO ₄ •6H ₂ O	57.6	40	30	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ •4H ₂ O	29.86
Acomplejante	Na ₃ (citrato)	44	30.7	23	Na ₂ EDTA	5.96
Estabilizador	2MBT mg/L	12.5	8.7	5	Ácido láctico	13.51
Agente reductor	DMAB	23.6	15.3	3.9	Hidracina	12.82
					NaOH	7.5
Condiciones experimentales	pH	6			pH	9.6
	Temperatura	333-353 K			Temperatura	333-353 K
	Tiempo	5-60 min			Tiempo	5-60 min



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Las concentraciones de los baños con DMAB (Complejo de dimetilaminoborano) se tomaron del trabajo realizado por Mallory and Hajdu¹³ y el de hidracina del trabajo de Haag et al¹⁴. Estos baños fueron diseñados para recubrir con Ni superficies metálicas así que el proceso se modificó para promover el depósito sobre los NTC. Los baños de electroless se prepararon en un vaso de precipitado con agua tridestilada mezclando los reactivos siguiendo el orden mostrado en la tabla I. El baño de electroless se deja en agitación durante 24 horas antes de ser utilizado. Se colocaron 0.15 g de NTC en 100 mL de solución. Previo al depósito se dispersaron en ultrasonido y después se realizó el depósito a la temperatura y tiempo de inmersión deseados. Los nanotubos se separan del baño mediante filtración. Se enjuagan varias veces con agua destilada y se dejan secar al aire en una estufa a 383 K por 8 horas.

La morfología de los depósitos así como la dispersión de níquel se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio Jeol JSM-7401 así como por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio marca Philips modelo CM-200 con un voltaje de aceleración de 200 KV, estos aparatos se encuentran equipados con un sistema para espectroscopia de rayos-X (EDS) marca EDAX, el cual se utilizó para identificar las partículas de níquel.

La evaluación de los parámetros texturales se realizó en el equipo Quantachrome Autosorb 1 mediante la adsorción de N₂ a 77 K y presiones relativas (P/P_0) de 0.05 a 0.995. Previo a las mediciones, las muestras se desgasificaron a 573 K durante 3 h. El área superficial BET (A_{BET}) se calculó a partir de la isoterma de adsorción aplicando la ecuación BET. El volumen total (V_T) se determinó a 0.95 P/P_0 .

Las isothermas de adsorción de hidrógeno a presión atmosférica y 77 K se realizaron en el equipo Quantachrome Autosorb 1 en el intervalo de presiones relativas P/P_0 de 0.05 a 0.995. P_0 es casi igual a la presión atmosférica y corresponde a 87992 Pa para la ciudad de Chihuahua. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno se calculó utilizando la ecuación de los gases ideales y el valor del volumen de hidrógeno adsorbido cuando P/P_0 es de 0.995. Se utilizó hidrógeno de alta pureza para estas mediciones.

La evaluación de la adsorción de hidrógeno a altas presiones y 303 K se llevó a cabo en un sistema gravimétrico equipado con una microbalanza y levitación magnética PCTM-6000 (Techno System CO. LTD). Previo a las mediciones, las muestras se pre-trataron a 673 K por 2 horas en vacío. Las mediciones se realizaron a temperatura constante de 303 K y la presión se incrementó en el intervalo de 0.1 MPa a 5 MPa. La cantidad de hidrógeno adsorbida se calculó por el cambio de peso presentado en la muestra utilizando el software proporcionado por el proveedor.

3.- Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la morfología de los NTC sintetizados con tolueno y acrilonitrilo. Los NTC multiparedes crecen de manera perpendicular sobre la superficie interna del tubo de cuarzo con una longitud aproximada de 230 μm (Figura 1a y 1d). Su diámetro externo varía entre 30 y 80 nm.

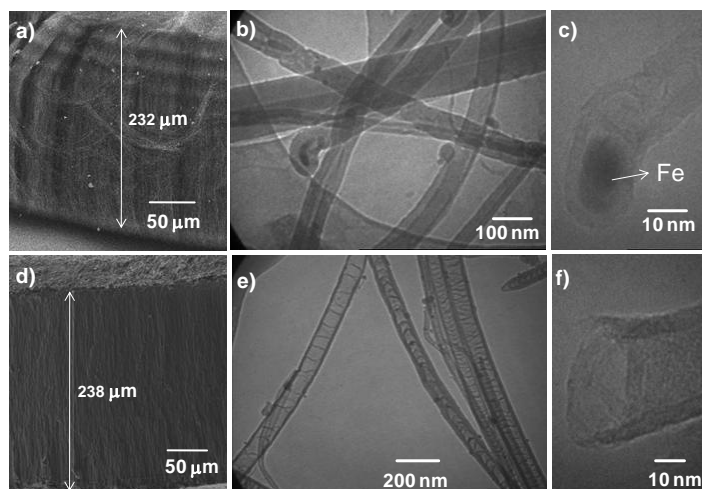


Figura 1. Micrografías de los NTC a), b) y c) tolueno; d), e) y f) acrilonitrilo.

La principal diferencia entre los nanotubos sintetizados con tolueno y acrilonitrilo es el número de paredes internas. Los NTC de tolueno tienen muchas paredes internas, el diámetro interior es pequeño y la mayoría de los externos se encuentra tapados por átomos de Fe. En la figura 1e se puede apreciar que los NTC de acrilonitrilo presentan pocas paredes internas, el espesor de estas paredes es de aproximadamente 15 nm por ello su diámetro interior es grande, de alrededor de unos 70 nm, esta característica no es común en los NTC multiparedes convencionales sintetizados con fuentes de carbono como hexano, benceno o tolueno. Además, las puntas no se encuentran bloqueadas por átomos de Fe, la mayoría de estos átomos se localizan en las paredes externas en forma de nanopartículas esféricas.

La figura 2 ilustra la morfología de los NTC después de que se sometieron a activación química con KOH. Con este tratamiento se generan defectos sobre la superficie externa de los nanotubos además de que se quedan anclados grupos funcionales de oxígeno.

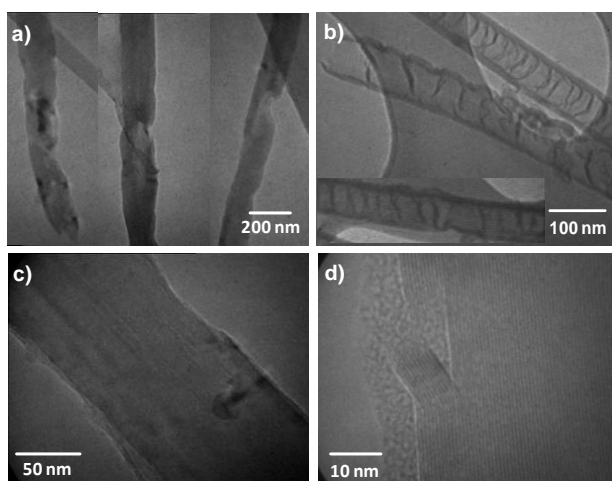


Figura 2. Micrografías de los NTC después del proceso de activación con KOH.

Aunque se generan una gran cantidad de defectos superficiales y parte de las paredes externas se desprenden los NTC conservan su forma tubular característica. En algunos casos los nanotubos se trozan. La mayoría del Fe se elimina con el tratamiento con ácidos aplicado después del proceso de activación y los extremos de los NTC de tolueno se destapan.

3.1. Dispersión de níquel por Electroless.

Para la dispersión de níquel por electroless se utilizaron dos agentes reductores el DMAB y la hidracina. Primero se hicieron varios experimentos utilizando NTC sin tratamiento. En todos los experimentos realizados no se deposita el níquel aún cuando la temperatura de depósito fue de 353 K y tiempos de inmersión de 60 minutos. En los trabajos¹⁵⁻¹⁷ donde se han hecho depósitos de níquel por electroless, previo al depósito, los NTC se sometieron a un tratamiento de sensitización-activación de la superficie. Este tratamiento consiste en sensibilizar la superficie externa de los NTC con SnCl_2 para posteriormente activarla depositando semillas de Pd, los cuales actúan como sitios donde inicia la reacción de electroless y se anclan los primeros átomos de níquel.

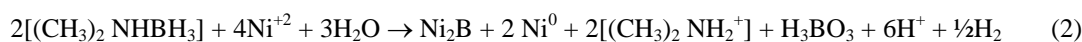
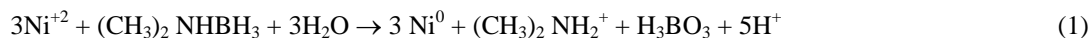
En los NTC activados con KOH (funcionalizados) se depósito níquel sin llevar a cabo el tratamiento de sensitización-activación. La principal diferencia entre los NTC sin tratamiento y los funcionalizados es que en la superficie de los funcionalizados, se encuentran anclados en la pared externa una gran cantidad de grupos OH^- , los cuales reaccionan con los iones de níquel del baño formando un hidróxido de níquel, éste queda

anclado en la superficie externa de los NTC, posteriormente, este hidróxido de níquel es reducido por el agente reductor (DMAB o hidracina) formando así las primeras semillas de níquel para la subsecuente formación de aglomerados de nanopartículas de níquel y si el tiempo de inmersión es prolongado los aglomerados van creciendo hasta formar una película de níquel (Figura 3).



Figura 3. Etapas del depósito de Níquel por electroless en los NTC.

Cuando se utiliza como agente reductor el DMAB algo del boro se co-deposita debido a la descomposición del agente reductor obteniéndose así una mezcla de fases Ni + Ni₂B. La reacción de reducción involucra la formación de H₃BO₄ y el desprendimiento de 3 iones hidruro (H⁻), los cuales proporcionan el par de electrones para reducir los iones de níquel. La reducción de Ni⁺² con DMAB se describe de acuerdo a las reacciones 1 y 2¹³:



Cuando se utiliza la hidracina se obtienen depósitos sólo de níquel de alta pureza. La hidracina se oxida dando como productos de reacción N₂ y H₂O y la reacción de reducción es la siguiente¹³:



La hidracina se caracteriza por ser un poderoso agente reductor, la reacción anterior explica la eficiencia de la hidracina para reducir el ion Ni⁺² ya que lo reduce sin la necesidad de formar especies intermedias.

Con los baños DMAB se observó que ya sea a 353 K, 343 K ó 333 K si el tiempo de depósito es menor a 5 minutos no se deposita níquel. Las primeras semillas de níquel se depositan entre 8 y 10 minutos de tiempo de inmersión. Pero una vez que se han depositado esas semillas la velocidad de la reacción incrementa considerablemente, además, la reacción tiene un carácter autocatalítico, es decir, el níquel se deposita de

manera continua y el depósito no se detiene hasta que se agotan los iones Ni^{2+} ó se descompone por completo el agente reductor. Por ello, con los baños DMAB es muy complicado controlar la velocidad de la reacción y evitar que se recubran los NTC ya que una vez que se han depositado los primeros núcleos de níquel, se observó que en sólo unos cuantos minutos (entre 11 y 15 minutos de inmersión) se recubren por completos los NTC y el depósito se aprecia a simple vista. En la figura 4 se muestra la morfología de los depósitos de níquel en los NTC obtenidos con el baño DMAB-A y la temperatura de depósito de 353 K.

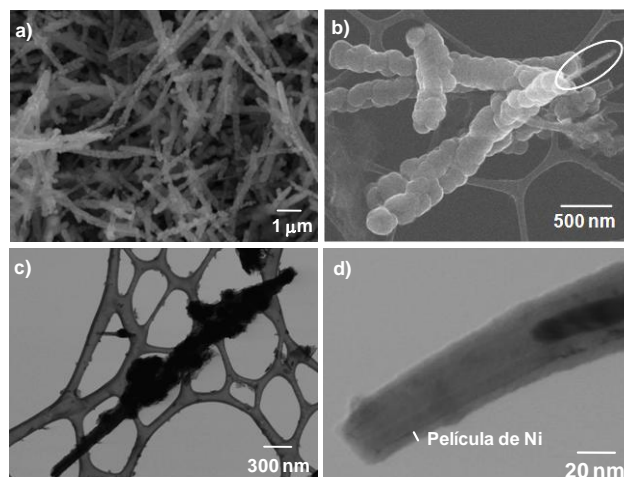


Figura 4. Micrografías de los depósitos de Ni con el baño DMAB-A a 353 K y 15 min de inmersión

En la figura 4a se observa que los nanotubos se encuentran recubiertos por completo. Si se hace un acercamiento, en las figuras 4b, 4c y 4d es posible apreciar que la cantidad de níquel depositado es tanta que se forman esferas de níquel alineadas a lo largo de la pared externa de los NTC y que también hay zonas donde el recubrimiento es poco (figura 4d). Estos resultados no son deseables en aplicaciones para adsorción de hidrógeno ya que se bloquean los sitios preferenciales para la adsorción del hidrógeno y el acceso al interior de los NTC.

Para tratar de controlar la velocidad de la reacción y obtener nanopartículas de níquel se realizaron experimentos con este mismo baño disminuyendo la temperatura de depósito a 343 K, sin embargo, el resultado fue el mismo que a 353 K, es decir, rápidamente se recubren los NTC. Si la temperatura de depósito se baja más, a 333 K no es posible depositar níquel aún cuando el tiempo de inmersión sea mayor a 60 minutos. Lo anterior puede atribuirse a que la energía de activación para que se depositen las primeras

semillas de níquel es alta y que a 333 K no se alcanza la energía necesaria para iniciar la reacción. Por consiguiente, se consideró conveniente disminuir la concentración de la sal de níquel en el baño. Con el baño DMAB-B se observó un comportamiento muy similar al baño DMAB-A. Al disminuir más la concentración de la sal de níquel, baño DMAB-C no se consigue depositar el níquel aún cuando la temperatura de depósito es de 353 K y tiempos de inmersión largos.

Por otra parte, con el baño de hidracina se consigue depositar nanopartículas de níquel en todas las condiciones probadas, a 333, 343 y 353 K con tiempos de inmersión entre 5 y 60 minutos, en ninguno de los experimentos se llegó a formar la película de níquel. La morfología de los depósitos se muestra en la figura 5.

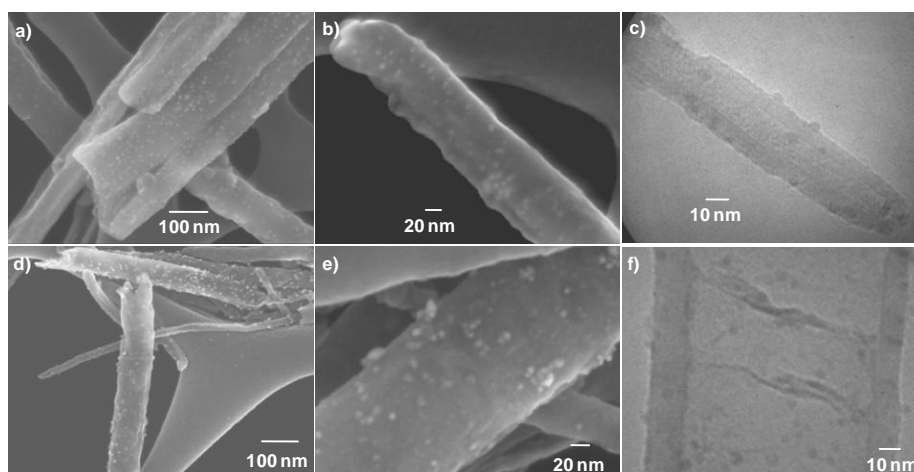
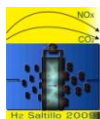


Figura 5. Micrografías de los depósitos de Ni con el baño de hidracina a 333 K y 15 min de inmersión, a), b) y c) NTC de tolueno; d), e) y f) NTC de acrilonitrilo.

De acuerdo con el análisis EDS realizado en el MEB y TEM las esferas en la superficie externa de los NTC corresponden a los aglomerados de níquel depositado. Se aprecia que existe una buena dispersión de las nanopartículas y que su tamaño se encuentra en el rango de 3-9 nm. Al aumentar la temperatura de depósito solo se incrementa la cantidad de níquel y con tiempos de inmersión largos se promueve el crecimiento de los aglomerados.

3.2. Adsorción de hidrógeno.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Las propiedades texturales y la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K y presión atmosférica de los NTC sin tratamiento, funcionalizados y con níquel disperso se reportan en la tabla II. El área superficial de lo NTC sin tratamiento sintetizados con tolueno es de 25.2 m²/g y la de los de acrilonitrilo es casi el doble. Para ambos tipos de NTC se observa que el proceso de activación con KOH incrementa considerablemente el área superficial y aunado a ello un incremento de aproximadamente en triple en la capacidad de adsorción de hidrógeno. El incremento se atribuye a la gran cantidad de defectos superficiales generados por la activación química los cuales son sitios preferenciales para que se adsorba el hidrógeno¹⁸.

Tabla II. Propiedades Texturales y adsorción de hidrógeno a 77 K y P atm.

	Tratamiento	A _{BET} (m ² /g)	V _T (m ² /g)	%H ₂
Nanotubos de Tolueno	Sin tratamiento	25.2	0.042	0.04
	Funcionalizados	47.5	0.092	0.12
	Fun. con Ni	51.8	0.095	0.15
Nanotubos de Acrilonitrilo	Sin tratamiento	48.6	0.091	0.05
	Funcionalizados	144	0.361	0.16
	Fun. con Ni	145	0.363	0.17

También se aprecia que con la dispersión de níquel la cantidad de hidrógeno adsorbida es prácticamente la misma. De los resultados se infiere que las condiciones de medición no son las adecuadas para que se presente el fenómeno de spillover que permite la descomposición del hidrógeno y su difusión a la estructura de carbono, ya que para ello se requieren temperaturas mayores y presión, por lo tanto la adsorción de hidrógeno es únicamente por fisisorción aún cuando existe Ni presente.

Las isothermas de adsorción de hidrógeno a 303 K en función de la presión se muestran en la figura 6.

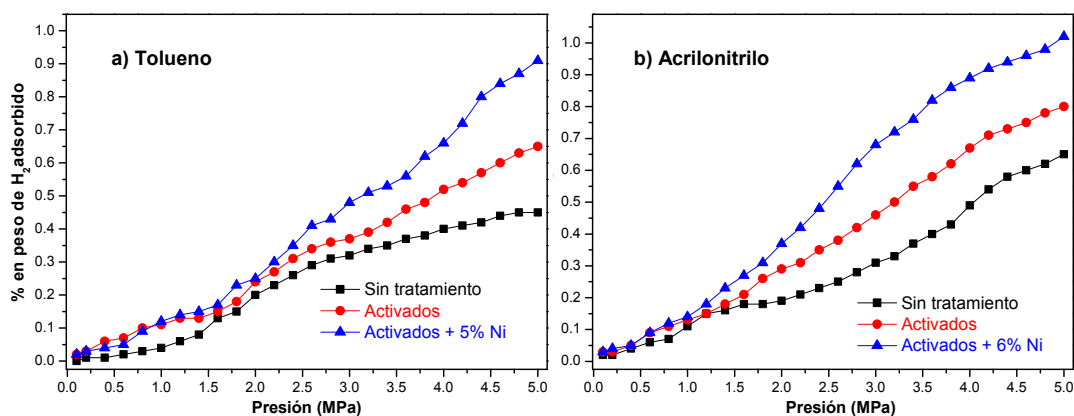


Figura 6. Por ciento en peso de H_2 a 303 K y varias presiones.

La adsorción de hidrógeno en los NTC es una función lineal de la presión aplicada. A 5 MPa las muestras aún no se han saturado lo que sugiere que si se continúa incrementando la presión seguiría aumentando su capacidad de adsorción de hidrógeno. Para ambos tipos de NTC a presiones menores a 1.5 MPa no existe gran diferencia entre los NTC sin tratamiento, los funcionalizados y los que tienen Ni. La diferencia comienza a notarse a presiones a partir de 2 MPa.

Los NTC funcionalizados presentan una mayor adsorción de hidrógeno que los que no tienen tratamiento. En este caso, la adsorción de hidrógeno se da únicamente por fisisorción, presentándose la formación de una monocapa propiciada por la acción de la presión. El incremento en los NTC funcionalizados se debe a que los defectos superficiales generados incrementan el área superficial además de que son lugares preferenciales para la adsorción. Los NTC de tolueno sin tratamiento a 5 MPa adsorben 0.44 % de H_2 , al funcionalizarlos adsorben 0.65 % de H_2 y presentan un factor de incremento de 1.45, mientras que los de acrilonitrilo sin tratamiento adsorben 0.64 % de H_2 y los funcionalizados 0.8 % de H_2 , el factor de incremento es de 1.2 veces en comparación con los NTC sin tratamiento.

A 5 MPa los NTC de tolueno con Ni adsorben 0.92 % de H_2 y los de acrilonitrilo 1.03 % de H_2 , es decir, con níquel disperso se logra duplicar la adsorción de hidrógeno en comparación con el material sin tratamiento. Este aumento no puede atribuirse a las diferencias superficiales entre los NTC sin tratamiento y los que tienen níquel, ni tampoco a la adsorción del hidrógeno por el níquel. Aunque se asuma que el níquel se encuentre cien por ciento disperso y que cada átomo de níquel absorba 1 átomo de hidrógeno, para un 6 % en peso de níquel, el níquel por si mismo sólo adsorbería 0.03 % en peso de hidrógeno. Así que sumando las contribuciones individuales de los NTC y la del níquel el total de hidrógeno adsorbido sólo sería ligeramente mayor a la de los NTC sin níquel. Por lo tanto, el incremento en la cantidad de hidrógeno adsorbido se



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

atribuye a la adsorción por el mecanismo de spillover en donde la molécula de hidrógeno se disocia y migra hacia la superficie de los NTC, el hidrógeno atómico se difunde y se estabiliza en la red del grafito. Este aumento también está relacionado con la buena dispersión del níquel depositado por la técnica de electroless y a que los aglomerados son pequeños, existiendo de esta forma un excelente contacto entre el níquel y la superficie de los NTC lo que facilita la migración y absorción de los átomos de hidrógeno.

4.- Conclusiones

Los resultados muestran que la técnica de electroless es una ruta viable para depositar nanopartículas de níquel en un solo paso sobre la superficie externa de los NTC funcionalizados. Aglomerados pequeños de nanopartículas de níquel altamente dispersos se obtienen cuando se utiliza el baño de hidracina. A 77 K y presión atmosférica la funcionalización de los NTC favorece la adsorción por fisisorción incrementando hasta el triple la capacidad de adsorción de hidrógeno. La dispersión de nanopartículas de níquel promueve significativamente la adsorción de hidrógeno, incrementándose hasta 2 veces con respecto a los NTC sin tratamiento a 303 K y 5 MPa.

5.- Agradecimientos

A CONACYT por el apoyo a través del proyecto No. 47776, a Roal Torres Sánchez y Manuel Román Aguirre de CIMAV por el apoyo técnico.

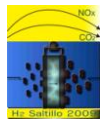
6.- Referencias.

- ¹ Louis Schlapbahr and Andreas Züttler. *Nature* 414 (2001) 353.
- ² Yuda Yürüm, Alpay Taralp, T. Nejat Veziroglu. *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 3784.
- ³ Elena David. *J. Mater. Process. Tech.* 162-163 (2005) 169.
- ⁴ R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf. *J. Power Sources* 159 (2006) 781.
- ⁵ Lueking A, Yang RT. *J Catal.* 206 (2002) 165.
- ⁶ Yildirim T, Ciraci S. *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 175501.
- ⁷ Zacharia R, Rather S-U, Hwang SW, Nahm KS. *Chem. Phys. Lett.* 434 (2007) 286.
- ⁸ Lueking A, Yang RT. *AIChE J.* 49 (2003) 1556.
- ⁹ M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 (2007) 1024.
- ¹⁰ Sami-ullah Rather, Renju Zacharia, Sang Woon Hwang, Meharj-ud-din Naik, Kee Suk Nahm. *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 261.
- ¹¹ Hyun-Seok Kim, Ho Lee, Kyu-Sung Han, Jin-Ho Kim, Min-Sang Song, Min-Sik Park, Jai-Young Lee, and Jeung-Ku Kang. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8983.
- ¹² Angela Lueking and Ralph T. Yang. *J. Catal.* 206 (2002) 165.
- ¹³ G. O. Mallory, J. B. Hajdu. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society (AESF), N. Y. (1990)
- ¹⁴ S. Haag, M. Burgard, B. Ernst. *Surf. Coat. Tech.* 201 (2006) 2166.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ¹⁵ F.Z. Kong, X.B. Zhang, W.Q. Xiong, F. Liu, W.Z. Huang, Y.L. Sun, J.P. Tu, X.W. Chen. *Surf. Coat. Tech.* 155 (2002) 33.
- ¹⁶ Li-Ming Ang, T. S. Andy Hor, Guo-Qin Xu, Chih-hang Tung, Siping Zhao, and John L. S. Wang. *Chem. Mater.* 11 (1999) 2115.
- ¹⁷ Haijun Zhang, Xiangwei Wu, Quanli Jia, Xiaolin Jia. *Mater. Des.* 28 (2007) 1360.
- ¹⁸ Peng-Xiang Hou, Shi-Tao Xu, Zhe Ying, Quan-Hong Yang, C. Liu, Hui-Ming Cheng. *Carbon* 41 (2003) 2471.



ZEOLITA NATURAL MEXICANA, MATERIAL PARA SU POSIBLE USO EN EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

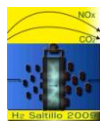
J. L. Iturbe-García, B. E. López Muñoz

Departamento de Química
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Teléfono: (01-55) 53297200 ext. 2264, fax: (01-55) 53297301, mail: joseluis.iturbe@inin.gob.mx

RESUMEN

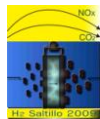
En este trabajo se presenta un estudio sobre el uso de una zeolita natural de origen mexicano como posible alternativa para almacenar hidrógeno. Este material zeolítico procede del Estado de Sonora, al cual se le disminuyó el tamaño de partícula mediante un tratamiento de molienda con un sistema de aleado mecánico durante 5 horas. El equipo de aleado mecánico se construyó en nuestro Instituto (ININ). Posteriormente, la zeolita en forma de polvo se caracterizó por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se sometió a calentamiento en un micro-reactor a 350°C y al mismo tiempo haciendo vacío durante 2 horas, para eliminar humedad y posibles gases que estuvieran atrapados en su estructura. En seguida, se disminuyó la temperatura a 10°C y se puso en contacto con hidrógeno de ultra alta pureza a una presión de 10 bars durante 10 minutos. El análisis de hidrógeno atrapado en la zeolita se realizó mediante cromatografía de gases. Los resultados por medio de los cromatogramas indican que la zeolita adsorbió y liberó al hidrógeno en condiciones totalmente distintas a lo reportado en la literatura, es decir, que en nuestras condiciones experimentales a baja presión y temperatura, el hidrógeno queda sorbido en este tipo de material.

Palabras clave: Zeolita, aleado mecánico, difracción de rayos X, almacenamiento de hidrógeno, cromatografía de gases.



1.- Introducción

Uno de los requisitos para que el hidrógeno pueda ser utilizado como combustible en las diferentes áreas de aplicación, varios métodos ya muy conocidos han sido propuestos para tal propósito, sin embargo hasta la fecha ninguno cumple las expectativas para ser utilizado de manera eficiente. En lo referente a la utilización de materiales sólidos contemplados para almacenar hidrógeno se puede decir que durante los últimos 10 años las investigaciones se han enfocado en diferentes tipos de alanatos, en particular el NaAlH_4 catalizado con Ti, el cual puede ser reversible con muy buena cinética y en condiciones moderadas¹. Otros tipos de compuestos han sido ampliamente estudiados para almacenar hidrógeno como son las imidas y amidas de Li y Mg, con capacidades de almacenamiento mayor a 6%, pero la cinética es muy lenta y se requiere de altas temperaturas para liberar al hidrógeno². Los hidruros complejos con alto contenido de hidrógeno son los borohidruros tal como el LiBH_4 (18.5%) y $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (14.9% en peso). Estos compuestos no son reversibles y son muy estables a diferencia de los alanatos, sin embargo, los estudios han sido muy limitados³. Recientemente los así llamados “hidruros desestabilizados” tal como la mezcla de LiBH_4 y MgH_2 son reversibles pero operan a muy altas temperaturas y la cinética es también muy lenta⁴. El compuesto de borohidruro de amina NH_4BH_4 se puede descomponer en cuatro etapas con rendimiento alto en hidrógeno. Hasta ahora el borano de amonio NH_3BH_3 ha sido el más estudiado⁵. El alano AlH_3 con 10.1% en peso de hidrógeno es otro material reversible y prometedor donde el hidrógeno puede ser liberado a casi 100°C, siendo el mayor reto el proceso de regeneración⁶. En materiales nanoporosos, las moléculas de hidrógeno se adsorben sobre la superficie y la cantidad de hidrógeno esta en función del área superficial. Las moléculas de hidrógeno se encuentran débilmente unidas y en la mayoría de los casos a baja temperatura (77K) se podrían usar en el almacenamiento de las moléculas de hidrógeno. El almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono se ha estudiado por algunos años, en materiales de carbón puro tal como los nanotubos o nanofibras de carbón, la máxima absorción ha sido menor a 5% a temperatura de 77K⁷. Recientemente se ha reportado un almacenamiento de 7% a 77K, en otro grupo de materiales llamados MOFs, las zeolitas presentan un área superficial baja a diferencia de los MOFs y así también bajo contenido de hidrógeno^{8,9}. Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas en cuanto a costos, peso, seguridad, capacidad de almacenamiento, condiciones de absorción/desorción (tanto de presión, como de temperatura). Como una de muchas alternativas, se puede contemplar el almacenamiento de hidrógeno encapsulado por medio de materiales microporosos de los cuales se han propuesto varios compuestos de este tipo. Uno de ellos son las zeolitas tanto naturales como sintéticas, las cuales son aluminosilicatos altamente porosos y cristalinos. Aunque la oclusión reversible de gases en las zeolitas es un fenómeno bien conocido^{10,11}, poca atención ha sido previamente contemplada para su uso como medio para almacenar hidrógeno^{12,13,14}.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

México cuenta con grandes yacimientos de zeolitas derivados de depósitos de rocas tobáceas del mesozoico y del cenozoico. Las zeolitas se encuentran en los Estados de Sonora, Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Guanajuato..., en el Estado de Guerrero existen yacimientos tan ricos como los del Estado de Sonora y Oaxaca. La clinoptilolita es muy estable a la deshidratación, y por lo tanto el agua se adsorbe con facilidad al igual que el bióxido de carbono¹. Su estabilidad térmica es de aproximadamente 700°C. Algunas zeolitas están formadas de varias fases, tiene un 23% de clinoptilolita y el resto de su composición mineralógica está dada principalmente por feldespatos, cristobalita, monmorillonita, mica, cuarzo y vidrio volcánico.

2.- Parte Experimental

La zeolita procede del Estado de Sonora, a la cual se disminuyó el tamaño de partícula mediante un molino tipo spex de alta energía construido en nuestro Instituto (ININ). La zeolita se colocó dentro del contenedor en una relación peso de la muestra/peso de los medios de molienda de 10/2. El tiempo de molienda fue de 5 horas. Después de este proceso de molienda, con el polvo se realizó una pastilla y en ambas formas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido con el objetivo de conocer la morfología y la composición elemental. Otra de las técnicas utilizadas para la caracterización de la zeolita fue la difracción de rayos X para conocer las diversas fases de este material. Por otro lado, la zeolita en forma de polvo se colocó en un vial y se sometió a calentamiento y al vacío dentro de un micro-reactor a 350°C durante dos horas para eliminar humedad y posibles gases que tuviera el material dentro de su estructura; posteriormente se enfrió el sistema a temperatura de 10°C y se introdujo hidrógeno de ultra alta pureza a una presión de 10 bars durante 10 minutos. El vial se retiró del sistema de hidrogenación y se tapó inmediatamente con un tapón de hule al cual se colocó un aro-sello de aluminio para evitar que el hidrógeno escapara. El análisis de hidrógeno se realizó por cromatografía de gases a diferentes intervalos de temperatura desde la ambiental (20°C) hasta 275°C, para lo cual se tomaron dos mL en cada toma de muestra y se inyectó solo uno en el cromatógrafo.

3.- Resultados y discusión

Los resultados que se obtuvieron al disminuir el tamaño de partícula de la zeolita tanto en polvo como en forma de pastilla se dan a conocer a continuación. La figura 1 muestra el espectro de difracción de rayos X de la zeolita procedente del Estado de Sonora, de acuerdo a estos análisis, el mineral está formado

principalmente solo por dos fases a diferencia de otras zeolitas del mismo tipo. La primera corresponde a la clinoptilolita la cual se identifico mediante la tarjeta JCPDS 39-1383, proporcionando la fórmula empírica $(\text{KNa}_2\text{Ca}_2)(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ también llamado aluminosilicato de calcio, sodio y potasio hidratado. Las dos principales intensidades aparecen a ángulos 2θ de 9.875 y 30.054 separados perfectamente uno de otro sin ninguna interferencia. La segunda fase corresponde a un aluminosilicato de calcio hidratado, cuyo nombre es una heulandita identificada por la tarjeta JCPDS 25-0144 la formula empírica es $\text{Ca}_{1.23}(\text{Al}_{28}\text{Si}_7)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ el mayor ángulo 2θ de deflexión se encuentra a 9.877, otra a 11.143, 22.314, y muchas otras que son prácticamente del mismo valor que los de la clinoptilolita. La estructura cristalina es monoclinica centrada en la base para ambas fases.

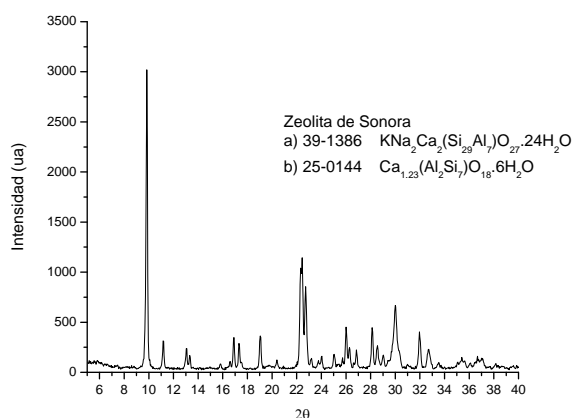


Figura 1. Difractograma de la zeolita procedente del Estado de Sonora, su composición indica dos fases, a) clinoptilolita y b) eulandita.

La figura 2 presenta la micrografia de la zeolita utilizada en este estudio, también se indican los resultados del análisis elemental en donde se identificaron los elementos C, Al, Si, Na, K, Ca, O, los cuales están de acuerdo a los que se encuentran en la formula empírica, se obtuvieron los diferentes porcentajes tanto en peso como atómico de cada uno de ellos. La presencia de carbón se debe a la cinta adhesiva de carbón sobre la cual va colocada la muestra ya que su contenido es alto en este elemento.

Con el tiempo utilizado de molienda y de acuerdo a la imagen (15000X), el tamaño de partícula fue menor a una micra

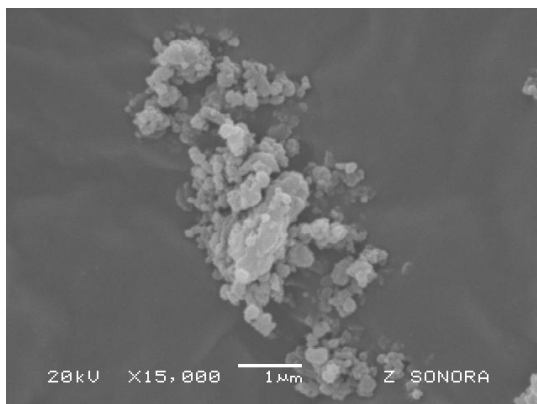
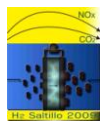


Figura 2. Micrografía de la zeolita utilizada en este estudio para almacenar hidrógeno

Otro de los parámetros que se considero fue el área específica, el valor que se obtuvo fue de $12 \text{ m}^2/\text{gr}$, al mismo tiempo se determino el volumen total de poro y cuyo valor fue de $0.0331 \text{ cm}^3/\text{gr}$. Esta área superficial es baja a diferencia de las zeolitas sintéticas que pueden tener valores muy elevados tal es el caso de la zeolita Y sódica donde reportan un valor de $725 \text{ m}^2/\text{gr}$.

La figura 3, representa el cromatograma de hidrógeno contenido en la zeolita utilizada en este trabajo, después del proceso de absorción de hidrógeno en condiciones específicas de presión y temperatura. El primer pico corresponde al oxígeno, la señal aparece después de 45 segundos, este análisis se realiza para conocer la estabilidad del sistema antes de inyectar las muestras de hidrógeno. Los picos que se muestran del número 2 al 23 corresponden al hidrógeno el cual se libero de la muestra de zeolita. Los análisis del hidrógeno realizados del pico 2 hasta 19, de llevaron a cabo a temperatura ambiente (20°C), posteriormente se inicio el calentamiento del vial y las tomas de muestras se fueron analizando en función de la temperatura. El análisis 20 se realizo a una temperatura de 60°C , del 21 al 23 donde se aprecia aún el pico de hidrógeno se analizaron a 115 y 235°C respectivamente. Los picos que aparecen indicados con las letras de A a F, se identificaron como metano con tiempo de retención de 2 minutos 12 segundos en promedio, las temperaturas de análisis fueron de 235 a 274°C en estos análisis, el hidrógeno ya no se detectó. Esta misma muestra se utilizo para realizar tres ciclos de absorción/desorción de hidrógeno en las mismas condiciones de presión y temperatura,



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

es decir, a 10 atm y 10°C. Los cromatogramas fueron idénticos, lo que significa que este material no sufre ningún cambio en su estructura debido a las condiciones de hidrogenación, ya que se trata de aluminosilicatos y no existe decrepitación en este tipo de compuestos como lo que sucede en los intermetálicos. En cada uno de los análisis se tomaron 2 mL de hidrógeno y se inyectó uno al cromatógrafo, de acuerdo al número de análisis realizados en cada ciclo, en promedio fueron 30 cm³ de hidrógeno por gramo de zeolita, lo que representa 0.5% en masa. Esta concentración es alta para el tipo de material utilizado en el almacenamiento ya que de acuerdo a lo reportado⁵ el uso de zeolitas para almacenar hidrógeno se utilizaron materiales de diferente composición y forma de poros en condiciones de temperatura desde 20 hasta 300°C y presiones de 25 a 100 atm., los resultados sugieren que la zeolita que contiene cavidades tipo sodalita son las más apropiadas para tal propósito, este material tuvo una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 9.2 cm³/gr a 300°C y 100 atm de presión, estas condiciones de almacenamiento son totalmente distintas a las realizadas en el presente trabajo. Un aspecto muy importante es que la liberación de hidrógeno en nuestro caso se realizó a temperatura ambiente, lo que significa que se lleva a cabo una fisisorción teniendo uniones débiles tipo Van der Waals y tal vez se presentan uniones químicas debido a que a temperaturas superiores de 100°C liberó hidrógeno, también la capacidad que tiene este tipo de zeolita resultó ser tres veces mayor a lo reportado en la literatura. El principio del proceso consiste en que la molécula huésped es forzada a elevadas presiones y temperaturas, dentro de las cavidades del tamiz molecular anfitrión. A cierta temperatura, el hidrógeno es atrapado dentro de dichas cavidades.

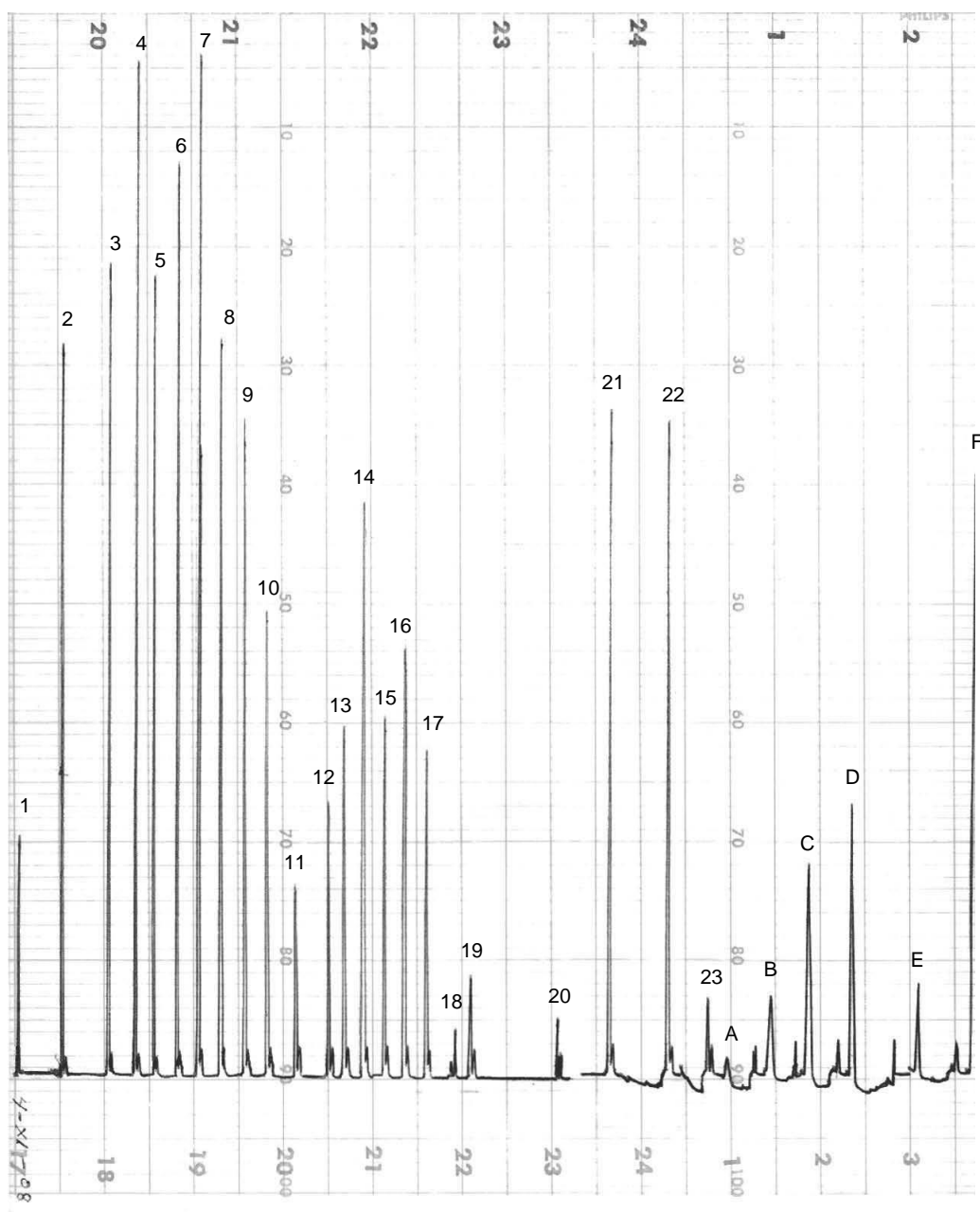
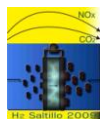
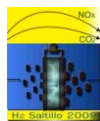


Figura 3. Cromatograma de hidrógeno retenido en la zeolita, el pico 1 corresponde al O_2 (Tr 45 seg), del 2 al 23 corresponden al H_2 (Tr 27-29 seg) y en los picos de A – F se identificó al CH_4 (Tr 1 min, 12 seg)



El hidrógeno puede ser liberado de nuevo elevando la temperatura. Casi todos los trabajos realizados en esta área han sido sobre zeolitas sintéticas por ejemplo la A, Y, X y mordenita y sobre algunas zeolitas naturales¹². Una evaluación de estas publicaciones previas parecen indicar que, para el hidrógeno a una presión de 80 atm., la zeolita A posee la mayor capacidad de almacenamiento si esta intercambiada con iones potasio¹². Algunos mecanismos se han propuesto para explicar como el hidrógeno queda absorbido dentro de las cavidades de las zeolitas, sobre todo cuando se trata de zeolitas sintéticas. Algunos iones cargados negativamente a la zeolita actúan como tapones los cuales bloquean los poros de la zeolita cristalina. Mediante un ligero calentamiento del depósito se puede hacer que los iones salgan de los poros, se llena la zeolita con hidrógeno, y al disminuir la temperatura al nivel normal, los iones se deslizan a sus lugares, sellando las salidas y por ende quedando atrapado el hidrógeno al interior de la estructura cristalina. Aunque en el caso particular de la zeolita del Estado de Sonora puede haber cierta controversia en cuanto a la capacidad de absorción de hidrógeno y sobre todo en lo referente al área específica. Puesto que se ha reportado que a mayor área superficial mayor capacidad de absorción y en este caso solo se tuvo un área superficial de 12 m²/gr y la capacidad de absorción fue tres veces superior a lo reportado para una zeolita sintética con área específica de 720m²/gr. Posiblemente el mecanismo de absorción sea de otro tipo donde estén actuando fuerzas de tipo Van der Waals al interior de las cavidades de la zeolita, o bien que algún ión metálico tenga una carga ya sea positiva o negativa y trate de unirse por medio de esta carga a la molécula de hidrógeno. Otro de los aspectos a considerar en este trabajo, es el hecho de que las condiciones de absorción/desorción de hidrógeno en este material zeolítico fueron totalmente distintas a otros trabajos, es decir, la presión y la temperatura dentro del sistema de hidrogenación fueron relativamente bajas tanto en el proceso de absorción como en la liberación de hidrógeno, en los tres ciclos de absorción desorción de hidrogeno realizados en el mismo material zeolítico se obtuvieron resultados similares, es decir, la cantidad de hidrógeno dentro de la estructura de la zeolita fue prácticamente la misma. En la literatura existe poca información sobre el almacenamiento de hidrógeno en zeolitas naturales, a pesar de que en la naturaleza se encuentran cerca de 50 tipos de zeolitas con diferentes composiciones químicas y estructuras cristalinas, y muchas otras más que han sido sintetizadas. Las zeolitas que se tienen ahora pueden almacenar una cierta cantidad de hidrógeno, pero no lo suficiente para satisfacer las necesidades de almacenamiento en la tecnología del hidrógeno. Para que un material como las zeolitas sean competitivas desde el punto de vista tecnológico en el almacenamiento de hidrógeno, se deben obtener cristales de zeolitas que tengan una capacidad de almacenamiento del 6% al 7% de su peso en hidrógeno, sin embargo, las mejores zeolitas existentes actualmente tienen capacidad menores al 2%. Se ha intentado mejorar la síntesis de las zeolitas para ver si se puede obtener mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en 1995, se hicieron crecer



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

mejores cristales de zeolita prácticamente a gravedad cero, los materiales cristalizaron más lentamente, obteniendo zeolitas más grandes y más regulares. Los cristales de zeolita producidos en la Tierra son pequeños, aproximadamente de 2 a 8 micras de diámetro. Los que se obtuvieron en el espacio fueron no solamente 10 veces mayores, sino también mejor organizados dentro de su estructura¹⁵. Como reto principal es fortalecer las uniones para permitir el almacenamiento de hidrógeno a temperaturas casi ambientales. En esta área de almacenamiento se continúa en la búsqueda de nuevos materiales que puedan tener gran capacidad tanto volumétrica como gravimétrica en la absorción de hidrógeno, a la fecha ningún material satisface esta necesidad para que pueda ser utilizado para fines prácticos. Las zeolitas pueden ser materiales interesantes que resuelvan uno de los muchos problemas que se tiene en el almacenamiento de hidrógeno.

4.- Conclusiones

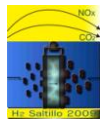
Por medio del proceso de molienda se obtuvieron tamaños de partículas menores a una micra. Se puede decir que este tipo de material absorbe hidrógeno en condiciones no drásticas de presión y temperatura, el proceso de absorción y liberación de hidrógeno se realizó prácticamente a temperatura ambiente, el hidrógeno se identificó mediante cromatografía de gases. A parte del hidrógeno se encontró dentro de su estructura metano. A pesar de que el área superficial no es muy grande, absorbe hidrógeno más de tres veces que algunas zeolitas sintéticas con áreas específicas también mucho mayores

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al Quím. Octavio Vázquez por el gran apoyo brindado en los análisis por cromatografía de gases, así mismo, al personal de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido por su valioso apoyo.

6.- Referencias

- ¹ B. Bogdanoviæ, M. J. Scwickardi, *J. Alloys Compd.* 253 (1997) 1.
- ² P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, *Nature* 420 (2002) 303.
- ³ S.-I. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4111.
- ⁴ J. Vajo, S. Skeith, F. Mertens, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3719.
- ⁵ A. J. Karkamkar, C. L. Aardahl, T. Autrey, *Material Matters* 2 (2007) 6.
- ⁶ G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, *Appl. Phys. A* 80 (2005) 687.
- ⁷ P. Bénard, R. Chahine, *Scr. Mater.* 56 (2007) 803.
- ⁸ N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O. Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 300 (2003) 1127.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁹ M. Hirscher, B. Panella, *Scr. Mater.* 56 (2007) 809.
¹⁰ D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* 41, (1964), 678.
¹¹ R. M. Barrer and D. E. W. Vaughan, *Trans. Faraday Soc.* 67, (1971), 2129.
¹² D. Fraenkel and J. Shabtai, *J. Am. Chem. Soc.* 99, (1977) 7074.
¹³ Weitkamp, M. Fritz and S. Ernst, *Chem.-Ing.-Tech.* 64, (1992) 1106.
¹⁴ J. Weitkamp, M. Fritz and S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy* 20, (1995), 967.
¹⁵ http://science.nasa.gov/.../zeolite/earthvspace_med.jpg



ALMACENADORES DE HIDRÓGENO DEL TIPO $\text{MBH}_4(\text{H}_2)_n$ $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$

María Esther Sanchez-Castro¹, Mario Sanchez-Vazquez²

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey. Km 13, Ramos Arizpe, Coahuila, México.

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Carretera Monterrey-Aeropuerto Km. 10, PIIT. Apodaca, NL 66600

¹Tel. 8444389612, Fax 844 4389610, esther.sanchez@cinvestav.edu.mx,

RESUMEN

Recientemente, el interés por encontrar nuevas fuentes de energía diferentes al combustible fósil ha ido en aumento. El hidrógeno tiene un potencial con respecto al petróleo, no contamina el medio ambiente ni produce gases invernadero. Sin embargo, encontrar materiales capaces de almacenar hidrógeno no es trivial, ya que se deben cuidar aspectos como: almacenar reversiblemente hidrógeno con alta densidad gravimétrica y volumétrica, y manipularlos a temperaturas y presiones moderadas.

A fin de contribuir con la búsqueda de nuevos materiales, es de nuestro interés estudiar a las estructuras del tipo MBH_4 . Estas estructuras tienen la característica de tener un átomo de boro y un metal M. El boro es de masa ligera y está rodeado de cuatro átomos de hidrógeno. El LiBH_4 por ejemplo ya se está utilizando como fuente de hidrógenos al disociar los enlaces B-H. Por otra parte, el átomo M es positivo y puede albergar en su esfera de coordinación hidrógeno molecular.

Nuestros estudios, utilizando métodos computacionales mp2/def2-TZVP, demuestran que este tipo de estructuras (MBH_4) pueden coordinar en el átomo M de tres (cuando $M = \text{Li}$) hasta nueve moléculas de hidrógeno (cuando $M = \text{Cs}$).

Palabras clave: almacenamiento de hidrógeno, mp2, energías de enlace, boro



1. Introducción

Debido a que hoy en día es necesario disminuir las emisiones de dióxido de carbono, CO_2 , y de atenuar el gasto excesivo de las reservas de combustible fósil, el hidrógeno se ha considerado como una alternativa atractiva para aplicaciones en energía, debido a su abundancia y a sus propiedades ambientalmente amigables. Para llevar a cabo lo anterior se debe tener en cuenta la disponibilidad de medios de almacenamiento eficientes y seguros.^{1,2,3} Los materiales con la propiedad de almacenar hidrógeno deben contar con ciertas características como densidades gravimétrica y volumétrica altas, como las especificadas por el Departamento de Energía de los E.U. para el 2010, 6.0% proporción en masa y 45 kg/m^3 en capacidad volumétrica,⁴ otro importante criterio que se requiere es que la energía de enlace por molécula de hidrógeno debe ser entre 0.2-0.6 eV para que la termodinámica de la absorción y la desorción se puedan llevar a cabo en condiciones cercanas a las ambientales⁵ de modo tal que la liberación del hidrógeno sea reversible.

Los materiales sólidos ofrecen una alternativa para el almacenamiento de hidrógeno aunque en la actualidad no existen aquellos que cumplan con los requerimientos totales que la industria necesita. Los materiales huéspedes que almacenan hidrógeno con alta densidad gravimétrica (10 wt%) deben de tener en su estructura elementos ligeros como Li, Be, B, C, Na, Mg y Al. De aquí que el almacenamiento químico representa una solución potencial a los problemas de almacenamiento. Los hidruros metálicos pueden liberar el hidrógeno reversiblemente bajo condiciones aceptables.

Nuestro principal interés es la búsqueda de nuevos materiales capaces de adsorber hidrógeno molecular en su superficie con tal fuerza que al mismo tiempo sea fácil de disociarlo, es decir, que las moléculas de hidrógeno no se disocien al hacer contacto con dicha superficie para formar hidruros, los cuales, por su naturaleza presentan altas energías de disociación de enlace. Para que esto suceda, los materiales adsorbentes deben contener átomos metálicos. La búsqueda de buenos candidatos para adsorber hidrógeno no es trivial ya que éstos deben cumplir ciertos requisitos, como: 1) la energía de disociación de enlace debe ser alta y 2) el porcentaje en peso del hidrógeno debe ser considerable.

De acuerdo a lo anterior en este trabajo presentamos el estudio teórico de moléculas del tipo MBH_4 y su reactividad al coordinarse a moléculas de hidrógeno en forma gaseosa, lo cual nos dará evidencia de la naturaleza del enlace M-H_2 , y el número de moléculas de H_2 que pueden coordinarse al átomo metálico.



2. Métodos computacionales

La geometría de todas las estructuras fueron optimizadas con el programa Gaussian 03,⁶ empleando la teoría de perturbación de Møller-Plesset (MP2/def2-TZVPP).^{7,8} Los modos vibracionales de cada punto estacionario se calcularon al mismo nivel de teoría para descartar frecuencias negativas. A todas las estructuras se les realizó un análisis NBO (Natural Bond Orbital) a fin de conocer en detalle el comportamiento electrónico por medio de sus respectivos orbitales naturales. Los datos de salida fueron visualizados y analizados con el programa Chemcraft v1.6.

3.- Resultados y discusión

Los compuestos con metales ligeros como el boro, berilio aluminio y magnesio son prometedores para almacenar hidrógeno debido a que presentan una característica especial, ellos no disocian las moléculas de hidrogeno, solo forman enlaces de coordinación con el enlace sigma H-H en la superficie metálica. Recientemente, se ha reportado la utilidad de los compuestos de LiH, LiBH₄, LiAlH₄, NaH, NaH, NaAlH₄ y MgH₂ como almacenadores y fuentes de hidrógeno.²

En este trabajo se estudió la coordinación de los compuestos MBH₄ (M = Li, Na, K, Rb y Cs) a moléculas de hidrógeno en forma gaseosa, con el propósito de conocer la naturaleza del enlace M-H₂, así como el número de moléculas de H₂ que pueden coordinarse al metal M. Todas las estructuras fueron optimizadas con el método MP2/def2-TZVP y caracterizados como mínimos verdaderos.

Las estructuras tipo MBH₄ **1-5** coordinadas con moléculas de hidrógeno se muestran en la Figura 1. La estructura, LiBH₄ puede albergar tres moléculas de hidrógeno, las cuales están coordinadas al átomo de litio (**1**).

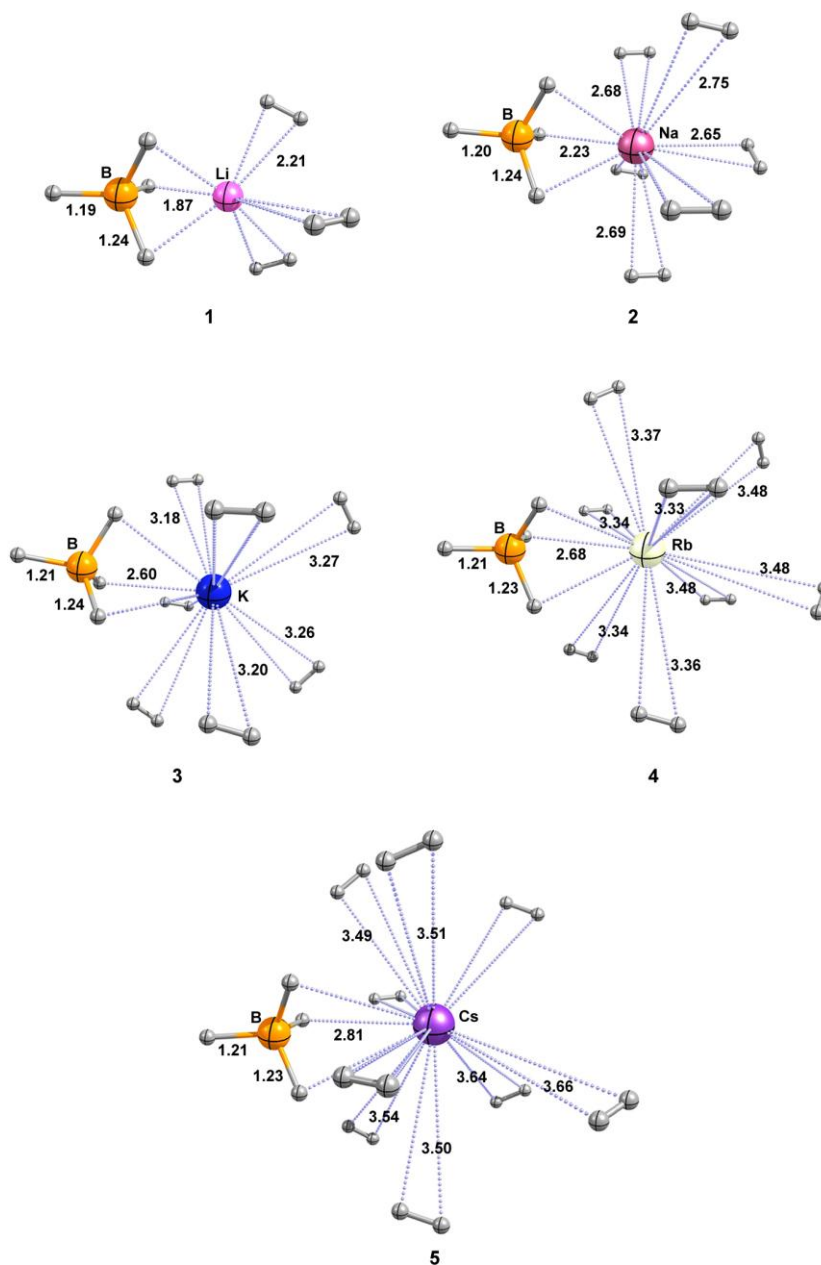
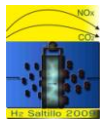


Figura 1. Estructuras electrónicas de los complejos $MBH_4(H_2)_n$. Las distancias son en angstroms. Los grupos puntuales para **2,3** y **5** es C_s y para **1** y **4** C_3 y C_1 respectivamente.

Las moléculas de hidrógeno tienen una distancia de 2.21 Å con el metal y una energía de enlace de 5.0 kcal/mol. Las distancias H-B se mantienen sin cambio en comparación con la estructura $LiBH_4$ calculada al



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

mismo nivel de teoría. La distancia de interacción BH-Li se alarga ligeramente en la estructura **1**, ya que en LiBH_4 tiene un valor de 1.85 Å. La longitud de enlace H-H se mantiene también sin cambios con un valor de 0.74 Å. Por otra parte, la estructura **2** puede soportar hasta seis moléculas de hidrógeno debido a que el radio iónico del átomo de sodio es mayor que el radio iónico del litio. Las distancias de enlace M- H_2 varían de acuerdo al sitio donde el hidrógeno se encuentra coordinado, 2.65-2.75 Å. La energía de enlace de esta interacción es de 7.8 kcal/mol. Esta energía es mayor que la obtenida para el complejo **1**. La distancia en el complejo **2** entre BH-Na es ligeramente más larga por 0.02 Å en comparación con la estructura NaBH_4 .

Para el complejo $\text{KBH}_4(\text{H}_2)_7$ (**3**), las distancias K- H_2 , igual que en la estructura **2**, varían de acuerdo a la posición del hidrógeno molecular coordinado al átomo de potasio, figura 1. Estas interacciones van de 3.18 a 3.27 Å y su energía de disociación de enlace es de 6.0 kcal/mol.

El complejo con rubidio, **4**, tiene ocho moléculas de hidrógeno coordinadas. Dado que no fue posible establecer algún tipo de simetría para esta molécula, se asigna el grupo puntual C1. Las interacciones Rb- H_2 tienen valores de 3-33-3.48 Å, y la energía de disociación de enlace de las moléculas de hidrógeno es de 7.5 kcal/mol. Por último, la estructura **5** con Cs es capaz de coordinar hasta nueve moléculas de H_2 . Estas moléculas interaccionan con el átomo de cesio con una energía de disociación de 7.7 kcal/mol.

Por otro lado, en las moléculas de hidrógeno de las estructuras **3-7** se aprecia aparentemente interacción con los hidruros unidos al átomo de boro. Para confirmar dicha interacción se llevó a cabo un estudio NBO, sin embargo, no se encontró evidencia de este comportamiento. La cercanía se debe principalmente a la geometría y el número de moléculas de H_2 que al acomodarse en la esfera de coordinación del metal M se acercan a los hidruros.

En cuanto al porcentaje en peso de hidrógeno en cada estructura, es como sigue: **1**, 21.6%; **2**, 24.0%; **3**, 20.6%; **4**, 13.7% y **5**, 10.9%. De estos datos hay que mencionar que las estructuras **1-3** son las que presentan mejor porcentaje de hidrógeno (20.6–24.0%) y por lo tanto las estructuras de LiBH_4 , NaBH_4 y KBH_4 son compuestos con alta afinidad hacia moléculas de hidrógeno. Es importante mencionar que estos estudios se hicieron en fase gaseosa y es una buena base para continuar con los estudios en fase sólida (cristalina).

Por otra parte, cuando las moléculas MBH_4 adsorben H_2 , las distancias B-H cambian imperceptiblemente o se mantienen sin cambio, pero la distancia BH-M sufre un alargamiento significativo que es de 0.02, 0.02, 0.03,



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

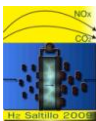
0.02 y 0.03, cuando $M = \text{Li, Na, K, Rb y Cs}$, respectivamente. Las distancias H-H del H_2 coordinado a M permanecen sin cambio.

4. Conclusiones

Las estructuras estudiadas en este trabajo muestran que los átomos alcalinos pueden adsorber hidrógeno molecular en su superficie sin llegar a disociar el enlace σ H-H. La energía con que estas moléculas se adhieren al metal M va desde 5.0-7.8 kcal/mol. Esta energía es aceptable si se compara con las reportadas en la literatura que en promedio es de 4.5-14.0 kcal/mol.⁵ Los complejos que presentan mejor porcentaje en peso de hidrógeno son: $\text{LiBH}_4(\text{H}_2)_3$ (**1**), $\text{NaBH}_4(\text{H}_2)_6$ (**2**) y $\text{KBH}_4(\text{H}_2)_7$ (**3**). Sin embargo, todas las estructuras **1-5** son interesantes debido a que contienen en el fragmento BH_4^- un átomo ligero (boro), el cual le confiere la propiedad de aumentar el porcentaje en peso total de la estructura. Átomos como litio, sodio y potasio, contribuyen también a enriquecer esta característica. Las energías de disociación de enlace del hidrógeno molecular unido al átomo M va desde 5.0 (complejo con litio **1**) hasta 7.7 y 7.8 kcal/mol (complejos con **5** y **2**, respectivamente).

5. Referencias

- ¹ L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353
- ² F. Schüth, B. Bogdanovic and M. Felderhoff *Chem. Commun.* (2004) 2249
- ³ A. M. Seayad and D. M. Antonjelli *Adv. Mater.* 16 (2004) 765
- ⁴ <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/>
- ⁵ J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrodicts in Chemistry, Engineering, Biology and Enviromental Science*, 2nd ed. Vol. 2B, Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (2000)
- ⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2004).
- ⁷ W. Kuechle, H. Stoll, M. Dolg and A. Bergner, *Chem. Phys. Lett.* 255 (1996) 274
- ⁸ C. Møller and M. S. Plesset *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.



MATERIALES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO BASE Mg-Ni PRODUCIDAS POR ALEADO MECANICO

A. A. Zaldívar-Cadena ¹, M. León Santiago ², K. Suárez Alcántara ², J. Morales-Hernández ²,
J. G. Cabañas Moreno ²

¹Depto. de Ecomateriales y Energía – FIC, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66450 San Nicolás de los Garza, N.L.

²INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, UPALM, Col. Lindavista, 07738, México, D. F.

gcabanas@esfm.ipn.mx

RESUMEN

Mezclas de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni fueron preparadas por aleado mecánico y evaluadas para su aplicación como materiales para almacenamiento de hidrogeno. El efecto de la dispersión del níquel en el magnesio fue estudiado utilizando tiempos de molienda de 15 y 30 hrs. Experimentos de hidruración incluyendo pruebas de hidruración del tipo Batch fueron realizadas a 200, 250 y 300 °C a 2 Mpa durante 30 minutos. Técnicas de caracterización como MEB-EDX y DRX fueron empleados en la caracterización de la microestructura y composición de los polvos. Las características de absorción-desorción de hidrogeno de las aleaciones fueron evaluadas por técnicas de análisis térmico como DTA-TGA. Experimentos preliminares del tipo Batch dieron como resultado una variación de las cantidades de MgH_2 en los polvos hidrurados dependiendo de la composición y condiciones de hidruración. Experimentos de gravimetría en mezclas de polvos de Mg-5%Ni indicaron contenidos de hidrógeno de aproximadamente 5.59% - 6.12% en peso mostrando una rápida cinética de hidruración a temperaturas menores de 250°C. Aunque el proceso de deshidruración ocurrió razonablemente rápido solamente a temperaturas de 250 y 300 °C. El comportamiento de hidruración/deshidruración es influenciado por la tendencia a formar Mg_2Ni en los polvos aleados mecánicamente. Esta tendencia es promovida con altos contenidos de Ni, tiempos largos de molienda y temperaturas de hidruración altas. Los mejores resultados son aparentemente obtenidos con un balance optimo de la dispersión del Ni el cual depende del contenido de Ni y tiempo de molienda.

Palabras claves: aleado mecánico, almacenamiento de hidrogeno, hidruración/deshidruración, absorción y desorción.

1.-Introducción

Debido a la reducción de reservas mundiales de aceite y gas natural, el hidrogeno ha sido considerado como una de las fuentes de energía de gran potencial para el futuro. Para aplicaciones prácticas es necesario encontrar un método seguro y sencillo para su almacenamiento. El almacenamiento de hidrógeno reversible en forma de hidruros metálicos, principalmente hidruros de metales ligeros como el magnesio parece ser prometedor desde este punto de vista. El magnesio forma MgH_2 que contiene 7.6 % en peso de hidrogeno. Sin embargo, la fase pura MgH_2 se caracteriza por una alta estabilidad termodinámica el cual tiene un efecto negativo sobre las propiedades de absorción-desorción, por lo que se requieren temperaturas de aproximadamente 300 °C para su decomposición, lo que limita su uso práctico. ¹El aleado de magnesio con otros elementos da como resultado la formación de fases intermetálicas. Las aleaciones de Mg-Ni que contienen el intermetálico Mg_2Ni ha sido sujeto de estudio como materiales prometedores para almacenamiento de hidrogeno debido a que se caracterizan por mejorar en mucho la cinética de hidruración-deshidruración comparada con el magnesio puro. ^{1, 2} El incremento en el contenido de níquel reduce la capacidad teórica del hidrógeno e incrementa la gravedad específica de las aleaciones Mg-Ni debido a que el níquel no forma hidruro y tiene una alta gravedad específica. Sin embargo, el níquel forma Mg_2Ni el cual tiene un efecto catalítico en la formación de MgH_2 por lo que es necesario adicionar una cantidad de níquel al magnesio. ^{2, 3} En este estudio el contenido de níquel fue adicionado en un 5 y 20 % para mantener una alta capacidad de hidrogeno y una baja gravedad específica de las aleaciones de Mg-Ni. La reducción de las temperaturas de decomposición se puede obtener aleando el magnesio con elementos tales como Ni, Al, Ti y Fe. ^{1, 4, 5} El magnesio el cual contiene el 7.6% de hidrogeno puede absorber hidrogeno fácilmente en caso de existir la fase Mg_2Ni . Por lo tanto, para incrementar el efecto catalítico del Mg_2Ni , el magnesio y el Mg_2Ni deben coexistir con un gran área interfacial. En el presente artículo se discutirá el efecto del % en peso de níquel en la mezcla de polvos y su distribución en la microestructura, tiempo de molienda y condiciones de hidruración/deshidruración sobre el almacenamiento de hidrógeno, % en peso.

2. Condiciones experimentales

2.1 Preparación de las Mezclas de Polvos de Mg-Ni

Para la preparación de las mezclas de polvos fue utilizado magnesio en polvo de malla -20 + 100 al 99.8 % de Alfa Aesar y níquel en polvo de 2.2 a 3 μm al 99.9 % de APS. Mezclas de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni fueron

preparados por medio de aleado mecánico en un molino de bolas planetario del tipo Pulverisette 7 de FRITSH en atmosfera controlada de argón. La finalidad de utilizar aleado mecánico fue la de lograr una distribución homogénea del níquel en la microestructura aplicando tiempos de molienda de 15 y 30 hrs a una velocidad de rotación de 350 RPM. La metodología utilizada en la preparación de las muestras fue la siguiente: Los polvos de magnesio y níquel fueron pesados en una balanza analítica de acuerdo a la estequiometría a utilizar y vaciados en un tazón de acero inoxidable con tapa hermética. La operación anterior fue realizada dentro de una cámara de guantes en atmosfera de argón. Una vez terminado el tiempo de molienda, los polvos molidos fueron pasivados por exposición controlada al aire durante 24 horas.

2.2 Caracterización de las mezclas de polvos de Mg-Ni

Para la caracterización de las mezclas de polvos de Mg y Ni y los experimentos de hidruración fueron utilizados técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) acoplado con Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y Difracción de Rayos X (DRX) en polvos en la identificación de fases presentes.

2.3 Deshidruración de las mezclas de polvos de Mg-Ni

Muestras de las mezclas de polvos de la aleación Mg-5%Ni y Mg-20%Ni fueron hidruradas durante 30 minutos a temperaturas de 200, 250 y 300 °C a 2MPa en un reactor PARR y fueron sometidas al proceso de deshidruración mediante termogravimetría. Para facilitar la nomenclatura en este artículo se denominara como H1 a la temperatura de hidruración de 200°C, H2 a la de 250°C y H3 a la de 300°C. La metodología utilizada durante las pruebas de deshidruración en el DTA/TGA fue la siguiente: a) Calentamiento de la muestra a 5 °C/min en crisol de platino hasta 50°C y su residencia durante una hora con la finalidad de evaporar humedad y evitar errores en la cuantificación de la perdida en peso de hidrógeno . B) Calentamiento a 5 °C/min hasta X = 200, 250, 300 y 350 °C con residencia de tres horas y enfriamiento. Es importante mencionar que estas pruebas fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno.

3.- Resultados y discusión

3.1 Microestructura de mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni por aleado mecánico.

En las figura 1A y 1B se presentan la micrografías correspondientes a los polvos de Mg y Ni y en donde se puede observar un tamaño promedio de partícula de 150 μm para el magnesio y tamaños menores a 5 μm para el níquel sin molienda.

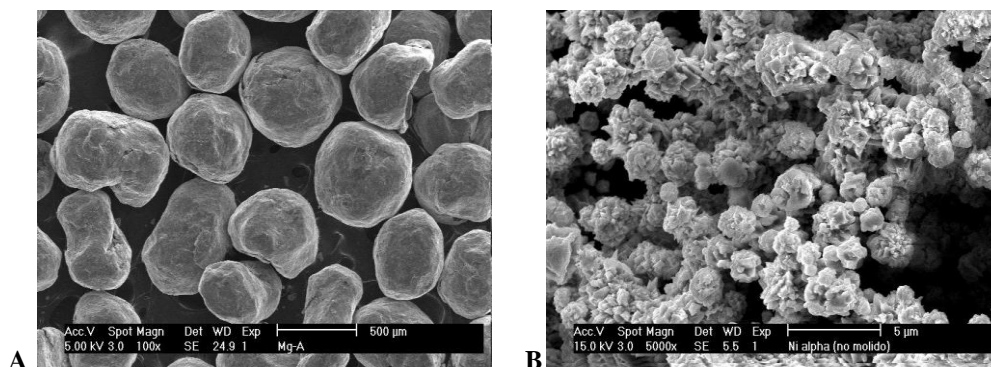


Figura 1. Microestructura de los polvos utilizados en las mezclas Mg-Ni. A) Magnesio, B) Níquel.

En la Figura 2 se muestran los tamaños promedio de aglomerado de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni con tiempos de molienda de 15 horas y el comportamiento que muestran los aglomerados bajo las condiciones de hidruración.

En la Tabla 1 se muestran los tamaños promedio de aglomerado en la mezcla de polvos de Mg-5%Ni con tiempo de molienda de 15 y 30 hrs e hidrurados en las condiciones H1, H2 y H3. En general, se pudo observar una disminución del tamaño de aglomerado con respecto al tiempo de molienda. En la mezcla de Mg-5%Ni con tiempo de molienda de 15 horas y bajo las condiciones de hidruración H1, H2 y H3 se pudo apreciar un incremento en el tamaño de aglomerado de aproximadamente un 25 -30 % en volumen. En la misma mezcla de polvos de Mg-5%Ni con tiempo de molienda de 30 horas se pudo observar una disminución en el tamaño de aglomerado después de haber hidrurado bajo las condiciones establecidas.

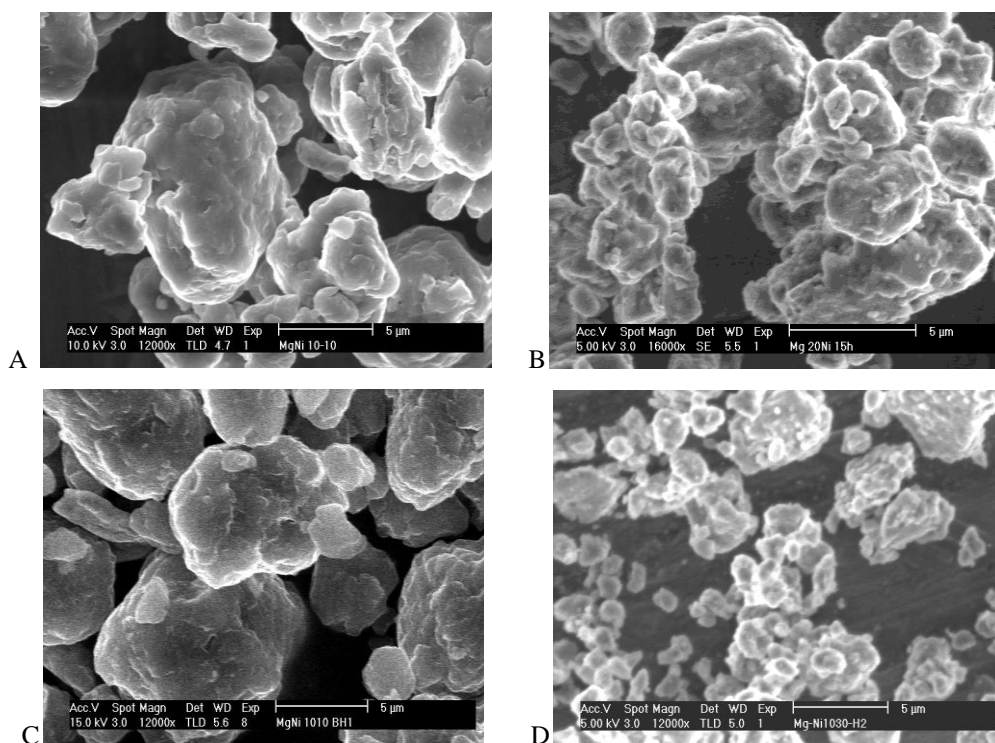


Figura 2. Microestructura general de la mezcla de polvos con molienda. A) Mg-5%Ni 15h, B) Mg-20%Ni 15h, C) Mg-5%Ni 15h H1, D) Mg-5%Ni 30h H2.

Tabla 1. Tamaño de los polvos molidos e hidrurados.

Mezcla	Tiempo de molienda /hrs	Tamaño Promedio/ μm	Polvos Hidrurados/Condición	Tamaño Promedio/ μm
Mg-5%Ni	15	4.7	H1	6.0
			H2	5.9
			H3	5.4
Mg-5%Ni	30	2.8	H1	2.0
			H2	2.0
			H3	2.9

3.2 Caracterización de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de cada una de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni con tiempos de molienda de 15 y 30 hrs. Cabe mencionar que en los difractogramas solo se observan picos característicos de Mg y Ni y no fue detectado pico alguno que de referencia a la formación óxidos de magnesio o níquel debido a que las muestras fueron pasivadas al aire. Además, se observa que las señales se ensanchan conforme aumenta el tiempo de molienda de 15 a 30 hrs.

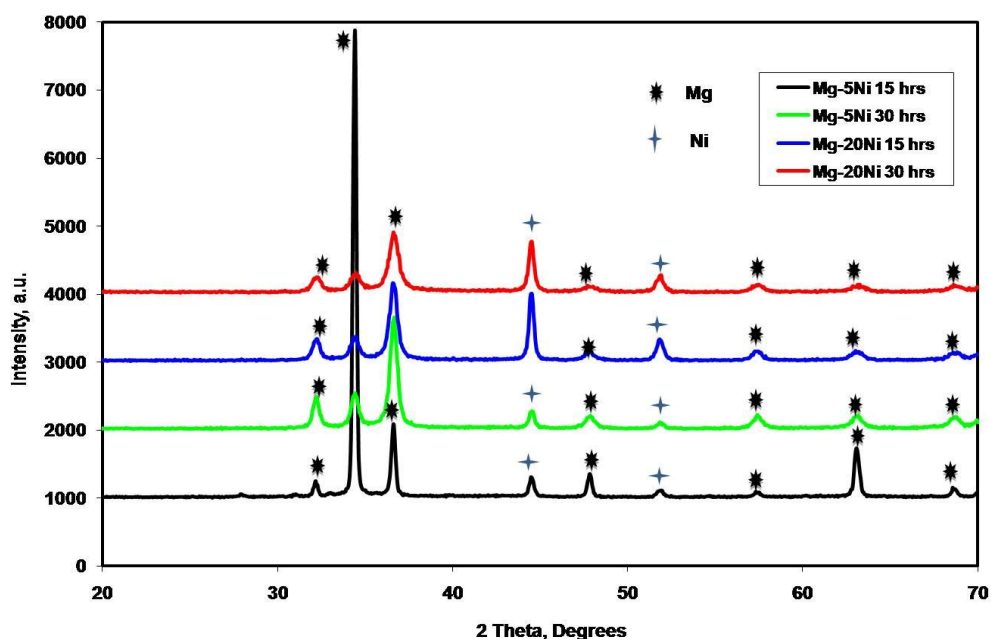


Figura 3. Difractogramas de Rayos X de mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni producidas por aleado mecánico con tiempos de molienda de 15 y 30 hrs.

En la Figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni hidruradas a las temperaturas de 200 °C (H1), 250°C (H2) y 300°C (H3) y en donde se pueden observar picos característicos de Mg, Ni y en todos los casos se observa la formación de MgH_2 .

En las mezclas Mg-20%Ni 15h y Mg-20%Ni 30h se puede observar la formación de la fase Mg_2NiH_4 en la condición H1 (200°C) y esto pudiera deberse al incremento del contenido de níquel y en específico a la temperatura de hidruración a 200°C.

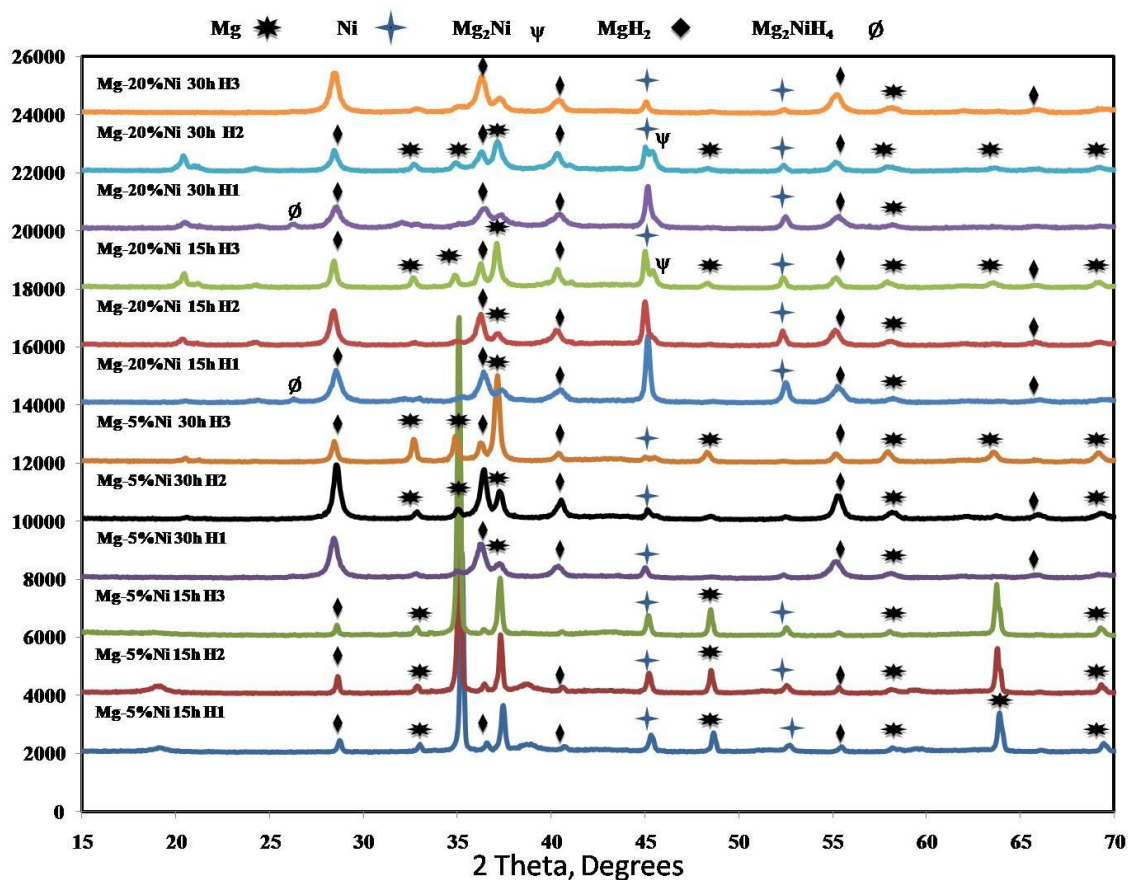
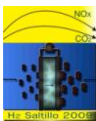


Figura 4. Difractogramas de Rayos X de mezclas de polvos de Mg-5%Ni y Mg-20%Ni hidruradas.

En los difractogramas de las mezclas de polvos de Mg-20%Ni 15h H3 y Mg-20%Ni 30 h H2 se dio la formación de la fase Mg_2Ni en la vecindad de los picos de Ni.



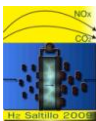
La mayor cantidad de MgH_2 formado se presentó en la mezcla de polvos de Mg-5\%Ni con molienda de 30h bajo la condición de hidruración H2. Es importante señalar que existe un claro efecto del tiempo de molienda en base a la formación de hidruros en ambas mezclas de polvos por lo que el tiempo de molienda adecuado es de 30 hrs. Los mejores resultados fueron obtenidos en la mezcla de polvos de Mg-5\%Ni 30h H1 y Mg-5\%Ni 30h H2 y como se menciona anteriormente pudiera deberse al efecto del tiempo de molienda que promueve una mayor formación de MgH_2 . Lo anterior puede ser demostrado en base a la baja intensidad de los picos característicos de magnesio en la mezcla de polvos Mg-5\%Ni H1, Mg-5\%Ni H2 y Mg-5\%Ni H3 con tiempo mayor de molienda de 30 hrs. De las observaciones anteriores se puede concluir que existe un efecto importante del tiempo de molienda y de la temperatura de hidruración sobre la formación de hidruros que da como consecuencia un mayor almacenamiento de hidrogeno.

Respecto al níquel que promueve la formación del intermetalico Mg_2Ni y que es conocido su efecto catalítico sobre la cinética de hidruración/deshidruración muestra el mismo comportamiento en la disminución de sus picos de intensidad debido al efecto del tiempo de molienda en ambas mezclas de polvos de este estudio. Además se observa que las señales se ensanchan conforme aumenta el tiempo de molienda.

En las pruebas realizadas por termogravimetría a las mezclas de polvos de Mg-5\%Ni hidruradas bajo las condiciones H1, H2, H3 y que se resumen en la Tabla 2, se pudo observar que las condiciones más adecuadas en las que se obtiene una mayor pérdida de masa, % en peso (Hidrogeno almacenado) de 5.69% y 6.12% fue en las muestras hidruradas a 200 °C y 250 °C, respectivamente. Cabe señalar que ambas muestras fueron deshidruradas a 300°C. Los resultados anteriores pudieron ser corroborados por DRX (Figura 4) en donde se obtienen picos característicos de mayor intensidad de MgH_2 en estas muestras que en la que fue hidrurada a 300°C.

En general, se encontró que existe un efecto del tiempo de molienda sobre la formación de hidruros en ambas mezclas de polvos de Mg-5\%Ni y Mg-20\%Ni de este estudio, pudiendo observarse una disminución de las intensidades de los picos de magnesio y níquel.

3.3 Análisis termogravimétrico



En la Tabla 2 se muestra un resumen de las condiciones de hidruración - deshidruración empleadas en muestras de la aleación Mg-5%Ni con molienda de 15 horas y en donde se puede observar que la mejor eficiencia de pérdida de masa, % peso fue obtenida hidrurando a una temperatura entre 200 y 250°C y su correspondiente deshidruración a 300 °C. Además, se muestra una variación entre el 2.02 y 6.12 de % de pérdida de masa, % en peso (hidrogeno almacenado) que fueron obtenidos por medio de termogravimetría en muestras de polvos de la aleación Mg-5%Ni. La más alta eficiencia de pérdida de masa, % en peso fueron obtenidos en las muestras hidruradas a 200 °C y 250 °C y ambas deshidruradas a 300°C. Es importante mencionar que para las tres temperaturas de hidruración utilizadas se obtiene una máxima pérdida de masa, % en peso a 300°C.

Tabla 2. Resumen de las condiciones utilizadas en el proceso de hidruración-deshidruración y su pérdida de masa, % peso de la aleación Mg-5%Ni.

Mezcla	Tiempo de molienda/hrs	Tiempo de hidruración/hrs	Temperatura de hidruración/°C	Temperatura de deshidruración/°C	Pérdida de masa/% peso
Mg-5%Ni	15	0.5	200C	200	2.55
				250	4.01
				300	5.69
				350	4.85
			250C	200	2.59
				250	3.71
				300	6.12
				350	4.37
			300C	200	2.02
				250	2.67
				300	4.3
				350	2.68

En la Figura 5 a) y 5 b) se muestran las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura de la aleación Mg-5%Ni en muestras hidruradas a 200 y 250 °C y deshidruradas a 300 °C las cuales presentaron una mejor eficiencia de pérdida de masa, % peso de hidrogeno.

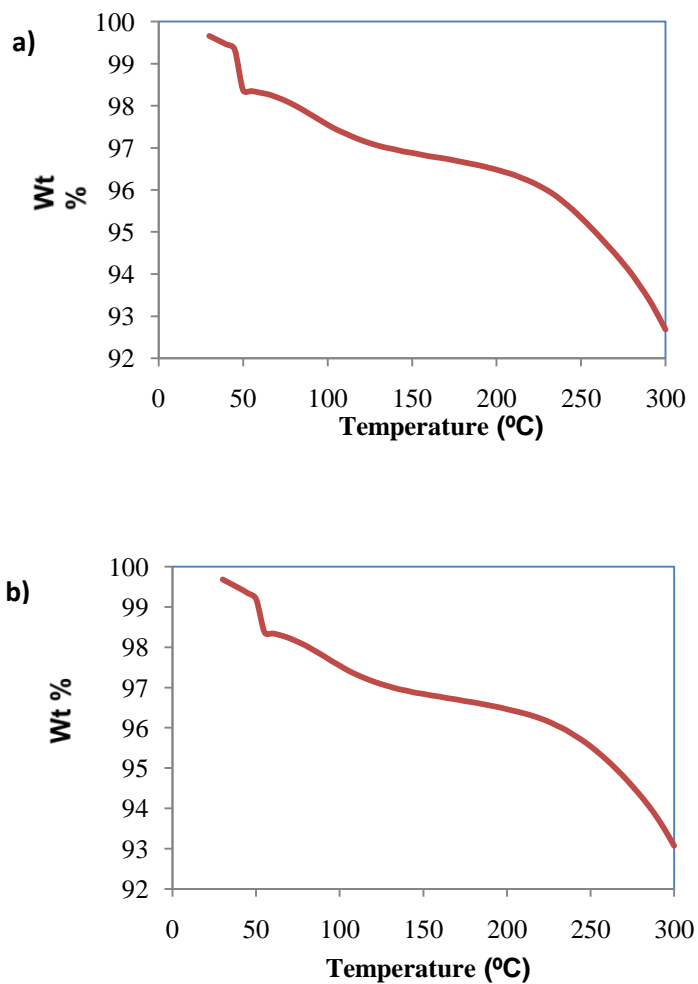
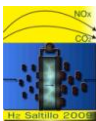


Figura 5. Curva de pérdida de masa en función de la temperatura (deshidratación a 300 °C) de la mezcla de polvos de Mg-5%Ni. a) Condición de hidratación H1, b) Condición de hidratación H2.

4.- Conclusiones



Existe un efecto importante del tiempo de molienda y de la temperatura de hidruración sobre la formación y tamaño de aglomerados (hidruros) que da como consecuencia un mayor almacenamiento de hidrogeno. De los resultados de gravimetría realizados a las mezclas de polvos de Mg-5%Ni con 15 horas de molienda se concluye que la mejor condición de hidruración es a temperaturas menores de 250°C y deshidruración de 300°C. Sin embargo, de acuerdo a los resultados por DRX se pudo observar que existe un efecto considerable del tiempo de molienda en tiempos mayores a 15 horas sobre la formación de hidruros, por lo que es necesario hacer la validación con pruebas de termogravimetría para trabajos futuros .

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de ICYTDF, SIP-IPN, IIC-FIC-UANL.

6.- Referencias

¹ D. Vojtech, P. Novak, J. Cizkovsky, V. Knotek, F. Prusa, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 813.

² M.Y. Song, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995) 221.

³ Won Ha, Ho-Shin Lee, Jeong-Il Youn, Tae-Whan Hong, Young-Jig Kim, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1885.

⁴ T. Vegge, L.S. Hedegaard-Jensen, J. Bonde, T.R. Munter, J.K. Norskov, J. Alloy Compd. 386 (2005) 1.

⁵ T. Sato, H. Blomqvist, D. Noreus, J. Alloy Compd. 356–357 (2003) 494.



**ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO DEL DESARROLLO EN VENEZUELA DE UN SISTEMA
ENERGETICO BASADO EN EL HIDRÓGENO**

F. Posso¹, A. Contreras²

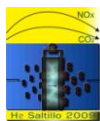
¹ ULA-Táchira. Depto. de Ciencias. Sede Paramillo Av. La ULA. San Cristóbal, C.P. 5001

² Depto. Química Aplicada a la Ingeniería, ETSII-UNED, Madrid 28040.

¹Tel (058)276-3421520, Fax (276)3405043, fausto@ula.ve

RESUMEN

Se estudia la viabilidad del desarrollo en Venezuela del Sistema Energético Hidroelectricidad/Hidrógeno, SEHH, con vista a su aplicación en sectores rurales del país que no disponen de servicios permanentes y seguros de energía. El estudio se realiza mediante la elaboración y posterior simulación de un modelo matemático para cada uno de los componentes del sistema energético: transformación, almacenamiento, transporte y distribución, y usos finales. Estructuralmente, los modelos están conformados por un submodelo de energía y un submodelo de costos. El modelo del SEHH en su conjunto se obtiene de la interconexión de los modelos de los componentes. La simulación se hace para las condiciones de operación y valores de los parámetros más favorables para los fines propuestos, utilizando el mismo horizonte temporal para todos los casos. Los resultados indican que la producción anual de H₂ debe aumentar para satisfacer las crecientes necesidades de energía de la población rural considerada. También que los costos totales anuales del SEHH disminuyen en el lapso de estudio, debido principalmente a la disminución de los costos del componente Usos Finales, que marcan el comportamiento de los costos totales. La comparación de los resultados obtenidos con los resultados de la bibliografía pone de manifiesto el interés del sistema propuesto, por resultar económica y medioambientalmente idóneo para la zona seleccionada, debido fundamentalmente a la disponibilidad de energía hidroeléctrica barata en el país. Se demuestra la viabilidad actual del desarrollo del SEHH al compararlo con la opción de suministro de energía eléctrica a los centros poblados rurales por la vía tradicional de tendido eléctrico



1.- Introducción

El propósito de este trabajo es estudiar la viabilidad, técnica y económica, del desarrollo en Venezuela de un sistema energético renovable, el Sistema Energético Hidroelectricidad/Hidrógeno, SEHH, con el fin de cubrir las necesidades de energía en hogares rurales del país. El estudio se realiza mediante el modelado matemático y posterior simulación del sistema energético considerado.

2.- La estructura del SEHH y de su modelo

La estructura del SEHH incluye los componentes de: Transformación, Almacenamiento, Transporte y Distribución, y Usos Finales. La estructura del modelo tiene dos partes: una, relacionada con el modelo de cada uno de los componentes del SEHH, el *modelo de los componentes*; y la otra, asociada con el modelo del SEHH visto como un todo, llamado el *modelo global*

3. - El Modelo de los Componentes

Está formado por dos submodelos: a. el submodelo de energía, cuyo propósito es establecer las estructuras matemáticas de los diferentes fenómenos físicos que suceden en los componentes; y b. el submodelo de costos, que estima los costos de la inversión, de los insumos, de la operación y mantenimiento, y los costos totales

3.1. - Modelo del componente Transformación

De las diferentes maneras de producir al vector H_2 a partir de energías renovables, se selecciona la electrólisis a partir de la hidroelectricidad, tomando en cuenta el gran potencial hidráulico de Venezuela¹.

3.1.1.- Submodelo de energía

Producción de H_2 : depende directamente del consumo anual de energía en el sector rural venezolano, según:

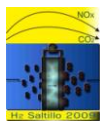
$$P_H = F_C C_{HE} N_H \quad (1)$$

Donde C_{HE} equivale al consumo de energía rural *per cápita* igual a $54,5 \text{ Nm}^3 H_2$ ¹ para el año 2001, mientras N_H es igual al número de habitantes a servir de energía es N_H .

Consumo de electricidad: Requerida para: a. La electrólisis, b. La compresión y tratamiento posterior del H_2 y, c. La operación de los equipos auxiliares. Con base en la información de fabricantes y de la bibliografía^{2,3}, se construye una expresión matemática del comportamiento actual y futuro del consumo de energía, E_E :

$$E_E = k_0 e^{-t/T} + k_1 \quad (2)$$

El consumo eléctrico del tratamiento y compresión de los gases y de los equipos auxiliares representa cada uno el 12 % de E_E ⁴. Por tanto, el consumo total de electricidad en la producción de H_2 es:



$$C_T = 1.24 E_E \quad (3)$$

3.1.2.- Submodelo de Costos

Costo de los insumos: comprende el costo de la energía eléctrica y del agua. El primero se calcula de:

$$C_{EE} = P_H C_T T_{EI} \quad (4)$$

El consumo de agua en la producción de H_2 promedia $1 \text{ l/Nm}^3 H_2^3$. Las bajas tarifas del agua en Venezuela, $10^{-4} \$/l$, y los volúmenes estimados de H_2 a producir permiten despreciar el efecto de este costo, tal que:

$$C_{INP} = C_{EE} \quad (5)$$

Costo de la inversión: corresponde al costo del electrolizador y su expresión matemática⁵ es de la forma:

$$C_{EL} = 1499.74 P_o^{-0.2167} \quad (6)$$

Donde la potencia de la planta se obtiene de:

$$P_o = P_H C_T / DI \quad (7)$$

Para el cálculo anualizado se define el Factor de Recuperación de Capital como:

$$F = \frac{d(1+d)^n}{(1+d)^n - 1} \quad (9)$$

Por tanto el costo de la inversión anualizada es:

$$C_{IP} = F C_{EL} \quad (10)$$

Costo de la O&M: se asume como un porcentaje de C_{IP} ⁵. Por tanto, el costo total anual de producción es:

$$C_{TP} = 1.05 C_{IP} + C_{INP} \quad (11)$$

3.2.- Modelo del componente Almacenamiento

El H_2 se almacena en recipientes a presión. En este caso, el sistema de almacenamiento está formado por la Unidad de Compresión, UC, y la Unidad de Almacenamiento, UA, propiamente dicha.

3.2.1.- Submodelo de energía

Energía del compresor: depende de la densidad de almacenamiento deseada según:

$$E_C = 0.323 P^{0.4016} \quad (12)$$

Tamaño del compresor: depende de la cantidad de H_2 a comprimir -la cual se corresponde con la producción horaria del sistema electrolítico- y de la energía requerida por el trabajo de compresión, Ec. 12:

$$T_C = P_{HH} E_C \quad (13)$$

Potencia total requerida: si la potencia consumida en el enfriamiento del H_2 es igual al 10 % de E_C ⁶, entonces:

$$P_T = 1.1 T_C \quad (14)$$

Capacidad de la UA: depende del peso de H_2 a almacenar, el cual se obtiene de:

$$P_{HA} = P_{HH} T_A \quad (15)$$

Además, en el cálculo de la capacidad de la UA se incluye un Factor de Sobrediseño, F_{SD} . Entonces:

$$C_A = F_{SD} P_{HA} \quad (16)$$

Relación entre la presión y el volumen de la UA: representada por la ecuación de estado de Peng-Robinson⁷:

$$P = \frac{RT}{V_A - b} - \frac{a\alpha}{V_A^2 + 2bV_A - b^2} \quad (17)$$

3.2.2.- Submodelo de costos

Costo de los insumos: corresponde al costo de la potencia eléctrica según, :

$$C_{INA} = C_P = P_T T_{EI} H_{OP}/\eta_{ELEC} \quad (18)$$

Costo de la Inversión: para la UC, dependen de su tamaño y de la presión de almacenamiento. Para estimar su efecto, se utilizan los factores de escala propuestos por Amos⁸

$$F_{P1} = (P/P_B)^{0.18} \quad F_T = (T_C/T_B)^{0.8} \quad (19)$$

Por tanto, los costos de inversión de la UC son:

$$C_{IC} = C_{UCB} F_{P1} T_B F_T \quad (20)$$

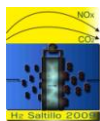
En el caso de la UA, estos costos dependen de su tamaño según un costo unitario, C_{UA} . El efecto de P el tamaño se ha establecido en la Ec. 17, mientras que C_{UA} debe aumentar con P. De la información de la bibliografía^{4,6} se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{UA} = 0.8815 e^{0.0084P} \quad (20)$$

También en este caso se incluyen dos factores, F_{P2} y F_V ¹¹, que representan el ajuste en P y V_A :

$$F_{P2} = (P/P_B)^{0.44} \quad F_V = (V_A/V_B)^{0.75} \quad (21)$$

Los costos de inversión de la UA serán por tanto:



$$C_{IUA} = C_{UA} F_{P2} V_B F_V \quad (22)$$

Y los costos totales de inversión:

$$C_{TI} = C_{IC} + C_{IUA} \quad (23)$$

Con un costo anual de la inversión de:

$$C_{IA} = F C_{TI} \quad (24)$$

Costos de O&M: se toman como un porcentaje de los costos de inversión de cada unidad⁵, tal que:

$$C_{OC} = 0.15 F C_{IC} \quad C_{OA} = 0.02 F C_{IA} \quad (25)$$

Y el costo anual de la O&M es:

$$C_{OMA} = C_{OC} + C_{OA} \quad (26)$$

El costo total anual del almacenamiento es:

$$C_{TA} = C_{IA} + C_{OMA} + C_{INA} \quad (27)$$

3.3.- Modelo del componente T&D

El H₂ se lleva hasta los hogares rurales en forma comprimida a 200 bares de presión en bombonas de 50 l de volumen geométrico y transportado por carretera en camiones.

3.1. Modelo de energía

Contenido energético de la bombona: depende del peso de H₂ contenido en ella, descrito por la Ecuación 17:

$$P_{HB} = 0.7625 \text{ kg/bombona} \quad (28)$$

Por tanto, el contenido energético de la bombona es igual a:

$$C_E = P_{HB} \times HHV = 30.27 \text{ kWh/bombona} \quad (29)$$

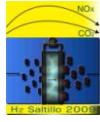
Cantidad de bombonas: el consumo de bombonas por cada habitante rural es:

$$N_{BHAB} = \frac{C_{HE}}{C_E} = 6,3 \text{ bombonas/hab.año} \quad (30)$$

Ya que un hogar rural promedio venezolano está integrado por cinco miembros¹:

$$N_{BH} = 31.5 \text{ bombonas/hg.año} \quad (31)$$

3.3.2. - Submodelo de costos



Costo de la inversión: corresponde a los camiones y a las bombonas. El primero, según su costo unitario y de la cantidad necesaria de ellos para realizar un determinado ciclo de distribución, según:

$$C_{ICA} = C_{UCA} N_{CA} \quad (32)$$

Cada hogar rural dispondrá simultáneamente de dos bombonas. Por tanto, el número de bombonas a adquirir, considerando además un factor de contingencia del 10 %, es:

$$N_B = 2,2 N_{HOG} \quad (33)$$

Entonces, el costo de inversión de las bombonas para un costo unitario C_{UB} , es:

$$C_{IB} = C_{UB} V_{BO} N_B \quad (34)$$

De manera que el costo de inversión del T&D es:

$$C_{TIT} = C_{IC} + C_{IB} \quad (35)$$

Para un tiempo de vida de 5 años para los camiones y de 10 años para las bombonas⁹, se tiene:

$$C_{ICAA} = F_{RC} C_{ICA} \quad (36)$$

$$C_{IBA} = F_{RB} C_{IB} \quad (37)$$

El costo de la inversión anualizada quedará:

$$C_{IT} = C_{ICAA} + C_{IBA} \quad (38)$$

Costos anuales de operación: corresponden al combustible, a la operación del camión y a la mano de obra. Para estimarlos se definen las siguientes variables:

$$\text{Costo Anual Combustible:} \quad C_{CB} = P_{CB} C_{AC} \quad (39)$$

$$\text{Costo Conductor:} \quad C_C = C_{HC} T_{OA} \quad (40)$$

$$\text{Costo Mano de Obra:} \quad C_{MO} = C_{HMO} T_{CD} \quad (41)$$

Y el Costo Anual de Operación del T&D es:

$$C_{OAT} = C_C + C_{MO} + C_{CB} \quad (42)$$

Costos anuales de mantenimiento: pueden estimarse como el 5 % de la inversión anualizada⁹, tal que:

$$C_{MA} = 0,05 C_{IT} \quad (43)$$

Los costos totales anuales de T&D son:

$$C_{TT} = C_{IT} + C_{OA} + C_{MA} \quad (44)$$

3.4.- Modelo del componente Usos Finales

El H_2 se utilizará en los hogares rurales para la generación de calor y de electricidad, considerando las diferentes las tecnologías aplicables en este caso¹², las condiciones de operación, el nivel cultural y las condiciones socioeconómicas de la población rural venezolana¹⁰, se ha optado por la utilización exclusiva de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, PEM, para ambos usos.

3.4.1 Submodelo de energía

Ecuación de polarización: para representarla se utiliza la representación de Santarelli¹¹:

$$V_c = E - (D_c + i_n)r - A \ln\left(\frac{D_c + i_n}{i_o}\right) + B \ln\left(1 - \frac{D_c + i_n}{i_l}\right) \quad (45)$$

Número de celdas: se obtiene de la siguiente relación¹⁶, con un área del electrodo, A_c , igual a 100 cm^2 .

$$N_p = \frac{P_{SA}}{D_c V_c A_c} \quad (46)$$

Eficiencia de la celda: para cuantificarla se utiliza la llamada Eficiencia del Voltaje¹² igual a:

$$EFI = \frac{V_c}{1,482 \text{ V}} = 0,675 V_c \quad (47)$$

Consumo de H_2 : su valor se obtiene de la relación:

$$C_{HR} = \frac{E_{EA}}{EFI_x H H V_x F_u} \quad (48)$$

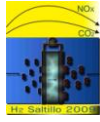
Donde E_{EA} es directamente proporcional al consumo energético anual de un habitante rural, tal que:

$$E_{EA} = F_p C_{HE} \quad (49)$$

Conversión y adecuación de la señal de salida: representado por:

$$P_{SA} = F_{CA} P_{SC} \quad (50)$$

3.4.2.- Submodelo de Costos



Costos de inversión: se dividen en costos fijos y costos variables⁵. Los primeros o costos del equipamiento, no cambian con N_C . Los segundos, o costos de las celdas, C_C , si varían con la cantidad de ellas según:

$$C_C = C_{CU} N_C \quad (51)$$

Además, se debe incluir el costo del convertidor y adecuador de señal, representado por:

$$C_{CV} = C_{UCV} P_{SA} \quad (52)$$

La expresión para los costos de inversión es:

$$C_{ICE} = C_{EQ} + C_C + C_{CV} \quad (53)$$

En el cálculo anualizado se utiliza un tiempo de vida de 20 años para los equipos y de 5 años para la celda⁵:

$$C_{EQA} = F_{EQ} C_{EQ} \quad C_{CA} = F_C C_C \quad (54)$$

Para el convertidor/adecuador se considera un tiempo de vida similar al del equipamiento, tal que:

$$C_{CVA} = F_{EQ} C_{CV} \quad (55)$$

Y la expresión para la inversión anual es:

$$C_{IU} = C_{EQA} + C_{CA} + C_{CVA} \quad (56)$$

Costos de O&M: se han considerado iguales al 2,5 %⁵ de C_{IU} incluyendo además las cocinas eléctricas.

$$C_{OMU} = 0,025 C_{IA} + C_{CE} \quad (57)$$

En resumen, el costo de la electricidad producida en el conjunto de celdas es:

$$C_{TU} = C_{IU} + C_{OMU} \quad (58)$$

4.- El modelo global del SEHH

El modelo global del SEHH se construye mediante la interconexión de los modelos de sus componentes y la integración de los resultados de la simulación de todos ellos.

4.1.- Submodelo de energía

Cantidad total de H_2 a producir: se obtiene de la potencia eléctrica producida, tomando en cuenta las diversas eficiencias y las pérdidas por operación, manejo y transporte del H_2 en todo el SEHH.

$$H_{AR} = \left(\frac{C_{H_2}}{EF_{IxFu}} \right) \left(\frac{1}{\eta_{ELEC}} \right) \left(\frac{E_E}{HHV_{xFc}} \right) \quad (59)$$

4.2. Submodelo de costos

Los costos totales anuales del SEHH se calculan como:

$$C_{TS} = \frac{C_{TP} + C_{TA} + C_{IT} + C_{TU}}{H_{AR}} \quad (61)$$

Similarmente, los costos anuales de inversión, de insumos y de O&M del SEHH son, respectivamente:

$$C_{IS} = \frac{C_{IP} + C_{IA} + C_{IT} + C_{IU}}{H_{AR}} \quad C_{INS} = \frac{C_{INP} + C_{INA} + C_{INT} + C_{INU}}{H_{AR}} \quad C_{OMS} = \frac{C_{OMP} + C_{OMA} + C_{OMT} + C_{OMU}}{H_{AR}} \quad (70)$$

4.3. Pautas para la simulación del modelo global

1. Los poblados rurales a servir de energía están ubicados en una parroquia rural en el centro occidente del país. Inicialmente la cantidad total de hogares es de 539¹⁰, estimándose un crecimiento anual de la población y del consumo energético de los hogares del 2 %²⁰.
2. La presión de almacenamiento es de 200 bares, valor más usado técnica y comercialmente
3. Para el Transporte y Distribución se considera la atención del 100 % de los hogares rurales indicados.
5. La celda PEM opera A a 500 mA/cm², 0,64 V y una eficiencia del 43 %. Se contemplan dos escenarios de disminución de los costos unitarios de las celdas PEM, C_{UA}, Optimista y Conservador.
6. El horizonte temporal para la simulación es de 20 años. Los valores de todos los parámetros de los modelos se pueden obtener de [13].

4.-Resultados

La variación de C_{TS} se presenta en la Figura 1, observándose, para ambos escenarios, una disminución en todo el período de la simulación, siendo más severa en el segundo de ellos, que estima un decremento más pronunciado de los costos unitarios de la celda.

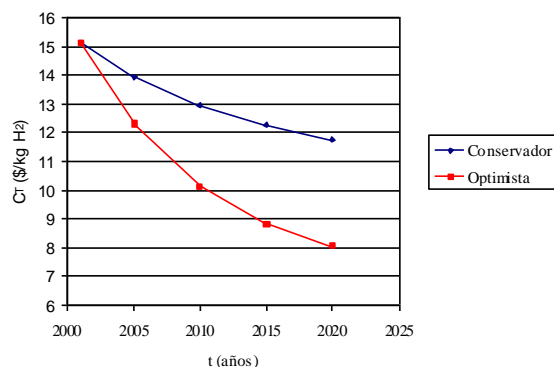


Figura 1. Evolución de los costos totales del SEHH

El aporte porcentual de los costos de cada componente al C_{TS} se muestra en la Figura 2. Se observa que la contribución del componente Usos Finales predomina, aunque su aporte disminuye a lo largo del lapso. Por el contrario, la contribución del componente Producción aumenta continuamente.

La variación de los costos de cada componente, según su tipo, se muestra en la Figura 3, evidenciándose la disminución de los costos de Inversión y de O&M. Los primeros debido a la disminución en los costos del electrolizador y de las celdas de combustible; y los segundos, por ser simplemente un porcentaje de los costos de inversión de cada componente. Por otra parte, los costos de los insumos -potencia eléctrica- aumentan durante todo el lapso, al requerirse una mayor cantidad de H_2 . Al balancear ambos comportamientos, prevalece la disminución de los dos primeros tipos de costos, en especial los costos de inversión.

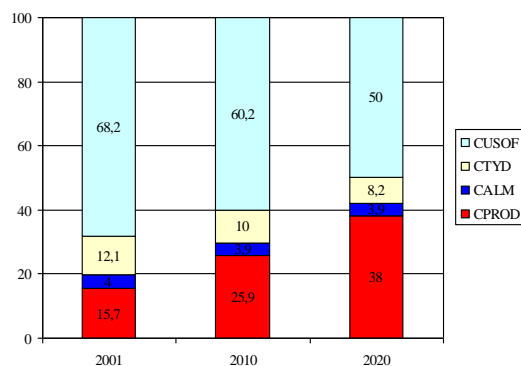


Figura 2. Contribución porcentual de los costos de los componentes a los costos totales. Escenario optimista

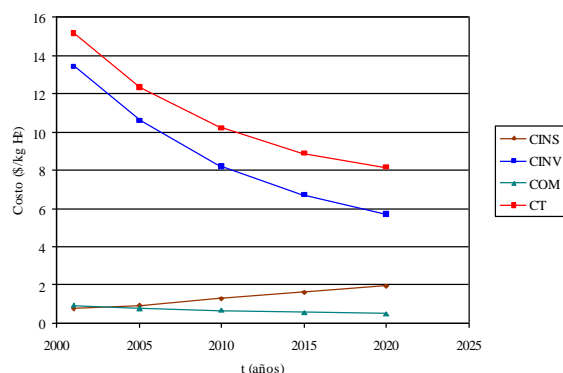


Figura 3. Variación temporal de los costos según su tipo

Finalmente, la comparación de los resultados de este estudio con los obtenidos en otro con un propósito muy similar²⁴ se muestran la Tabla 1. Los mismos son claramente favorables para el caso de Venezuela.

Tabla 1. Comparación de los resultados de nuestro modelo con los de [14]

	Fuente Primaria	Producción de H ₂ (kg/año)	Costos Totales (\$/kg)
Modelo (2005)	Hidroelectricidad	51.402	13, 9 (Esc. I)
[14]	Solar	1.663	322
[14]	Eólica/Hidro	1.663	109,1
[14]	Eólica	1.663	179,1

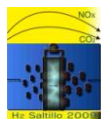
7.- Conclusiones

Se ha determinado la viabilidad actual y futura del desarrollo en Venezuela del SEHH, mediante el modelado y simulación de todos sus componentes y del sistema global. El modelo resultante se emplea para estimar los costos de la utilización del SEHH en la parroquia rural Trinidad de la Capilla, ubicada en el centro occidente del país, con el fin de cubrir las necesidades energéticas de sus hogares. Para las condiciones de operación y escenarios considerados, los resultados indican que los costos totales del SEHH disminuyen en todo el lapso de la simulación, en gran parte debido a la disminución de los costos del componente Usos Finales que marcan el comportamiento de aquellos. Los costos de la implantación del SEHH son claramente favorables

Referencias

¹ A. Contreras, F. Posso and T. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1219

² P. Kruger, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 1023

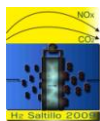


IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ³ J. Ivy, *Summary of Electrolytic Hydrogen Production*, NREL/MP-560-36734, National Renewable Energy Laboratory USA (2004)
- ⁴ J. Vidueria, A. Contreras and T. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 927
- ⁵ E. Da Silva, A. Marin and P. Ferreira, *Solar Energy* 78 (2005) 670
- ⁶ D. Simbeck and E. Chaing *Hydrogen supply: cost estimate for hydrogen pathways-Scoping Analysis*, NREL/SR-540-32525, National Renewable Energy Laboratory USA (2002)
- ⁷ D. Peng and D. Robinson *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 58
- ⁸ W. Amos *Costs of Storing and Transporting Hydrogen*, NREL/TP-570-25106, National Renewable Energy Laboratory USA (1998)
- ⁹ Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) DOE-USA (2004)
- ¹⁰ *Atlas del Desarrollo Humano en Venezuela*, Instituto Nacional de Estadística de Venezuela, (2004)
- ¹¹ M. Santarelli and D. Pellegrino, *Renewable Energy* 20 (2005) 493
- ¹² A. Kazim *Energy Conversion Management* 42 (2001) 763
- ¹³ F. Posso *Modelado y Simulación del desarrollo en Venezuela del sistema energético Hidroelectricidad/Hidrógeno*. Tesis Doctoral ETSII-UNED, España (2008)
- ¹⁴ D. Young, G. Mill and R. Wall R. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 997

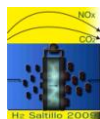
Nomenclatura

C_A :	Capacidad de la UA, kg	C_{AC} :	Consumo anual de combustible, l/año
C_C :	Costos de las celdas, \$	C_{CA} :	Costo de las celdas anualizado, \$/año
C_{CE} :	Costo de la cocina eléctrica, \$	C_{CU} :	Costos unitarios de la celda, \$/kW
C_{CV} :	Costo convertidor, \$	C_{CVA} :	Costo convertidor anualizado, \$/año
C_E :	Contenido energético bombona, kWh/bom	C_{EE} :	Costo electricidad Producción, \$/Kwh
C_{EH} :	Consumo de energía anual por hogar, kWh/año	C_{EL} :	Costo electrolizador, \$
C_{EQ} :	Costos de equipamiento, \$	C_{EQA} :	Costo de equipamiento anual, \$/año
C_{HC} :	Costo por hora del conductor, \$/hr	C_{IUA} :	Costo de inversión de la UA, \$
C_{IA} :	Costo inversión anual del Almacenamiento, \$/año	C_{IB} :	Costo inversión de las bombonas, \$
C_{IBA} :	Costo inversión bombonas, \$/año		
C_{IC} :	Costo de inversión de la UC, \$	C_{ICA} :	Costo inversión de los camiones, \$
C_{ICAA} :	Costo anual inversión de los camiones, \$/año	C_{IE} :	Costo instalación electrolizador, \$/kW
C_{INA} :	Costo insumos anual del Almacenamiento, \$/año	C_{INP} :	Costo insumos de la Producción, \$/año
C_{INT} :	Costo insumos anual del Transporte, \$/año	C_{INS} :	Costo insumos total del SEHH, \$/kg
C_{INU} :	Costo insumos de los Usos Finales, \$/año	C_{INV} :	Costos de inversión de las celdas, \$
C_{IP} :	Costo inversión de la Producción, \$/año	C_{IT} :	Costo inversión anual Transporte \$/año
C_{IS} :	Costo inversión total del SEHH, \$/kg	C_{IU} :	Costo inversión Usos Finales, \$/año
C_{MA} :	Costo de mantenimiento anual, \$/año	C_{OA} :	Costo anual operación de la UA, \$/año
C_{OC} :	Costo anual de operación de la UC, \$/año	C_{OMA} :	Costo O&M anual Almcto. , \$/año
C_{OMT} :	Costo O&M anual del Transporte, \$/año	C_{OMP} :	Costo O&M anual Producción, \$/año
C_{OMU} :	Costo O&M anual de los Usos Finales, \$/año	C_{OMS} :	Costo O&M total del SEHH, \$/ kg
C_P :	Costo anual de la potencia eléctrica, \$/año	C_{TS} :	Costo total del SEHH, \$/kg
C_T :	Consumo total de electricidad, kWh/ Nm ³ H ₂	C_{TA} :	Costo total anual del Almcto, \$/año
C_{TI} :	Costo de inversión del Almacenamiento, \$	C_{TIT} :	Costo total inversión del Transporte, \$
C_{TP} :	Costo total anual de la Producción, \$/año	C_{TT} :	Costo total anual del Transporte, \$/año
C_{TU} :	Costo total anual de los Usos Finales, \$/año	C_{UA} :	Costos unitarios de la UA, \$/l
C_{UC} :	Costos unitarios del compresor, \$/kW	C_{UCA} :	Costos unitarios de los camiones, \$
C_{UCV} :	Costo unitario convertidor, \$/kW	D_C :	Densidad de corriente, mA/cm ²
E_E :	Eficiencia energética, kWh/Nm ³ H ₂	E_{EA} :	Energía eléctrica producida, kWh/año



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

E_C :	Energía consumida por el compresor, kWh/kg	EFI :	Eficiencia de la celda
H_{AR} :	Producción anual real de H_2 , kg/año	F :	Factor de recuperación de capital
F_{P1} :	Factor de escala de la presión en la UC	F_{P2} :	Factor de escala de la presión en la UA
F_T :	Factor de escala del tamaño del compresor	F_V :	Factor de escala del volumen de la UA
F_C :	Factor de capacidad en la Producción	F_U :	Factor de utilización H_2 Usos Finales
N_B :	Número de bombonas	N_{BH} :	Número bombonas hogar, bom/hg.año
N_C :	Número de celdas	N_{CA} :	Número de camiones
N_{HOG} :	Hogares sin servicio de energía	P :	Presión final de almacenamiento, bar
P_B :	Presión base en Almacenamiento, bar	P_{CB} :	Precio del combustible, \$/l
P_H :	Producción anual de H_2 , Nm^3H_2 /año	P_{HA} :	Peso de H_2 almacenado, kg
P_{HB} :	Peso de H_2 en la bombona, kg/bom	P_{HH} :	Producción horaria de H_2 , kg H_2 /hr
P_o :	Potencia requerida en Producción, MW		



MODELIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO (H₂) USANDO GAS NATURAL EN VENEZUELA. UNA APROXIMACIÓN A LA SOSTENIBILIDAD DEL PROCESO PRODUCTIVO

Juan Rojas Zerpa¹

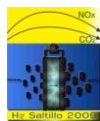
¹ Programa de Doctorado: “Energías Renovables y Eficiencia Energética”. Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza. María de Luna 3, 50018, España.

¹ Tel (0035) 600352045, juancarlosrojas4@yahoo.com

RESUMEN

El propósito del presente trabajo consiste en la formulación y evaluación de un modelo matemático inherente al proceso de producción de H₂ en Venezuela, mediante el reformado del gas natural y la remoción del dióxido de carbono (CO₂); con la finalidad de identificar oportunidades para la recuperación de gas arrojado (venteo y quemado de gas natural) que a su vez permitan mitigar los efectos de calentamiento global. La formulación del modelo matemático es de tipo lineal, el cual incluye la producción de H₂, la eficiencia del proceso de conversión de la energía, el coste de los principales insumos y recursos (gas natural, agua y electricidad), el coste del reformador y el coste del sistema de captura, transporte y almacenamiento del CO₂. Tres escenarios se han considerado para la producción sostenible del H₂: producción convencional de hidrógeno, producción de H₂ considerando la remoción directa del CO₂, y finalmente la producción del H₂ con remoción del CO₂ y aumento del gas natural en pozos agotados (EGR). Los resultados indican que en Venezuela se puede producir más de 1 millón de toneladas de hidrógeno por año a un coste inferior de 1 \$/kg, con una efectividad de remoción del CO₂ superior al 61% y un factor EGR en torno al 8%. Adicionalmente, la reducción significativamente del gas arrojado a la atmósfera evitaría la inyección de más de 23 millones de toneladas de CO₂equivalente por año (11,7% del CO₂ total-nacional). El coste total de producción obtenido es significativamente inferior a los mencionados por la literatura, incluyendo el coste objetivo esperado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (DOE) al 2017.

Palabras clave: Producción de hidrógeno mediante reformado del gas natural; coste de producción de hidrógeno; hidrógeno y sostenibilidad energética; hidrógeno con remoción directa del carbono.



1.- Introducción

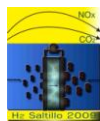
La situación del gas natural en Venezuela es un claro reflejo de la forma en cómo se gestiona la energía primaria. De allí la aparición de pérdidas con ineficiencias importante y posibles usos inadecuados. De acuerdo a los estudios oficiales aportados por ¹, en promedio para el periodo comprendido entre 1996 y 2005, el 94,34% del gas natural producido en el país (producción comercializada) se consumió internamente (generación de energía eléctrica, cocción de alimentos, la industria siderúrgica, la industria del cemento, la industria petroquímica, entre otros). El nivel de consumo interno de gas natural implica un valor medio anual de 0,65% respecto al nivel de reservas probadas, mientras que la producción comercializada representa un 46,23% de la producción total disponible (producción bruta). No obstante, una parte importante de este gas disponible (36,16%) se re-inyecta a los pozos de producción petrolera para incrementar la productividad de los mismos. Como parte de la ineficiencia en el aprovechamiento del gas natural, la cantidad de gas arrojado anualmente a la atmósfera (gas venteado y quemado) tiene un valor medio de 4783,50 millones m³, lo que representa un valor anual de 7,67% (respecto a la energía total disponible).

Una posible vía para reducir las pérdidas e ineficiencias en la industria gasífera está relacionada con el control del gas arrojado a la atmósfera, en cuyo caso, el combustible no aprovechado puede pasar de ser un peligroso gas efecto de invernadero (GEI) a un combustible con alta poder calorífico, “el hidrógeno”; aportando consecuentemente mayores beneficios socioeconómicos y ambientales.

En respuesta a la dinámica de estabilizar la peligrosa concentración de GEI, a nivel global se están creando regulaciones que promueven el desarrollo de combustibles alternativos, ² caracterizados por ser técnicamente factibles, económicamente competitivos, ambientalmente aceptables y fácilmente disponibles.³ En este sentido, numerosos combustibles alternativos han sido propuestos, incluyendo el biodiesel, metanol, etanol, hidrógeno, boro, gas natural, gas licuado de petróleo, combustibles solares, electricidad y otros combustibles. ⁴ Uno de esos combustibles alternativos es el hidrógeno, el cual tiene el mayor contenido de energía específica de todos los combustibles convencionales y es el elemento más abundante en el universo. ²

El uso del hidrógeno como combustible alternativo está ganando más y mayor aceptación, mientras que las consecuencias para el medio ambiente de los hidrocarburos se ponen de manifiesto.⁵ El H₂ puede ser producido de diferentes formas o fuentes, lo que podría convertirlo en un combustible universal.⁶ Recientemente se ha dado mayor atención internacional sobre el desarrollo de nuevas tecnologías del H₂ como una solución potencial al temor actual de incrementar la seguridad energética y económica.

Todas las fuentes de energía primaria pueden ser usadas para la producción de hidrógeno.⁷ Actualmente, la principal vía para la producción de este vector energético está relacionada con la conversión del gas natural y otros hidrocarburos ligeros. ⁴ Aproximadamente, el 96% del hidrógeno producido (a nivel mundial) proviene



de la conversión de combustibles fósiles, tales como el reformado del gas natural (48%), petróleo crudo (30%) y carbón (18%); el 4% restante se obtiene del proceso conocido como electrólisis.⁸ El gas natural es reconocido como el combustible fósil que menor daño ambiental causa. Esto se debe a que es un gas con la más baja relación de carbono, y puede ser usado eficientemente en plantas de turbina de gas de ciclo combinado para la producción de energía eléctrica y calor.⁹ Sin embargo, este tipo de planta emite cantidades sustanciales de CO₂, contribuyendo a incrementar el contenido de GEI en la atmósfera.⁹ No obstante, alternativas para la utilización del gas natural sin la liberación de CO₂ a la atmósfera deberían ser desarrolladas. Una posibilidad es convertir el gas natural a hidrógeno y/o en productos contentivos de H₂.⁹

El procesamiento del metano (CH₄) es el método más común de producción de hidrógeno que comercialmente se usa en la actualidad.⁶ Además, el proceso de reformado del gas natural (SMR) es conocido como el método de producción de hidrógeno a gran escala,¹⁰ y es una de las formas más económicas para su producción.⁵ En este contexto, es de crucial importancia que tal proceso aporte las menores emisiones de CO₂ de todos los demás procesos de escala industrial disponibles actualmente.⁵ El proceso está basado en la conversión catalítica a alta temperatura (700K – 1000K) de una mezcla de metano y vapor de agua para obtener hidrógeno y monóxido de carbono (CO).¹¹ Los catalizadores comerciales usados en la reacción del reformado del gas natural están basados en los componentes de Níquel.¹⁰ El CO es convertido en CO₂ siguiendo un proceso ligeramente exotérmico (600K), conocido como “cambio de reacción”.¹⁰ Subsecuentemente, el H₂ y el CO₂ son separados usando una unidad PSA (unidad de purificación), el CO₂ es ventado a la atmósfera y el H₂ es purificado (hasta 99,999%) y comprimido (hasta 75 bar para inyectarlo a las tuberías de conducción de grandes distancias).¹² El CO₂ permite a la planta de producción de hidrógeno ser dividida en dos flujos,¹² un flujo diluido como componente de los gases del stack (pila de conversión) del reformador (cerca del 30% del total de CO₂) y un flujo concentrado que es separado en la unidad PSA (cerca del 70% del total de CO₂).¹³ Uno de los aspectos más importante del proceso SMR, es su eficiencia. El estado del arte de esta tecnología nos aporta eficiencias energéticas relativamente altas, variando en un rango entre 65% (incluida la purificación del H₂)¹⁴ y 86%,¹⁵ estos rendimientos están dados en función del poder calorífico inferior (PCI) del combustible (gas natural).

Los costes de producción del hidrógeno a partir del gas natural o de las energías renovables, son fuertemente dependientes del costo del insumo.¹¹ Este rango estaría entre 52% y 68% para el gas natural y de 85% para la energía solar fotovoltaica.¹⁶ Actualmente, los costes de producción basados en la tecnología de conversión SMR están en un rango entre 0,79 – 1,18 \$/kg-H₂.¹⁷ No obstante, hay otras investigaciones que aportan otros costes ligeramente superiores (gas natural a 0,215 \$/Nm³), cuyos valores oscilan entre 1,25 \$/kg-H₂ (planta a gran escala) – 3,50 \$/kg-H₂ (plantas de pequeña escala).¹⁸ Rothwell y Williams¹⁹ encontraron que al precio de 0,215 \$/Nm³ del gas natural, el coste del hidrógeno usando SMR es cercano a 1,44 \$/kg.

La proyección de costes a mediano y largo plazo tiende a una reducción significativa. Para el año 2017, el DOE estima un coste de producción de 0,99 \$/kg-H₂ (de acuerdo al poder calorífico superior); ¹⁷ este coste no incluye impuestos ni tampoco la distribución del combustible. Para el año 2020, Tzimas (Comisión Europea) ²⁰ encontró que frente a una significativa reducción del coste de inversión de la tecnología SMR y bajo un coste del gas natural de 0,11 €/Nm³, el coste del hidrógeno podría alcanzar el valor de 0,73 €/kg (0,73 \$/kg). Mientras que con la inclusión de la captura y almacenamiento del carbono, su coste podría ser de 0,83 €/kg (0,83 \$/kg).

2.- Condiciones de la investigación: formulación del modelo matemático para la producción de H₂

En esta sección se formula el modelo energético y el coste total de producción de hidrógeno con posterior aplicación al caso venezolano.

2.1 Modelo energético y ambiental para la producción de hidrógeno

El modelo consiste en la formulación de un conjunto de ecuaciones inherentes a la producción de hidrógeno-vía reformado con vapor de agua del gas natural, teniendo en cuenta el ciclo completo de producción, incluyendo la purificación y compresión del hidrógeno (ver figura 1). Este modelo está enfocado en un sistema de producción de hidrógeno, cuya planta está localizada a una distancia máxima de 100 km respecto del pozo de gas natural agotado y con un sistema de conducción de hidrógeno-gas de hasta 100 km de distancia. El gas natural de insumo está relacionado directamente con el gas arrojado a la atmósfera, ya sea por venteo y/o por la combustión de dicho recurso (gas quemado). El hidrógeno producido puede ser una potencial oportunidad para reducir notablemente las pérdidas de la industria gasífera y petrolera; además de mitigar los efectos del calentamiento global por las emisiones de gases efecto de invernadero.

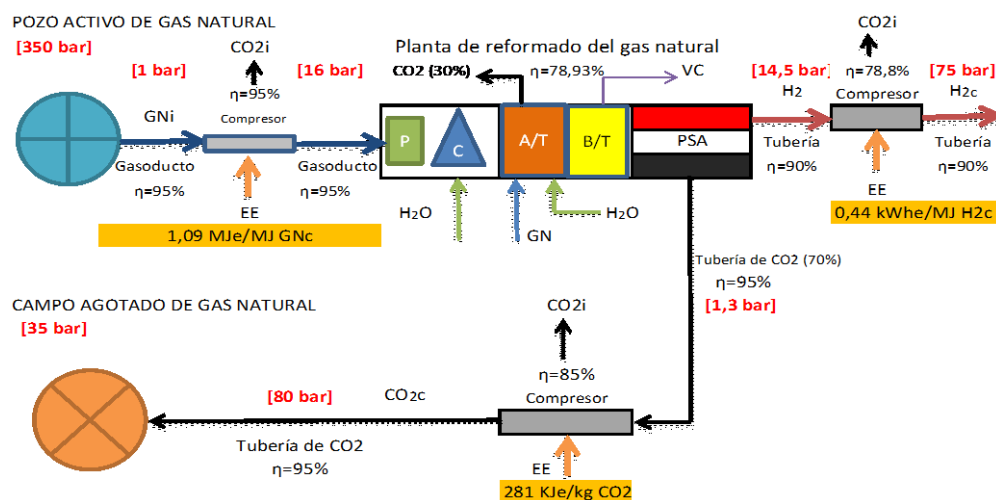


Fig. 1. Esquema del proceso SMR para la obtención de H₂, incluyendo la remoción del CO₂.

2.1.1 Producción anual de hidrógeno (PAH₂)

La producción anual de hidrógeno se considera directamente proporcional al gas natural arrojado a la atmósfera, incluyendo las porciones que efectivamente no se pueden recuperar. Esta ecuación se compone de la energía del gas natural disponible (EGND) y de la eficiencia global del sistema de conversión (EGSC).

$$EGND = CGNA \cdot (1 - FP) \cdot PCI \quad (1)$$

$$EGSC = ESMR \cdot FEG \quad (2)$$

La producción total de hidrógeno, es (kg-H₂g/año):

$$PAH_2 = EGND \cdot EGSC \quad (3)$$

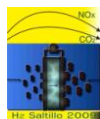
La cantidad de gas natural arrojado (CGNA) se obtiene de la linealización de la función que recoge el comportamiento de estas pérdidas a lo largo de una serie de tiempo dada (1996-2005). De esta manera, el factor de pérdidas (FP) está directamente relacionado con la pérdida de gas natural arrojado que efectivamente no se puede recuperar. Este factor varía dependiendo de la estrategia de recuperación que adopte el país, ²¹ y también de su infraestructura de explotación y manejo de petróleo crudo y gas natural. A los efectos de la presente investigación se asume un factor de pérdida del 20%. El poder calorífico inferior del gas natural también varía de un país productor a otro (dependiendo de la composición del gas). De esta manera se asume un PCI de Venezuela de 35,44 MJ/m³ (13,30 kWh/kg-GN).¹ La eficiencia media de la tecnología SMR (ESMR) resultante de la revisión bibliográfica es 78,93%. El factor de eficiencia global (FEG) asumido con relación a las referencias bibliográficas es de 63,97% (incluye las pérdidas en las tuberías de conducción de gas natural, en el compresor de gas natural, en el sistema de compresión y conducción del H₂g).

2.1.2 Energía eléctrica requerida para la producción y compresión del hidrógeno

La energía eléctrica requerida en este tipo de tecnología está directamente relacionada con los consumos de los compresores (gas natural e hidrógeno) y del sistema de control del proceso. El consumo de electricidad por unidad de masa de hidrógeno producido ha sido denominado REPH, en cuyo caso y en referencia a la bibliografía y de los procesos involucrados se asumió un valor de 1,1428 kWh/kg-H₂.¹²

2.1.3 Requerimiento de agua para la producción de hidrógeno

Evidentemente, el procesamiento del gas natural mediante la tecnología SMR requiere de vapor agua para completar la reacción química que posteriormente culmina con la separación de la molécula del hidrógeno. Tugnoli y otros ¹⁰, encontraron que para producir 7000 toneladas de hidrógeno por año se utilizaron 6,08 litros



de agua por cada kilogramo de hidrógeno producido. Este consumo de agua por unidad de masa de hidrógeno producido ha sido denominado RAPH.

2.1.4 Energía eléctrica requerida para la captura, compresión, transporte y almacenamiento del CO₂ en pozos agotados de gas natural

Este requerimiento está básicamente relacionado con el consumo de electricidad debido al sistema de compresión del CO₂, con el cual se incrementa la presión hasta un punto en donde se hace favorable su conducción por tuberías (estado supercrítico). El consumo de electricidad por unidad de masa de CO₂ generado (capturado) ha sido denominado RERC, en cuyo caso y en referencia a la bibliografía, se asumió un valor de 0,0781 kWh/kg-CO₂.²²

2.1.5 Energía eléctrica requerida para la recuperación de gas natural en los pozos de gas agotados (EGR)

Este requerimiento está directamente relacionado con el consumo de electricidad debido al sistema de compresión del gas natural que se recupera de los pozos agotados, el cual es posteriormente conducido hasta el sistema SMR para producir hidrógeno (reducción del gas natural de insumo). El consumo de electricidad por unidad de masa de gas natural recuperado REGN y en referencia a la bibliografía, se asumió un valor de 0,0052 kWh/kg-CO₂.²²

2.1.6 Emisiones de CO₂ equivalentes y contaminantes generadas durante la producción de hidrógeno (SMR)

La función matemática que representa la dinámica de emisiones GEI, emisiones acidificantes y emisiones causantes de eutrofización, son mostradas en las siguientes ecuaciones. Los valores asociados con los factores de emisión de CO₂, SO₂ y NO_x (FEC, FES, FEN) respectivamente, en relación con la revisión bibliográfica (valor medio), son:

$$FEC = 8,996 \text{ kgCO}_2/\text{kg-H}_2 \quad (4)$$

$$FES = 0,0097 \text{ kgSO}_2/\text{kg-H}_2 \quad (5)$$

$$FEN = 0,0037 \text{ kgNO}_x/\text{kg-H}_2 \quad (6)$$

$$ECO_2 = FEC \cdot PAH_2 \quad (7)$$

$$ESO_2 = FES \cdot PAH_2 \quad (8)$$

$$NOX = FEN \cdot PAH_2 \quad (9)$$

2.2 Formulación del modelo de coste de producción (modelo lineal)

La preparación de este modelo para la producción de H₂g-vía SMR, de acuerdo al sistema energético venezolano, implica la consideración de los siguientes aspectos: obtención del gas natural (gas natural arrojado), la producción del hidrógeno y su compresión para el transporte (por tubería) hasta 100 km de distancia, la remoción del CO₂ (captura, compresión, transporte y almacenamiento) y el aumento de la recuperación de gas natural por la inyección del CO₂ en los pozos de gas agotados (EGR).

Algunos modelos han sido propuestos en ^{12, 20, 23, 24} de donde se desprenden varias ecuaciones, cada una de las cuales están relacionadas con un aspecto específico de la estructura de costes. Bajo esta consideración, el modelo de coste total propuesto está dividido en 3 módulos: coste base de producción, coste de la captura, transporte y almacenamiento del carbono, y coste de la recuperación del gas natural (EGR) por el almacenamiento final (inyección) del CO₂. De esta manera, cada módulo incluye los siguientes aspectos: coste anual de inversión en la infraestructura específica, coste anual de los insumos (gas natural y agua) y energía, y finalmente el coste anual de operación y mantenimiento. La sumatoria de cada uno de los modelos (módulos) específicos nos proporciona el modelo de coste total de producción (CTPH₂).

2.2.1 Coste de inversión del sistema de producción de hidrógeno (CIH₂)

Este modulo está representado por el coste de la tecnología SMR, el cual varía proporcionalmente al tamaño de la unidad de producción (economía de escala) y de acuerdo a la maduración de la tecnología. El modelo matemático para la determinación de la inversión en el sistema de producción de hidrógeno fue preparado sobre la base de datos suministrados por ¹⁷. Por lo tanto, la función lineal de coste unitario es:

$$CIUH = (-0,0597 * X) + 134,54, \quad R^2 = 0,18 \quad (10)$$

En la cual la variable “X” corresponde con el año de proyección, en donde se desea realizar la inversión

$$CISH = CIUH * PAH_2 * PCI \quad (11)$$

Con el factor de recuperación del capital

$$FRC = i * (1+i)^n / [(1+i)^n - 1] \quad (12)$$

El coste anual uniforme de inversión del sistema SMR (\$/año):

$$CAIH = CITH * FRC \quad (13)$$

2.2.2 Coste anual de los insumos y Energía (CAIE)

Este modulo se compone principalmente de los siguientes costes: gas natural, electricidad y agua.

Coste del gas natural (CIGN)

Aunque el gas natural (insumo) que se utiliza para su conversión en hidrógeno-vía SMR, corresponde con el gas arrojado a la atmósfera, ya sea a través del gas quemado o del venteo; podría tener un coste cero (0). No obstante, en esta investigación se ha considerado que el mismo tiene un coste equivalente a su precio de

adquisición en el mercado interno de Venezuela (coste de recuperación del gas arrojado). La expresión matemática usada, corresponde con la evolución del precio de adquisición del gas para el sector de generación de energía eléctrica.

$$\text{CIGN} = (149,79 \cdot X) - 297520, \quad R^2 = 0,28 \quad (14)$$

En la cual la variable “X” corresponde con el año de proyección del estudio.

Coste de la electricidad (CIEE)

Respecto a este coste se ha asumido un valor medio para el periodo de tiempo comprendido entre 1998-2005²⁵, el cual corresponde con el precio que ha pagado el sector industrial.

$$\text{CIEE} = 0,046 \text{ \$/kWh} \quad (15)$$

Coste del agua (CIAP)

Este coste está representado por una función lineal, la cual recoge la evolución del precio que han pagado los consumidores durante el periodo de 2004-2007.²⁶

$$\text{CIAP} = 0,0032 \cdot X - 6,1933, \quad R^2 = 0,22 \quad (16)$$

La variable “X” corresponde con el año de proyección, en donde se desea realizar su adquisición.

El coste anual de los insumos y de la energía (producción de hidrógeno sin remoción del CO₂), es:

$$\text{CAIE} = [(\text{CIGN} \cdot \text{EGND}) + (\text{CIEE} \cdot \text{REPH}) + (\text{CIAP} \cdot \text{RAPH})] \cdot \text{PAH}_2 \quad (17)$$

2.2.3 Coste anual de operación y mantenimiento del sistema de producción de hidrógeno (COMH)

Este modulo es una proporción del coste de inversión. En este caso se ha utilizado el promedio de los valores encontrados en la literatura.^{12, 20}

$$\text{FOMH} = 5,82\% \quad (18)$$

$$\text{COMH} = \text{FOMH} \cdot \text{CIPH} \quad (19)$$

El coste anual de producción de hidrógeno vía SMR (\$/año), es:

$$\text{CAPH} = \text{CAIH} + \text{CAIE} + \text{COMH} \quad (20)$$

2.2.4 Coste anual de remoción del CO₂ (CARC)

Este coste está dividido en tres (3) módulos, los cuales son: coste anual de inversión del sistema de remoción directa del CO₂, coste de los insumos y energía, y coste de operación y mantenimiento del sistema.

Coste de inversión del sistema de remoción de CO₂ (en \$/año)

El coste anual de inversión del sistema de remoción de CO₂ es una función proporcional del sistema de producción SMR; el cual incluye el sistema de compresión de CO₂, las tuberías de conducción y el sistema de inyección del CO₂. Por lo tanto, el factor de inversión de hidrógeno-CO₂ obtenido de la literatura^{12, 20}, es:

$$FIHC = 18,69\% \quad (21)$$

$$CAIC = FIHC * CAIH \quad (22)$$

Coste anual de los insumos y energía (CIEC)

Este coste está relacionado con el consumo de electricidad de la unidad de compresión de CO₂, para elevar la presión del fluido (CO₂) desde 1,3 bar hasta 80 bar (estado supercrítico). Evidentemente para la formulación de la expresión matemática, es necesario especificar la ecuación que permita cuantificar las emisiones de CO₂ equivalentes capturadas durante la producción de hidrógeno (FCC); que posteriormente serán inyectadas en los pozos de gas natural agotados. En este caso, se ha usado el promedio de los valores reportados en la literatura.^{12, 20}

$$FCC = 70,25\% \quad (23)$$

$$CIEC = RERC * ECO_2 * CIEE * FCC \quad (24)$$

Coste anual de operación y mantenimiento (COMC)

Este modulo es una proporción del coste de inversión del sistema de remoción de CO₂, el cual incluye los costes asociados al compresor, la tubería y el sistema de inyección del CO₂. En este caso se ha usado el promedio de los valores reportados por la literatura.^{12, 20}

$$FOMC = 4,86\% \quad (25)$$

$$COMC = FOMC * CARC \quad (26)$$

El coste anual de remoción del carbono (\$/año), sin incluir EGR:

$$CARC = CAIC + CIEC + COMC \quad (27)$$

2.2.5 Coste anual de la recuperación de gas natural debido a la inyección del CO₂ (CEGR)

Al igual que el coste anual de remoción del carbono, en este modulo se han considerado los costes asociados con la inversión del sistema de recuperación de gas (sistema de compresión), el coste de los insumos y energía (electricidad); y finalmente el coste de operación y mantenimiento.

Coste de inversión del sistema de recuperación de gas en los pozos agotados de gas natural (\$/año)

La inclusión de recuperación de gas natural (EGR) por la inyección del CO₂ en los pozos agotados, tiene un coste anual proporcional de acuerdo a la inversión del sistema de producción de hidrógeno. En este caso, se ha usado el promedio de los valores reportados por la literatura.^{12, 20}

$$\text{FIHG} = 0,27\% \quad (28)$$

$$\text{CIRG} = \text{FIHG} * \text{CAIH} \quad (29)$$

Coste anual de los insumos y energía (CIEG)

Este coste está relacionado con el consumo de electricidad de la unidad de compresión de gas natural recuperado por la inyección del CO₂ en los pozos agotados. La expresión matemática es la siguiente:

$$\text{CIEG} = \text{REGN} * \text{ECO}_2 * \text{CIEE} * \text{FCC} \quad (30)$$

Coste anual de operación y mantenimiento (COMG)

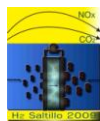
Este modulo es una proporción del coste de inversión del sistema de remoción de CO₂, el cual incluye los costes asociados al compresor y la tubería de recuperación de gas natural. De acuerdo al valor encontrado por¹², esta proporción es muy baja (FOMG), por lo tanto este coste es cero (0).

$$\text{FOMG} = 0\% \quad (31)$$

$$\text{COMG} = \text{FOMG} * \text{CIRC} \quad (32)$$

Beneficio de la obtención de gas natural por el almacenamiento del CO₂ (BEGR)

Efectivamente, la inyección del CO₂ en los pozos agotados de gas natural trae un beneficio añadido, el cual implica la producción de una cierta cantidad de gas natural proporcional al volumen de CO₂-finalmente almacenado. El gas obtenido se emplea en la sustitución de una cantidad determinada de gas natural que inicialmente entra al proceso de producción de hidrógeno (gas de insumo). En¹², el porcentaje de recuperación de gas natural es equivalente al 8,40% del gas utilizado como insumo. Por lo tanto, el factor de recuperación de gas natural (FEGR), es:



$$\text{FEGR} = 8,40\% \quad (33)$$

El beneficio del aumento de la recuperación de gas en los pozos agotados (\$/año), es:

$$\text{BEGR} = \text{CIGN} * \text{EGND} * \text{PAH}_2 * \text{FRG} \quad (34)$$

El coste de recuperación de gas natural (\$/año) debido a la inyección de CO₂ en los pozos agotados, es:

$$\text{CEGR} = \text{CIRG} + \text{CIEG} + \text{COMG} - \text{BEGR} \quad (35)$$

2.2.6 Expresión matemática del modelo de costo total de producción de hidrógeno-vía SMR

El coste total de producción dependerá finalmente del escenario en donde se desea considerar su evaluación. En todo caso, y a los efectos del objetivo de la presente investigación nos interesa destacar el escenario que mayores beneficios aporte a la sostenibilidad del proceso productivo. Bajo este argumento, el escenario más interesante es aquel en el cual se obtenga la mayor remoción de carbono (segura), y su vez se obtenga la recuperación de materia prima (gas natural). Por lo tanto, el coste total de producción (\$/kg-H₂) es denotado de la siguiente manera (de acuerdo a los tres escenarios):

$$\text{Escenario A: CTPHa} = \text{CAPH} / \text{PAH}_2 \quad (36)$$

$$\text{Escenario B: CTPHb} = \text{CTPHa} + (\text{CARC} / \text{PAH}_2) \quad (37)$$

$$\text{Escenario C: CTPHc} = \text{CTPHb} + (\text{CEGR} / \text{PAH}_2) \quad (38)$$

2.3 Aplicación del modelo de producción y costes en Venezuela

Los modelos de producción de hidrógeno y coste total formulados serán aplicados en Venezuela, de acuerdo a los tres escenarios denotados anteriormente. La simulación de producción será realizada en un periodo de vida útil de 25 años, aportando valores para dos periodos de tiempo, el primero será para el año 2010 y el segundo será para el año 2020.

Para el caso de Venezuela se han tomado en cuenta los siguientes factores (ver tabla1):

Tabla 1. Principales variables tomadas en cuenta en el modelo de costes (caso venezolano)

Variables	Unidad	Valor
Año base de cálculo (simulación)	Año	2005
Tasa media de inflación (dada en \$/año)	%	13
Paridad cambiaria	\$/€	1
Paridad cambiaria de la moneda nacional (valor promedio 2004-2007)	Bs/\$	2073,83
Factor de operación de la planta	%	90
Tasa de descuento	%	10
Precio mínimo de comercialización del hidrógeno	\$/kg	2,5

3.- Resultados y discusión

Los valores obtenidos en las siguientes tablas son el resultado de la modelización y simulación del proceso de producción de hidrógeno-vía SMR, tanto para el año 2010 como para el 2020, mediante las aplicaciones de Microsoft Excel-Office 2003 (ver tablas siguientes).

Tabla 2. Costes de producción de hidrógeno y beneficio económico vía SMR; año 2010

Propuesta de producción de H2	Producción (t/año)	Coste de producción (\$/kg)	Beneficio neto (M\$/año)	PRC (años)
Producción de H2: caso base	1.042.220,56	0,629	1.950,15	0,83
Producción de H2: incluida la remoción de CO2	1.042.220,56	0,712	1863,57	1,00
Producción de H2: Remoción CO2 y EGR	1.042.220,56	0,695	1.881,66	0,99

Tabla 3. Comparación de las emisiones de CO₂ generadas y potencialmente capturadas, bajo los tres escenarios de producción de hidrógeno vía SMR; año 2010.

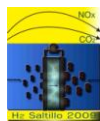
Emisiones de CO ₂ debido a la producción de H ₂	Directas	Almacenadas	Indirectas	Total CO ₂ vertido
Tecnología	Mt CO ₂ /año	Mt CO ₂ /año	Mt CO ₂ /año	Mt CO ₂ /año
Producción de H ₂ sin captura y almacenamiento del CO ₂	9,38	0,00	0,237	9,6131
Producción de H ₂ con captura y almacenamiento del CO ₂	9,38	6,29	0,339	3,4251
Producción de H ₂ con captura y almacenamiento del CO ₂ ; EGR	9,38	6,01	0,340	3,7029

Tabla 4. Resultados de los costes de producción de hidrógeno vía SMR y beneficio económico; año 2020.

Propuesta de producción de H ₂	Producción (t/año)	Coste de producción (\$/kg)	Beneficio neto (M\$/año)	PRC (años)
Producción de H ₂ : caso base	2.303.664,03	0,714	4.114,25	0,83
Producción de H ₂ : incluida la remoción de CO ₂	2.303.664,03	0,795	3928,58	1,01
Producción de H ₂ : Remoción CO ₂ y EGR	2.303.664,03	0,769	3.987,79	0,99

Tabla 5. Comparación de las emisiones de CO₂ generadas y potencialmente capturadas, bajo los tres escenarios de producción de hidrógeno vía SMR; año 2020.

Emisiones de CO ₂ debido a la producción de H ₂	Directas	Almacenadas	Indirectas	Total CO ₂ vertido
Tecnología	Mt CO ₂ /año	Mt CO ₂ /año	Mt CO ₂ /año	Mt CO ₂ /año
Producción de H ₂ sin captura y almacenamiento del CO ₂	20,72	0,00	0,524	21,2482
Producción de H ₂ con captura y almacenamiento del CO ₂	20,72	13,90	0,750	7,5707
Producción de H ₂ con captura y almacenamiento del CO ₂ ; EGR	20,72	13,29	0,751	8,1835

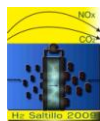


IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

En Venezuela, la recuperación de un 80% del gas venteado y quemado puede aportar una producción anual superior al millón de toneladas de hidrógeno (vía SMR y en el año 2010). Un nivel de producción que en la actualidad superaría la capacidad de producción de la planta más grande del mundo (planta SMR de 73830,38 tH₂/año).

El coste de producir hidrógeno vía SMR es inferior a los costes encontrados en la literatura (valor promedio de 1,165 \$/kg-H₂), incluidos los escenarios que implican la remoción directa del CO₂ y la recuperación de gas natural en los pozos agotados (EGR). En el escenario a, el coste de producción calculado teóricamente es 46% inferior al valor medio de la literatura, mientras que en los escenarios b y c la situación sigue siendo favorable pero con un margen de reducción menor. Los beneficios de comercializar dicha producción; básicamente en el supuesto hecho de exportar el hidrógeno a un precio de 2,5 \$/kg, puede significar para el país el ingreso mínimo de más de 1860 millones de dólares anuales (en cualquiera de los tres escenarios, aunque no están incluidos los costes de exportación, impuestos y otros); además de otros beneficios socioeconómicos y ambientales (ahorro de emisiones GEI y emisiones contaminantes SO₂ y NO_x). Específicamente en el escenario b, la inclusión del proceso de remoción de CO₂ implica un coste adicional de producción de 13,20% (coste incremental respecto al escenario a) con una reducción de los beneficios de 4,44%. Mientras que en el escenario c, la remoción del carbono y la recuperación de gas (EGR) implican un incremento del coste de producción de 10,49% (coste incremental respecto al escenario a) con una reducción de los beneficios de 3,51%. Evidentemente, el proceso de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ del proceso de producción de hidrógeno tienen un impacto ligeramente significativo, aunque en menor medida en el escenario c. Los beneficios ambientales de remover directamente gran parte del CO₂ generado durante el proceso de producción de hidrógeno, son verdaderamente prometedores. En este sentido, en el escenario a, las emisiones generadas pueden ser del orden de 9,61 MtCO₂ por año (emisiones directas e indirectas durante el ciclo de vida). Mientras que en el escenario b, hay una notoria reducción de emisiones de 6,18 MtCO₂ por año (respecto de a); y en el escenario c, la reducción de emisiones es de 5,98 MtCO₂ por año (respecto de a). En general, el ahorro de emisiones de CO₂equivalentes por concepto de la remoción directa del carbono es de 64,37% y 61,48%, respectivamente en el caso de b y c. El coste de remover cada tonelada de CO₂ es de 13,76 \$ y 14,55 \$ (CO₂ almacenado en los pozos de gas natural), respectivamente en b y c.

Los resultados de la simulación de la producción de hidrógeno al 2020, en general reflejan un ligero incremento de los costes de producción de 11,94% (valor promedio para los tres escenarios evaluados); con un nivel de producción superior a la del 2010 en 121,03%. De igual manera, los beneficios se incrementan en 111,24% (valor promedio para los tres escenarios, teniendo en cuenta las mismas consideraciones de comercialización del 2010). Desde el punto de vista ambiental, la duplicación de la producción de hidrógeno trae como consecuencia unos mayores niveles de emisiones que efectivamente se incrementan en 120,97% (valor promedio). Adicionalmente a los beneficios ambientales ya denotados, hay que destacar los beneficios

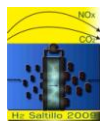


directos que se generan por la recuperación del gas natural arrojado (gas venteado y quemado). De esta manera, la recuperación de más de 6800 millones de metros cúbicos de gas natural por año representa un ahorro directo de emisiones de 23,18 MtCO₂equivalente (en el año 2010). Para el año 2020, la recuperación de 15302 millones de metros cúbicos de gas arrojado implicaría un ahorro de emisiones directas anuales de 46,78 MtCO₂equivalentes.

4. Conclusiones

En Venezuela, la producción de hidrógeno vía reformado del gas natural es técnicamente factible, económicamente viable y ambientalmente benigna. La tecnología SMR se considera una tecnología madura con una tendencia a la disminución de los costes de inversión. Los costes de producción que teóricamente se pueden alcanzar; inferior a un 1 \$/kg-H₂ en cualquier caso, dan un amplio margen para cubrir otros costes (no previstos en esta investigación), lo que perfectamente podría facilitar una comercialización con mayores oportunidades de competitividad en el mercado mundial. Desde luego, estos costes están favorecidos por el bajo precio del gas natural, la electricidad y el agua en el mercado interno venezolano (costes subsidiados).

La captura, transporte y almacenamiento del carbono en pozos agotados de gas natural trae consigo la remoción directa del CO₂ en más de un 61% (incluidas las pérdidas de manejo e inyección del CO₂), lo que implica que el hidrógeno producido vía SMR tiene un impacto final de 3,42 kgCO₂/kg-H₂ (valor medio inherente al escenario b y c); valor que efectivamente permite que dicha tecnología sea ambientalmente competitiva frente a las tecnologías renovables, siendo incluso menor que la tecnología solar fotovoltaica (5,16 kg CO₂/kg-H₂). El coste de remoción sin EGR representa un incremento del 13,20% sobre el coste base o referencial, mientras que para el caso de remoción de CO₂ con EGR, el coste incremental es de 10,49%. Evidentemente y en términos absolutos, la recuperación de gas natural en los pozos agotados (EGR) hace que la remoción del CO₂ sea más económica. En general y dependiendo de la aplicación final que tenga el hidrógeno producido por esta vía (usuario), las emisiones GEI y emisiones contaminantes (SO₂ y NO_x) que se generen serán significativamente inferiores en comparación con el hidrógeno procedente del mismo método de producción pero sin ningún tipo o técnica de remoción del carbono. Por otro lado, hay que incluir el beneficio que trae consigo la conversión de un vertido atmosférico (gas arrojado) a insumo (gas natural). Esta conversión implica la transformación de un problema ambiental (gas GEI y gases contaminantes) en una solución energética (H₂), lo que efectivamente añade un mayor valor de sostenibilidad. Con esta importante solución, Venezuela puede evitar anualmente (y en forma directa) más de 23 millones de toneladas de CO₂equivalente, lo que representaría un ahorro de emisiones de 11,68% (al 2010); con los beneficios añadidos de creación de empleos, motorización del sector social, mayor adquisición de divisas, ahorro de emisiones GEI (CH₄ y CO₂) por la recuperación del gas natural arrojado, reactivación productiva de los pozos de gas



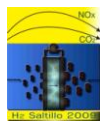
natural agotados (dependiendo del caso), mayor aprovechamiento de la energía primaria, conservación de la energía primaria, mayor seguridad energética y por último un probable impulso a la economía del hidrógeno. La recuperación de gas arrojado para la producción de hidrógeno vía SMR, puede abrir un horizonte de grandes posibilidades a los países productores de gas natural para propiciar acciones que contribuyan a la mitigación del cambio climático y la contaminación ambiental, así como también favorecer un mejor aprovechamiento de la energía primaria de origen fósil. En este sentido, Venezuela podría convertirse en una referencia mundial en cuanto al aprovechamiento sostenible de los recursos energéticos primarios; si efectivamente logra controlar directa e indirectamente sus emisiones GEI y emisiones contaminantes. Aspecto clave que podría lograrse a través de la adopción de políticas energéticas y ambientales de alto nivel, con planes y programas que claramente estén apuntalados hacia el desarrollo sostenible.

5. Agradecimiento

Especial agradecimiento a la Fundación Gran Mariscal de Ayacucho (Venezuela) por promover y facilitar la capacitación especializada del talento venezolano fuera de sus fronteras.

6.- Referencias

- ¹ PODE: Petróleo y otros datos estadísticos, Dirección de Planificación y Economía de la Energía. Ministerio de Energía y Petróleo, Venezuela, 2007 - 2008.
- ² Campen A, Mondal K, Wiltowski T. Separation of hydrogen from syngas using a regenerative system (en Ingles). International Journal Hydrogen Energy 2008;33:332.
- ³ Meher LC, Sagar DV, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by trans-esterification review (en Ingles). Renewable and Sustainable Energy Reviews 2006;10:248.
- ⁴ Balat M. Potential importance of Hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems (en Ingles). International Journal of Energy 2008;33:4013-29.
- ⁵ Koroneos C, Dompros A, Roumbas G y Moussipoulos N. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes (en Ingles). International Journal of Hydrogen Energy 2004;29:1443-50.
- ⁶ Holladay J, Hu J, King D y Wang Y. An overview of hydrogen production technologies (en Ingles). Catalysis Today 2008.
- ⁷ Veziroglu T. Hydrogen energy, part A. New York: Plenum; 1975 (en Ingles).
- ⁸ Lipman T. What will power the hydrogen economy? Analysis and report prepared for the Natural Resources Defense Council. Publication number UCD-ITS-RR-04-10. University of California; 2004 (en Ingles).
- ⁹ Gaudernack B. Natural gas utilization without CO₂ emissions (en Ingles). Energy Conversion Management 1997;38:165-72.
- ¹⁰ Tugnoli Alessandro, Landucci G, Cozzani V. Sustainability assessment of hydrogen production (en Ingles). International Journal of Hydrogen Energy 2008;33:4345-57.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ¹¹ Adamson K. Hydrogen from renewable resources-the hundred year commitment (en Ingles). Energy Police 2004;32:1231-42.
- ¹² Blok K, Williams R, Katofsky R. Hydrogen production from natural gas, sequestration of recovered CO₂ in depleted gas wells and enhanced natural gas recovery (en Ingles). Energy 1997;22:161-68.
- ¹³ Katofsky R. The Production of fluid fuels from biomass. PU/CEES report N° 279, Center for Energy and Environmental studies, Princeton University, Princeton, NJ, Estados Unidos, June 1993 (en Ingles).
- ¹⁴ Aguer M, Miranda A. “El Hidrógeno- Fundamento de un futuro equilibrado”. Segunda edición, España, 2007.
- ¹⁵ Granovskii M, Dincer I, Rosen M. Environmental and economic aspects of hydrogen production and utilization in fuel cell vehicles (en Ingles). Journal of Power Sources 2006;157:411-21.
- ¹⁶ Braun H. Calculating hydrogen production cost. EV World, evworld.com, 2003 (en Ingles).
- ¹⁷ Schoots K, Ferioli F, Kramer G, Zwaan B. Learning curves for hydrogen production technology: An assessment of observed cost reductions (en Ingles). International Journal of Hydrogen Energy 2008;33:2630-45.
- ¹⁸ Williams R, Kornbluth K, Erickson P, Jenkins B, Gildart M. Estimates of hydrogen production potential and costs from California landfill gas. Proceedings of 15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, Alemania; 2007 (en Ingles).
- ¹⁹ Rothwell G, Williams K. Is nuclear power more competitive producing electricity or hydrogen? (en Ingles). International Journal Nuclear Hydrogen Production Application 2006;1:154.
- ²⁰ Tzimas E, Peteves S. The impact of carbon sequestration on the production cost of electricity and hydrogen from coal and natural gas technologies in Europe in the medium term (en Ingles). Energy 2005;30:2672-89.
- ²¹ Grupo del Banco Mundial. Estudio coherente de la reducción global de la quema de gas; comunicado de prensa N° 2008/055/SDN, Washington, 2007.
- ²² Hendriks C, Carbon dioxide removal from coal-fired power plants, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994 (en Ingles).
- ²³ Iaquaniello G, Giacobbe F, Morico B y otros. Membrane reforming in converting natural gas to hydrogen: Production cost, Part II (en Ingles). International Journal of Hydrogen Energy 2008;33:6595-6601.
- ²⁴ Contreras A, Posso F, Nejat, T. Modeling and simulation of the production using hydroelectric in Venezuela (en Ingles). International Journal of Hydrogen Energy 2007;32:1219-24.
- ²⁵ Cámara Venezolana de la Industria Eléctrica (CAVEINEL). Estadísticas consolidadas del sector eléctrico, 2005, disponible en (<http://www.caveinel.org.ve/estadisticas>).
- ²⁶ Hidroven. Indicadores de gestión primer trimestre - XXIII Reunión de presidentes de empresas hidrológicas regionales. Ministerio del Ambiente, Mayo de 2006.



MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DEL HIDRÓGENO EN ELECTRODOS DE Pt/C CONSIDERANDO EFECTOS DE DIFUSIÓN

L. Ortega Chávez^{1,2}, E. Herrera-Peraza², Y. Verde-Gómez³

¹Instituto Tecnológico de Chihuahua II, Av. de las Industrias 11101, Chihuahua, Chih., México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México

³Instituto Tecnológico de Cancún, Av. Kabah Km. 3, Cancún, Quintana Roo, México
Tel: 6144425021, fax 6144425014, mail: laura.ortegach@gmail.com

RESUMEN

En los estudios cinéticos de diversas reacciones electroquímicas llevados a cabo mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), el enfoque clásico es la utilización de circuitos eléctricos equivalentes para modelar y ajustar los diferentes parámetros involucrados en dichas reacciones. Este enfoque presenta una serie de problemas como la pérdida del significado físico de los distintos elementos pasivos (resistencias, capacitores e inductores) presentes en los circuitos, así como su conexión con los fenómenos involucrados en el proceso bajo estudio. El presente trabajo propone la modelación matemática de la reacción de evolución del hidrógeno (HER) considerando los procesos difusivos de las especies H^+ y H_2 , utilizando una metodología de prueba y error para el ajuste del modelo a datos reales, obtenidos a partir de la experimentación llevada a cabo en un electrodo de Pt/C depositado en carbón vítreo y sujeto a un disco rotatorio. El modelo toma en cuenta aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción, permitiendo la obtención de las constantes de velocidad para cada paso de la reacción HER, así como la manipulación de cada uno de los parámetros involucrados en dicha reacción. Con este método es posible observar las variaciones que dicha manipulación induce, dando la posibilidad de hacer predicciones con respecto al comportamiento esperado de sistemas distintos al considerado en este trabajo, sometidos a pruebas semejantes.

Palabras clave: Impedancia, Evolución del Hidrógeno, modelación, difusión, Pt/C.



1.-Introducción

En la búsqueda de tecnologías de producción de energía renovable una de las líneas de investigación es la utilización del hidrógeno. Siendo éste el elemento más abundante en el universo, resulta sumamente atractivo su uso como fuente de energía. Desafortunadamente aún no se cuenta con la tecnología necesaria para su producción y utilización a gran escala. Existen muchos puntos aún no resueltos como lo son los elevados costos de obtención de hidrógeno, su manejo y almacenamiento, entre otros¹.

El hidrógeno puede ser producido a partir de combustibles fósiles (gas natural o carbón) o fuentes de energía renovable (biomasa, solar, eólica, hidroeléctrica, etc.). Los procesos tecnológicos que se pueden utilizar en la producción de hidrógeno son muy variados (químico, biológico, electrolítico, fotolítico, termoquímico, etc.) en donde cada proceso tiene distinto grado de desarrollo, y ofrece distintas oportunidades y beneficios². El método más antiguo para la obtención de hidrógeno y aún utilizado es la hidrólisis del agua³. Este proceso, produce hidrógeno de altísima pureza necesario en distintos campos de la ciencia entre ellos en las llamadas celdas de combustible tipo PEM.

El estudio de la reacción de evolución del hidrógeno (HER) la cual se lleva a cabo durante la electrólisis del agua, resulta fundamental para la comprensión del mecanismo y cinética de dicha reacción³. Esto permite analizar diferentes vías alternas y materiales a ser utilizados para la optimización del proceso y por ende reducir el costo de producción del hidrógeno. Debido a que la electrólisis del agua es un proceso electroquímico el mejor medio para su estudio es a través de la utilización de diversas técnicas electroquímicas, entre ellas cabe destacar la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Esta última permite la determinación individual de los parámetros involucrados en reacciones que constan de varios pasos, como sucede con la reacción HER, lo cual no es posible a través de otro tipo de mediciones electroquímicas en estado estable⁴.

La construcción de circuitos equivalentes a base de elementos pasivos (resistencias, capacitores e inductores) es la metodología más común, para la modelación y ajuste de las curvas obtenidas a través de las mediciones de Impedancia Electroquímica^{5, 6}. Esta sufre de problemas que van desde la necesidad de incluir un gran número de elementos para proporcionar un ajuste adecuado al espectro de impedancia en cuestión, haciendo que se pierda el significado físico de dichos elementos⁷, hasta la dificultad de seleccionar correctamente un único circuito que represente verdaderamente los fenómenos que están bajo estudio⁸.



El enfoque mostrado en el presente trabajo consiste en la modelación matemática del comportamiento electroquímico de los distintos factores involucrados en la reacción HER considerando aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción. Aunque el enfoque ha sido utilizado en estudios de corrosión de materiales y en la determinación de la impedancia aplicada a la solución de problemas relacionados con la adsorción, absorción y evolución del H_2 en electrodos contruidos de diferentes metales⁷, no ha sido empleado en estudios que involucran electrodos fabricados a base de metales y aleaciones soportadas en Carbón⁵.

Adicionalmente, comprendiendo los mecanismos del comportamiento electroquímico de los diversos factores que influyen en la reacción HER, pueden desarrollarse diferentes técnicas de aplicación analítica, utilizando la impedancia electroquímica para la determinación de las concentraciones “efectivas” de los materiales catalizadores utilizados en los electrodos.

El modelo matemático desarrollado es alimentado con datos experimentales obtenidos a través de varias técnicas electroquímicas (incluyendo a la impedancia) y con las constantes de velocidad, determinadas mediante ajustes sucesivos de las diversas curvas potenciodinámicas y de impedancia modeladas, a las curvas experimentales. Los datos suministrados a partir del ajuste de un circuito eléctrico a las curvas de impedancia experimentales (Diagramas de Nyquist) son tomados como punto de partida en el proceso iterativo y para efectos de comparación con el modelo matemático. Se consideró para la experimentación, platino policristalino soportado sobre carbón, usando ácido sulfúrico como electrolito.

2.- Condiciones experimentales y Modelación

Mediciones Experimentales

El trabajo experimental se llevó a cabo en un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 3 mm de diámetro (0.0707 cm^2 de área), sostenido en un cilindro de teflón, en el cual se depositaron las muestras del catalizador^{5,6}. Se utilizó ácido sulfúrico 0.5 M como electrolito.

El arreglo de la celda fue el convencional de tres electrodos, en donde se utilizó un electrodo de referencia de Hg/Hg_2SO_4 y una placa de platino de 1.61 cm^2 como contraelectrodo.

La tinta del catalizador se preparó mezclando 40 mg de Pt/C comercial al 20% marca ETEK en 10 ml de agua, de esta solución se tomó una alícuota de 0.80 mg/ml dando una carga de platino de $0.009052 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$.



El volumen de solución empleado fue de 4 μL , el cual se depositó en la superficie previamente pulida a acabado espejo del carbón vítreo. Una vez depositada la tinta sobre el electrodo se dejó secar a temperatura ambiente durante 2 horas, procediendo luego a cubrir la capa catalítica con 4 μL de Nafion al 5% diluido adicionalmente al 50% con agua y nuevamente dejando secar 2 horas a temperatura ambiente. La homogeneidad de cada capa fue verificada mediante un microscopio óptico.

Previo a cada experimento, la solución de ácido sulfúrico se burbujeó con argón durante 15 minutos y posteriormente con hidrógeno durante 10 minutos.

Para el caso de la impedancia la velocidad de giro del disco rotatorio se estableció en 3600 RPM y se llevaron a cabo mediciones a distintos potenciales -0.038, -0.058, -0.078, -0.098 y -0.118 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE), en un rango de frecuencias de 2 MHz a 0.01 Hz.

Las mediciones de Potencial-Corriente se llevaron a cabo haciendo un barrido de potencial desde -0.75 a 0 V contra referencia a una velocidad de 5 mV/s.

En las mediciones de voltametría cíclica el rango del barrido fue desde -0.75 a 0.3 V (contra referencia) y viceversa, con una velocidad de 20 mV/s, corriendo 8 ciclos para cada medición y utilizando únicamente el último ciclo.

Todas las mediciones se llevaron a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Solartron 1287. Para las mediciones de impedancia se utilizó adicionalmente un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 conectado al potenciostato. Cada medición fue realizada dos veces para corroborar repetibilidad de resultados.

Modelación

Dentro de las condiciones que se establecieron en el planteamiento del modelo, está la difusión de los iones hidrógeno desde la solución hacia el electrodo⁹ seguida por su adsorción en los sitios activos del catalizador y transferencia electrónica, suponiendo que los iones hidrógeno son la única especie adsorbida¹⁰. Posteriormente hay una desorción del hidrógeno ya sea a través de un mecanismo de transferencia de electrones o una simple recombinación, para formar así moléculas de hidrógeno que posteriormente son difundidas desde el electrodo hacia la solución⁴.

Es decir que la reacción HER que se lleva a cabo en la superficie del catalizador se considera compuesta por tres pasos:



Donde H^+ es el ión hidrógeno, M es el metal utilizado como catalizador, e^- el electrón transferido al ión hidrógeno, MH_{ads} representa el hidrógeno adsorbido en la superficie del metal y H_2 es el hidrógeno molecular formado y que finalmente será desprendido de la superficie del electrodo y difundido a través del electrolito.

El modelo matemático fue desarrollado por Ortega et al.⁹ y brevemente se expone a continuación.

Se establecen las velocidades de reacción de cada uno de los pasos que conforman la reacción HER (ecuaciones 1 a 3), se calcula la velocidad neta de producción o consumo de electrones (r_0), la velocidad neta de producción de la especie adsorbida (r_1) y las velocidades de netas de difusión tanto del hidrógeno molecular hacia la solución electrolítica (r_2) como de los protones hacia el electrodo (r_3). Las ecuaciones resultantes se derivan parcialmente con respecto a las variables θ (fracción de superficie del catalizador cubierta por el hidrógeno adsorbido), C_{H^+} (concentración de iones hidrógeno), C_{H_2} (concentración de hidrógeno molecular) y η (sobrepotencial). Las derivadas parciales así obtenidas se expresan en forma fasorial y se establece un sistema de ecuaciones simultáneas el cual es resuelto para el término \hat{Y}_f que representa la admitancia faradaica cuyo inverso es la impedancia faradaica \hat{Z}_f .

En el sistema que está bajo estudio, la impedancia faradaica toma en cuenta los distintos fenómenos involucrados en la reacción HER, considerando los aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción⁸, y adicionalmente puede ser representada a través de la siguiente ecuación matemática⁵:

$$\hat{Z}_f = R_\infty + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_p + \frac{1}{R_{des} + \hat{Z}_W}} \quad (4)$$

en donde R_∞ es la resistencia a la transferencia de carga del paso de electroadsorción (ecuación 1), R_p es la resistencia a la transferencia de carga de los pasos de electrodesorción y/o recombinación (ecuaciones 2 y 3), C_p es la pseudocapacitancia de las especies adsorbidas, R_{des} es una resistencia atribuida al proceso de desorción y Z_w , representa la impedancia de Warburg, considerando una difusión de longitud finita y frontera transmisiva¹¹, como es el presente caso. Para calcular la impedancia total \hat{Z}_T la cual es la medición realizada directamente por el analizador de frecuencias, es necesario conocer además la resistencia de la solución (R_s) y la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}), y su relación está dada por la siguiente ecuación:

$$\hat{Z}_T = R_s + \frac{1}{\frac{1}{\hat{Z}_f} + j\omega C_{dl}} \quad (5)$$

En la ecuación 5 el término ω corresponde a la frecuencia angular y j es utilizado en lugar de $i = \sqrt{-1}$. Esta ecuación nos permite establecer un circuito eléctrico equivalente, a través de la utilización de elementos pasivos resistores y capacitores (figura 1).

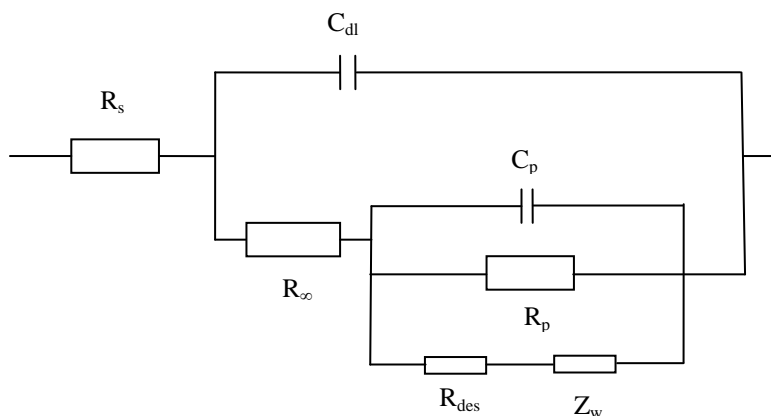


Figura 1. Circuito eléctrico ajustado a la reacción HER considerando adsorción y difusión de H^+ y H_2

Al graficar la impedancia total \hat{Z}_T dada por la ecuación 5 en un Diagrama de Plano complejo (Diagrama de Nyquist), podemos hacer comparaciones con la gráfica de los datos experimentales así como con la gráfica resultante de la modelación matemática propuesta.

Ajustes

Una vez obtenidos los datos experimentales, se hace el ajuste del circuito mostrado en la figura 1 a través del software ZPlot provisto por el fabricante del analizador de Frecuencias Solartron. Dicho ajuste proporciona los datos que simulan el comportamiento experimental así como permite el cálculo de los valores correspondientes a cada elemento representado en el circuito. Algunos de estos valores son tomados como punto de partida en el proceso iterativo que conduce al ajuste del modelo matemático.

De las mediciones potenciodinámicas experimentales, se obtienen los valores necesarios para calcular las variaciones en las concentraciones de iones hidrógeno (C_{H^+}) e hidrógeno molecular (C_{H_2}) al variar el potencial, así como las constantes de velocidad del paso mas lento del proceso HER (k_{2f} y k_{2b})⁴ las cuales son utilizadas como valores fijos establecidos para la modelación.

Por medio de la técnica de voltametría cíclica se obtiene la carga eléctrica debida al hidrógeno adsorbido a bajo potencial (UPD H), q_1 , la cual aunque no es la misma que la que se tendría para el hidrógeno adsorbido a sobrepotencial (OPD H)⁴ como es nuestro caso, es proporcional a esta y sirve como valor inicial en el proceso iterativo de ajuste.

En la modelación se manipularon varios conjuntos de valores de las constantes de velocidad y de carga debido a la cobertura OPD H, hasta obtener aquellos que ajustaran suficientemente bien tanto al Diagrama Complejo como a la gráfica de Potencial contra logaritmo de corriente obtenidas para los datos experimentales.

3.- Resultados y discusión

Considerando que los pasos de la reacción HER que producen o consumen electrones son el primero y el segundo (Volmer y Heyrovsky), y conociendo las concentraciones tanto del ión hidrógeno (H^+) como del hidrógeno molecular (H_2) (determinadas previamente a partir de los datos experimentales⁵, se puede modelar la curva potenciodinámica (logaritmo de corriente contra potencial)^{4, 7}, y ajustarla a la curva experimental, paralelamente al ajuste del diagrama de Nyquist del modelo al producido por los datos experimentales.

La figura 2 muestra el ajuste obtenido en el caso de la curva Corriente-Potencial. Se consideraron únicamente sobrepotenciales negativos debido a que solo en estos potenciales se lleva a cabo la reacción HER⁸. En esta figura podemos observar un ajuste bastante aproximado del modelo con los datos experimentales.

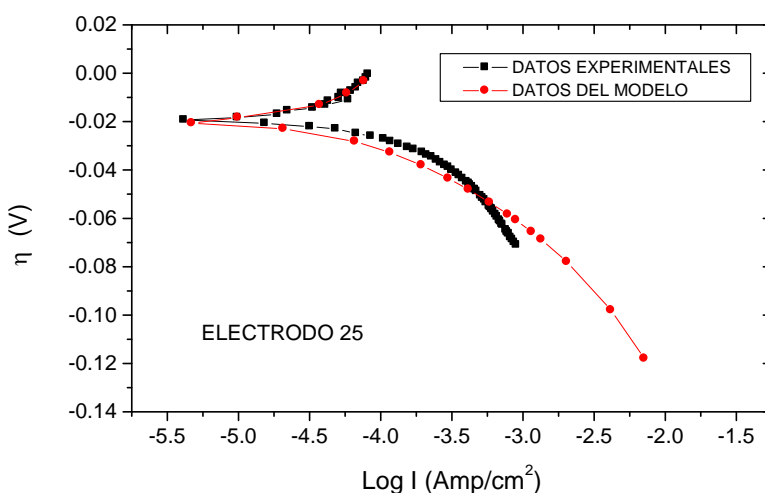


Figura 2. Curva Potenciodinámica mostrando el ajuste del modelo matemático con los datos experimentales

La figura 3 representa los diagramas de plano complejo para los datos experimentales así como para el ajuste del circuito eléctrico y el ajuste del modelo matemático. En esta figura aparecen los gráficos para cada uno de los cinco sobrepotenciales considerados contra NHE. Como puede observarse en cada uno de los diagramas, el ajuste del modelo es muy parecido y en ocasiones superior (figura 3b) al ajuste del circuito eléctrico.

Los diagramas de Nyquist muestran un primer semicírculo (en la zona de la alta frecuencia), atribuido al paso de adsorción y transferencia de carga⁴, un segundo semicírculo atribuido al paso de electrodesorción y/o recombinación así como al efecto de difusión⁵.

A partir del ajuste del circuito eléctrico se determinaron los valores de los distintos elementos que lo conforman. Ya que los semicírculos que se observan en la gráfica de Nyquist presentan marcadas depresiones, fue necesario hacer uso de elementos de fase constante^{11, 12} para lograr un mejor ajuste que el que se obtuvo utilizando capacitores. Estas depresiones características son atribuibles a la rugosidad de la superficie del

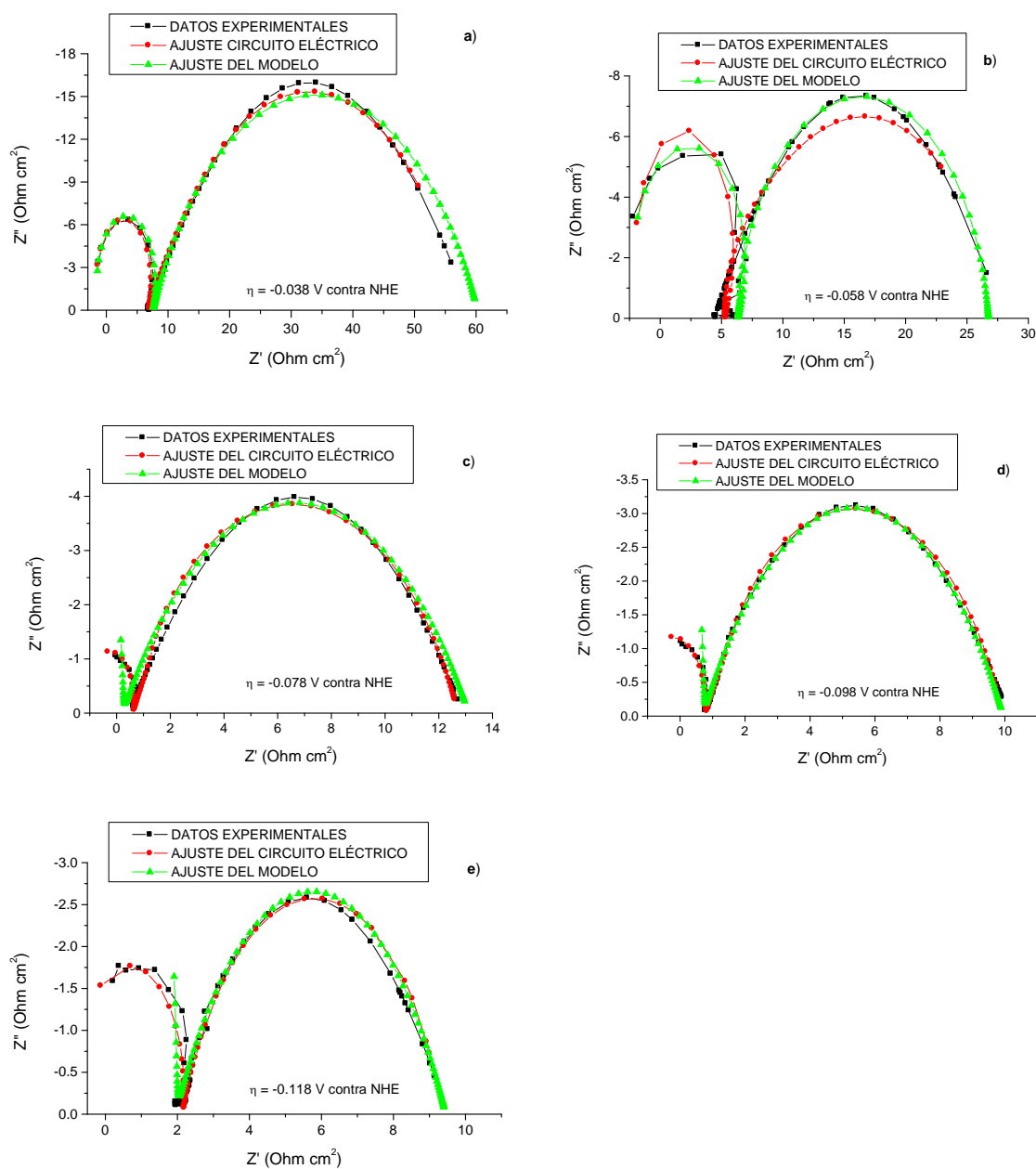
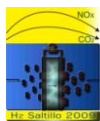


Figura 3. Diagramas de Nyquist mostrando los datos experimentales y los ajustes del circuito eléctrico y el modelo matemático. a) -0.038 V, b) -0.058 V, c) -0.078 V, d) -0.098 V, e) -0.118V contra NHE



electrodo, siempre presente en superficies sólidas, así como a dispersión de la capacitancia de origen interfacial, conectada con una adsorción lenta de los iones y a la falta de homogeneidad de la superficie¹³.

La obtención de un modelo matemático que pueda describir los fenómenos presentes en la reacción HER trae consigo la ventaja de que el conocimiento del significado físico de los distintos parámetros calculados a partir de dicho modelo nos permite hacer inferencias respecto a los posibles resultados de manipular los valores de los mismos.

Del proceso iterativo de ajuste, podemos calcular directamente los valores de las constantes de velocidad independientes del potencial para cada uno de los pasos de la reacción HER, así como la carga eléctrica debida a la cobertura de Hidrógeno adsorbido (Tabla I). Adicionalmente está la posibilidad de obtener las variaciones de la fracción de cobertura del electrodo con el sobrepotencial (figura 4).

Tabla I. Constantes de velocidad y carga eléctrica debida a la cobertura de Hidrógeno

Constantes de velocidad y Carga eléctrica*	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_{1f}	4×10^{-6}
k_{1b}	8.3×10^{-6}
k_{2f}	2.5×10^{-7}
k_{2b}	1.7×10^{-4}
k_{3f}	3.5×10^{-7}
k_{3b}	3×10^{-7}
q_1	9×10^{-3}

*La carga eléctrica está dada en C/cm^2

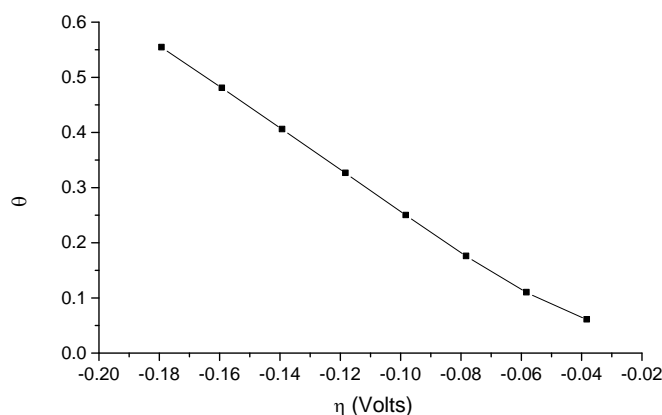


Figura 4. Variación de la fracción de cobertura del H^+ adsorbido (θ) contra sobrepotencial (η)

El proceso de ajuste del modelo matemático resultó muy arduo, ya que es muy difícil el utilizar las mismas constantes de velocidad para todos los potenciales considerados y en todo el rango de frecuencia utilizado, en forma adicional que sean consistentes tanto para la curva de polarización como para los espectros de impedancia. Esto nos sugiere que los resultados obtenidos no son triviales.

4.- Conclusiones

En este trabajo se ha presentado la modelación matemática de la reacción HER en un electrodo de Pt/C considerando aspectos cinéticos, de adsorción y difusivos tanto para el ión hidrógeno H^+ como para el hidrógeno molecular H_2 . Se ha utilizado el ajuste de un circuito eléctrico para el cálculo de algunos parámetros (R_s , C_{dl}) tomados como valores iniciales en el proceso iterativo del ajuste. El ajuste simultáneo de la curva potenciodinámica y los diagramas de Nyquist del modelo con respecto a los datos experimentales a cualquier frecuencia y para todos los potenciales, sugiere que los resultados obtenidos no son triviales, debido a que las ecuaciones usadas en el modelo propuesto en este trabajo son dinámicas, no lineales.

Finalmente, este modelo deja abierta la posibilidad de explorar el efecto del cambio en los valores de las variables involucradas en las reacciones bajo estudio permitiendo hacer evaluaciones *in situ* y a tiempo real, aunado a la posibilidad de extender su aplicación a dos o mas catalizadores.

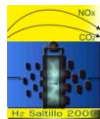


5.- Agradecimientos

Queremos agradecer el apoyo incondicional de la Doctora Virginia Collins y del Doctor Facundo Almeraya por darnos todas las facilidades para el desarrollo experimental de este trabajo así como al Instituto Tecnológico de Chihuahua II, que ha sido parte fundamental en la conclusión del mismo.

6.- Referencias

- ¹ P. Costamagna and S. Supramaniam, *J. Power Sources* 102 (2001) 242
- ² L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells*, 1 (2001) 1
- ³ G. Jerkiewicz, *Prog. Surface Science*, Vol. 57, 2 (1998) 137
- ⁴ L. Bai, D.A. Harrington and B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, Vol. 32, 12 (1987) 1713
- ⁵ L. Ortega, *Tesis Doctoral*, CIMAV, Chih. (2009)
- ⁶ L. Ortega, E. Herrera and Y. Verde, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, Vol. 11, 2 (2008) 125.
- ⁷ U. Bertocci and R. E. Ricker, *American Soc. Testing and Mat.*, Standard Technical Publication (1992) 1154.
- ⁸ B. E. Conway and R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 35, Kluwer/Plenum, N. Y. (2002).
- ⁹ L. Ortega, E. Herrera, G. Alonso, L. Manzanarez, Y. Verde, A. Keer, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (2008) 21.
- ¹⁰ D. A. Harrington and B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, Vol 32, 12 (1987) 1703
- ¹¹ M. Ciureanu and H. Wang, *J. Electrochem Soc.* 146 (1999) 4031
- ¹² E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*, 2nd ed. J. Wiley & Sons, N. J. (2005).
- ¹³ B. E. Conway and J. Bockris, R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (1999)



COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Al_xSn_y SINTETIZADO POR MOLIENDA MECÁNICA EN LA REH (REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO)

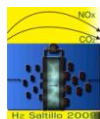
S. L. Olvera Vazquez¹, E. M. Arce Estrada¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México
Tel: 57296000 ext 55271, fax 57296000 ext 55270, mail: seydylyz@hotmail.com

RESUMEN

Actualmente el mejor catalizador para la REH es el Pt, sin embargo debido a sus altos costos se han realizado numerosos estudios con diversos materiales entre los cuales se encuentra el Al, que es una promisorio fuente de hidrógeno. Por tal motivo en este trabajo se realizaron estudios del efecto que presenta el contenido de estaño en aleaciones Al_xSn_y obtenidas por molienda mecánica. Los materiales obtenidos se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y técnicas electroquímicas. Se determinó que los materiales sintetizados son de tamaño micrométrico y que al menos presentan dos fases. La caracterización electroquímica para su uso como electrocatalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno, REH, se llevó a cabo en una solución de NaCl 2 M, empleando las técnicas de polarización potenciodinámica y cronoamperometría, observándose que los materiales con contenidos bajos de estaño presentan una mejor actividad electrocatalítica para la REH.

Palabras clave: Aluminio, Estaño, aleado mecánico, REH



1.- Introducción

La REH ha sido uno de los procesos de electrodo más frecuentemente estudiados ¹⁻³, debido a que se considera el combustible del futuro además ser una energía limpia y renovable. Recientemente muchos investigadores se han enfocado en la generación del hidrógeno por medio de la electrolisis de metal ⁴⁻¹⁰, dentro de los cuales se encuentra el Al, que recientemente se ha considerado una fuente promisoría de hidrógeno ya que teóricamente 1g de Al produce 1.245 L de H₂, lo cual nos permitiría utilizar el hidrógeno generado para alimentar las celdas de combustible¹¹.

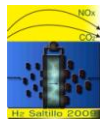
Investigaciones recientes demuestran que la adición de algunos aleantes de menor punto de fusión como el Ga, Zn, Sn, Bi, In, etc. Pueden mejorar la reactividad del Al, optimizando la generación de hidrógeno¹²⁻¹³. Sin embargo la influencia del tamaño de partícula es una variable determinante para este proceso, por lo que algunos investigadores se han orientado a incrementar el área superficial de estos materiales^{4, 11, 14, 15}, una de las técnicas relativamente nuevas y poco explorada que nos permite obtener una mayor área superficial es la molienda mecánica originada por Benjamin¹⁶ el proceso consiste en golpear repetidamente las partículas provocando que sean fracturadas y soldadas entre si, por la acción de las coaliciones entre las bolas y los polvos fractura y soldado.

M. Kliskic y col. obtuvieron por medio de fundición, una aleación Al-Sn a diferentes concentraciones y encontraron que con una menor adición de Sn se incrementaba la cantidad de hidrógeno generada.

En este estudio se propone realizar la síntesis de Al-Sn por medio de molienda mecánica para obtener una mayor área superficial para determinar la cantidad de hidrógeno involucrada en el proceso mediante cronoamperometría

2.- Condiciones experimentales

Los experimentos se realizaron utilizando polvos de Al (Química Meyer) con una pureza del 99.3 %, de Sn (Aldrich) con una pureza del 99.8 %, los cuales fueron preparados con una relación de 0, 0.04, 0.4 y 1% en peso de Sn, siendo el elemento base el Al, los compuestos fueron mezclados dentro de una cámara de guantes provista de una atmósfera de Argón, posteriormente fueron molidos en un molino Spex 8000 de alta energía por 5 h, utilizando bolas de zirconia para evitar la contaminación por hierro, con una relación de bolas: polvo de 4:1, como ACP (agente de control de proceso) se utilizó metanol 1% del peso total.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

La caracterización electroquímica se llevo a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo preparado con pasta de grafito y aceite de Silicón como aglomerante, como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado y como contraelectrodo una barra de grafito, un electrolito de NaCl 2M preparado con agua desionizada y agentes grado analítico, desoxigenando la solución con N_2 de alta pureza. Todas las pruebas se realizaron en un potenciopstato-galvanostato PAR modelo 263 A. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y recirculación.

La caracterización estructural se llevo a cabo por medio de DRX con un difractómetro marca D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) y por medio MEB utilizando un equipo modelo JEOL JSM-6300.

3.- Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X

Para analizar los patrones de difracción se utilizaron las cartas JCPDF, para Al (cúbico) y , Sn (tetragonal).

Los patrones de DRX presentados en la Figura 1 se muestra el sistema Al-Sn $_{1\%}$ con un tiempo de molienda de 0, 6 y 12 h de molienda.

En la cual se puede observar la presencia de las fases de Al y Sn, pero no hay evidencia de la formación de fases sólidas. Se muestra una amplificación de los picos en donde se puede observar un ligero ensanchamiento, debido a un menor tamaño de partícula.

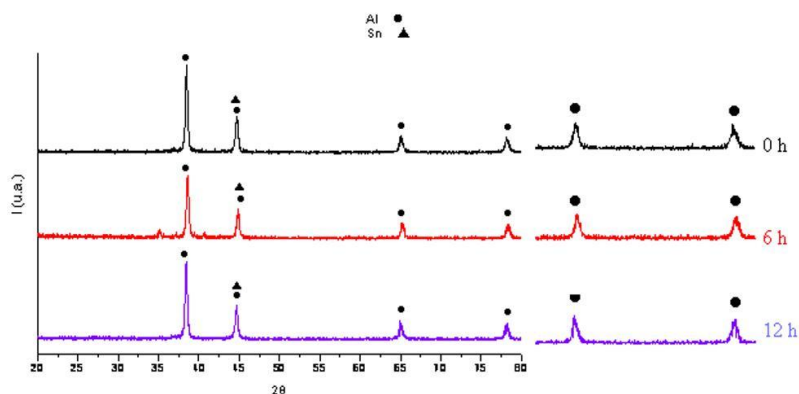


Figura 1: Patrones de difracción para el sistema Al-Sn ₁% con un tiempo de molienda de 0, 6 y 12 h.

3.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 2 a y b se presenta las micrografías con sus respectivos EDS del sistema Al-Sn ₁% a 6 y 12 h de molienda respectivamente a 800 X. En dicha figuras, se observan partículas aglomeradas con un tamaño entre 12 a 35 μm y partículas dispersas con una morfología granular y con un tamaño aproximado entre 1 y 10 μm .

El análisis del espectro (a) indica la presencia del pico característico de Al, en una escala de energía de 1.49 keV, sin embargo al incrementar el tiempo de molienda se corrobora la presencia del Sn encontrándose en 3.72 keV.

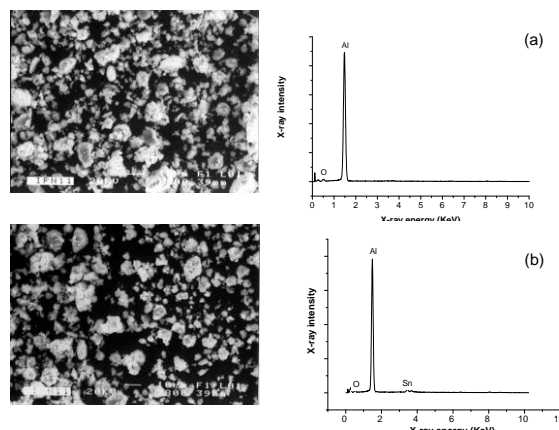


Figura 2: (a) Micrografías y EDS del sistema Al-Sn_{1%} 6h de molienda y (b) Micrografías y EDS del sistema Al-Sn_{1%} 12h de molienda

3.3 Caracterización electroquímica

Con el fin de determinar la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados y caracterizados físicamente se realizaron estudios electroquímicos utilizando las técnicas de potencial a circuito abierto, Polarización cíclica y Cronoamperometría

3.3.1 Potencial a circuito Abierto ($E_i=0$)

Para cada uno de los sistemas aquí realizados se determino el $E_i=0$. En la Tabla I se pueden observar los diferentes potenciales de equilibrio para los bimetálicos en estudio.

Tabla I: Potencial a circuito abierto de los bimetálicos en estudio

Bimetálico	$E_i=0$ (V/ECS)
Al	-0.70
Al-Sn 0.04 %	-0.32
Al-Sn 0.4 %	-0.50
Al-Sn 1 %	-0.40

3.3.2 Polarización cíclica

En la Figura 3 se muestra la polarización cíclica, para el Al-Sn 1%, en presencia de N₂, para desoxigenar la solución, con un electrolito de NaCl 2M.

La curva muestra el comportamiento típico de un gráfico de Tafel, iniciando en OCP hasta un potencial de -2 V/ECS, e invirtiendo el potencial hasta llegar de nuevo al OCP, al iniciar el barrido en dirección catódica se forma un primer potencial de corrosión, denominado Ec 1, seguido por un ligero incremento en la corriente, aproximadamente a un potencial de -1.30 V/ECS se observa un cambio en la pendiente denominado potencial de hidratación (Eh), en el cual ocurre la hidratación de la película de óxido y la filtración del electrolito hacia la interfase metal/óxido. A potenciales más negativos se lleva a cabo la REH y la formación del hidruro de aluminio sólido AlH₃ y del hidruro de estaño gaseoso SnH₄, debido a que este hidruro es gaseoso permite el ruptura del AlH₃ sólido, reaccionando así el resto del material, produciendo una hiperactivación del Al reflejado en una densidad de corriente grande. Posteriormente cuando se invierte el potencial, se observa un segundo potencial de corrosión, denominado Ec 2, el cual presenta un potencial más negativo que el Ec 1, debido a que la superficie se ha modificado por las especies formadas con anterioridad.

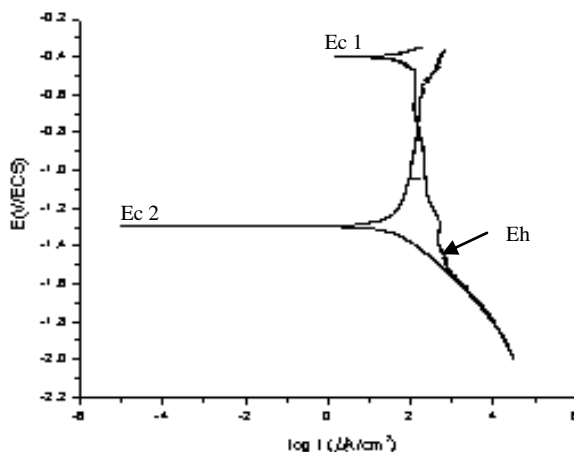


Figura 3. Polarización cíclica para el sistema Al-Sn 1% en NaCl 2M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

En la Figura 4 es posible observar una comparación gráfica entre las diversas voltametrías cíclicas obtenidas para el Al en polvo, Al-Sn_{0.04%}, Al-Sn_{0.4%} y Al-Sn_{1%}. En donde es evidente que la voltametría obtenida para el Al en polvo nos proporciona una densidad de corriente buena, sin embargo las pequeñas cantidades adicionadas de estaño mejoran la respuesta del Al, incrementándose la densidad de corriente para los bimetalicos que contiene 0.04, 0.4 y 1 % de estaño. El bimetalico que contiene 0.04% de estaño es el que presenta una mayor densidad de corriente.

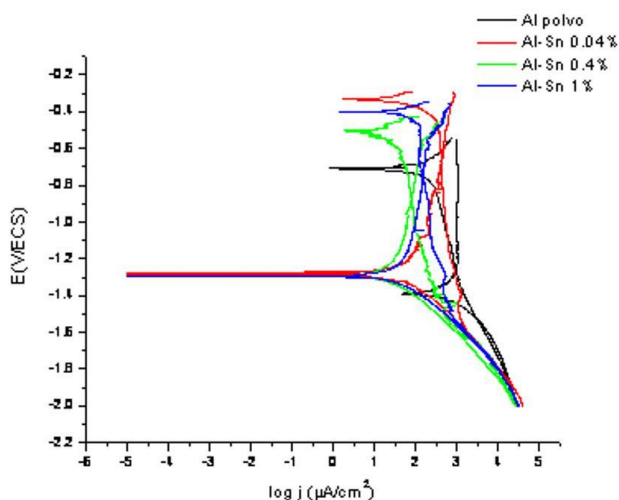


Figura 4. Polarización cíclica para el sistema Al, Al-Sn_{0.04%}, Al-Sn_{0.4%} y Al-Sn_{1%} en NaCl 2M, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Con objeto de determinar la cantidad de hidrógeno involucrada en el proceso se procedió a realizar un estudio cronoamperométrico en el intervalo de potencial en donde se lleva a cabo la REH.

3.3.3 Cronoamperometría

El estudio cronoamperométrico se llevó a cabo en un intervalo de potencial de -1.20 a -2.00 V/ECS con una duración del pulso de 1 s .

En la Figura 5 se observan los transitorios de corriente obtenidos para el bimetalico Al-Sn_{1%}, observando inicialmente un incremento en la corriente que posteriormente decae hasta permanecer constante. Para cada transitorio se determinó la carga catódica involucrada, la cual esta relacionada con la cantidad de hidrógeno obtenida, los resultados se muestran en la Tabla II.

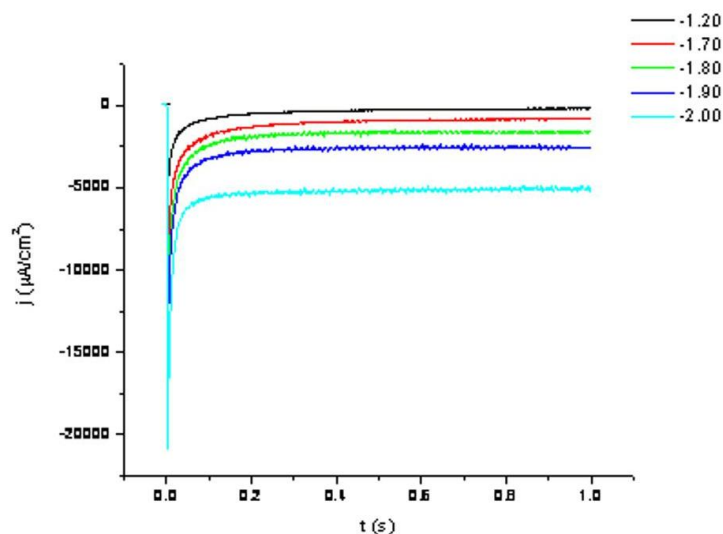
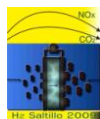


Figura 5. Transitorios de corriente-tiempo a potenciales de pulso de -1.20 a -2.00 V/ECS, durante 1 s.

Tabla II. Cargas catódicas obtenidas para Al, Al-Sn (0.04, 0.4 y 1%)

Cargas cronoamperométricas a 5h de molienda						
Bimetálico	Al-Sn _{0.04%}	Al-Sn _{0.4%}	Al-Sn _{1%}	Al polvos	Al-Sn _{0.4%} por fusión	Al-Sn _{0.04%} por fusión
E (V/ECS)	Q (μC/cm ²)	Q (μC/cm ²)	Q (μC/cm ²)	Q (μC/cm ²)	Q (μC/cm ²)	Q (μC/cm ²)
-1.2	4450	2820	2640	5170	-	-
-1.3	5500	3010	3510	5970	-	57
-1.4	6720	3660	4430	6500	-	97
-1.5	7860	4250	5710	7430	-	260
-1.6	9620	5830	7420	8430	250	1000
-1.7	12250	6370	10260	10470	330	3080
-1.8	19560	7320	13870	14030	600	7320
-1.9	28450	35810	19460	20320	1150	13180
-2.0	54000	46710	24260	25980	1880	17100

De acuerdo a la Tabla II, las cargas obtenidas por medio de molienda mecánica son mayores que las que se obtienen por fundición¹⁹. Esto es debido a la mayor área superficial que presentan los materiales sintetizados por molienda mecánica.



Así mismo, se observa que como era de esperarse los valores de las cargas catódicas se incrementan conforme aumenta el potencial impuesto. Por otro lado, se observa que a menores contenidos de estaño la actividad electrocatalítica para la REH se incrementa.

4.- Conclusiones

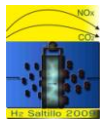
En potenciales más negativos que -1.3 V/ECS se lleva a cabo la hiperactivación del aluminio, debido a la formación del SnH_4 .

La actividad catalítica de los materiales bimetálicos sintetizados por molienda mecánica en general es mayor que la que presenta los materiales obtenidos por fundición.

La actividad catalítica de los materiales bimetálicos sintetizados por molienda mecánica se incrementa con el decremento en el contenido de estaño. La aleación con un contenido de estaño de 0.04% en peso presenta la mejor electroactividad para la REH

5.- Referencias

- ¹ Gennero MR. *J. Electroanal Chem* 448 (1998) 87.
- ² Los P, Rami A, Lasia A. *J. Appl Electrochem* 23 (1993) 135.
- ³ Han Q, Liu K, Chen J, Wei X. *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1207.
- ⁴ Rosalbino F, Delsante S, Borzone G, Angelini E. *J. Alloys and Compounds* 429 (2007) 270.
- ⁵ Wu YM, Li WS, Long XM, Wu FH, Chen HY, Yan JH, et al. *J. Power Sources* 144 (2005) 338.
- ⁶ Shibli SMA, Dilimon VS. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1694.
- ⁷ Wu M, Shen PK, Wei Z, Song S, Nie M. *J. Power Sources* 166 (2007) 310.
- ⁸ Rosalbino F, Borzone G, Angelini E, Raggio R. *Electrochim Acta* 48 (2003) 3939.
- ⁹ Dominguez-Crespo MA, Plata-Torres M, Torres-Huerta AM, Arce-Estrada EM, Hallen-Lopez JM. *Mater Charact* 55 (2005) 83.
- ¹⁰ Jafarian M, Azizi O, Gobal F, Mahjani MG. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1686.
- ¹¹ Karimi Shervedani R, Madram AR. *Electrochim Acta* 53 (2007) 426.
- ¹² Xu Y, Chen C, Wang X, Wang Q. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 537.
- ¹³ Jukic A, Metikos-Hukovic M. *Electrochim Acta* 48 (2003) 3929.
- ¹⁴ Pournaghi-Azar MH, Razmi-Nerbin H. *Electroanalysis* 12 (2000) 209.
- ¹⁵ Pournaghi-Azar MH, Sabzi R. *J. Solid State Electrochem* 6 (2002) 553.
- ¹⁶ Razmi H, Azadbakht A. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2193.
- ¹⁷ Pournaghi-Azar MH, Nahalparvari H. *J. Solid State Electrochem* 8 (2004) 550.
- ¹⁸ B. Habibi, M.H. Pournaghi-Azar, H. Razmi, H. Abdolmohammad-Zadeh. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2668
- ¹⁹ M Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic and M. Smith. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3241



STRUCTURAL AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY STUDIES ON THE SOLID ELECTROLYTE SYSTEM $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)[0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5]$ WHERE $20 < x < 70$

K. P. Padmasree, M.R. Díaz-Guillén, J.A Díaz-Guillén, E. M. Mendoza, A.F. Fuentes

Cinvestav-Salttillo, Carretera Saltillo-Monterrey Km.13, Ramos Arizpe 25900, Coahuila, México.

Tel: 8444389612, fax: 8444389610, e-mal: padma512@yahoo.com

ABSTRACT

Lithium ion conducting glasses have been extensively investigated due to their potential application as solid state amorphous electrolytes in lithium rechargeable batteries. The use of glassy electrolytes in all solid state devices may provide numerous advantages like increased safety, facility of fabrication and miniaturization and having a higher conductivity than those of the crystalline counterparts. In this work, we prepared and studied the Lithium ion conducting glassy solid electrolytes of the composition $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5]$ where $20 < x < 70$, by melt quenching technique. The obtained solid material is characterized through X-ray diffraction (XRD), Differential thermal analysis (DTA), and Fourier transform infra-red spectrometry (FTIR) and impedance spectroscopy techniques. The conductivity obtained is of the order of 10^{-7}S/cm at room temperature and IR spectra reveal that the glass matrix undergoes structural modification with the addition of the glass modifier Li_2O .

Keywords: Lithium batteries, Glasses, solid electrolytes, conductivity

1.-Introduction

Lithium based solid electrolytes have gained much attention during the last few decades because of their potential use in various technological applications such as lithium ion batteries, electro-chromic displays, gas sensors etc.^{1, 2, 3} For practical use, solid electrolyte must have high ionic conductivity as well as chemical, thermal and electrochemical stability. Glass electrolytes have certain advantages over their crystalline counterparts like physical isotropy, absence of grain boundaries, better thermal stability and ease of compositional variation. Lithium oxide glasses can be divided into two types, oxide and sulfide glasses. Many research works have aimed at the preparation of glassy electrolytes with a very high conductivity, chemical and electrochemical stability for both oxide and sulfide glasses. The oxide glasses are easy to fabricate into thin film electrolyte for micro batteries and stable in air, however they show relatively low lithium ion conductivity in the order of 10^{-6} - 10^{-8} S/cm at room temperature.^{4, 5} On the other hand, lithium sulfide glasses show higher conductivity of the order of 10^{-3} - 10^{-4} S/cm compared to oxide glasses at room temperature due to the high polarizability of sulfide ions.⁶ These sulfide glasses are less stable in air and appear to be unstable in contact with lithium metal and its corrosive chemical nature resulting in a difficulty of in handling and managing the fabrication process. Due to these problems sulfide glasses have not yet been developed for real application. Among the lithium based oxide glass electrolytes, lithium phosphates are classical glass forming systems and have been studied extensively in the literature because of their interesting structural and physical property changes upon network modification. The phosphate glass network consists of interconnected PO_4 tetrahedra. The borate glass network consists of random network of boroxol rings and BO_3 triangles connected by a B-O-B linkages (bridging oxygen atom). Lithium ions are introduced into such systems as Li_2O which also act as network modifier in a way that breaks P-O-P bridges and modifies the boroxol ring, complex borate groups with one or two 4-coordinated boron atoms are formed and introduces non-bridging oxygen (NBO) into the structure.⁷ The Li^+ ions sit in the vicinity of these NBOs. The ionic conductivity is generally believed to arise from non-random hopping of Li^+ ion between these sites under the influence of an external field.

Different methods have been proposed in the literature for the design of highly conductive glasses like dissolve a lithium salt (LiI , Li_2SO_4 etc) in a conventional glass or to use several combinations of glass network forming oxides, often resulted in enhanced conductivity compared to binary systems, and is called 'mixed former effect'. Usually the mixed former glasses show promising characteristics such as high ionic conductivity coupled with good thermal stability. During the dissolution of ionic salt in these glasses, the conductivity is enhanced due to volume increasing effect of the dissolved ionic salt. When Li halides are used as doping salts, the halide ions remain independent in a sense that the halide ions do not go into the network

structure.⁸ In the case of Li_2SO_4 as doping salt in phosphate glasses, a weak interaction between SO_4^{2-} ions and metaphosphate ions, resulting in a small dynamic concentration of dithiophosphate units.⁹ Phosphate glasses are thermally unstable and hygroscopic in nature which imposes limitations to its practical applications. The properties of this glass can be modified by mixing another glass former, borate to it, to have a mixed former effect. The present paper reports the effect of the addition of glass modifier Li_2O to the mixed glass former system of the series, $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5]$ where $20 \leq x \leq 70$.

2.- Experimental techniques

The glass samples of the series $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)[0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5]$ where $20 < x < 70$ were synthesized by melt quenching technique. Appropriate amount of the dried precursors Li_2CO_3 (Aldrich 99.99%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3BO_3 (Spectrochem chemicals) were ground and mixed in an agate mortar and pestle. The mixture was then placed in a platinum crucible and placed in an electric furnace and heated to 1200-1400°C for 2 hrs depending on the samples. The molten mixtures at high temperatures were rapidly poured out on to stainless steel plate held at room temperature and immediately covered by a second stainless-steel plate.

The amorphous state of all the quenched samples were checked by powder X-ray diffraction (XRD) using Philips X'Pert diffractometer using a Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). Differential thermal Analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using alumina crucibles for ground glass batches of about 10K/min by Perkin Elmer TG/DTA Analyzer in the range of 25-700°C. Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectra of all the samples were recorded in $150\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ range at room temperature using Nicolet, Avatar 360FTIR. Electrical conductivity measurements were done by using a frequency response analyzer (PC14-750, Gamry Instruments, where an AC voltage of 10mV was applied at a frequency range of 0.1Hz-1kHz. Measurements were carried out on the temperature range 298K -348K on samples in the form of pellets. The pellets were prepared from the powdered samples which uniaxially pressed at a pressure of 5000kg/cm^2 .

3.- Results and Discussion

The glassy nature of the sample was checked by X-ray diffraction and is shown in Figure 1 for the samples of the series $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)[0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5]$ where $20 \leq x \leq 70$. For $x=30$ to 50 gives transparent and colourless, where $x=20, 60, 70$ gives white solid material. Glass forming region in the series $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)[0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5]$ ranges from $x=30$ to 50 and the composition with $x=60$ and 70 is with optimum dispersion of Li_3PO_4 crystallites in the glass matrix and could be attributed to the glass-crystal interface effect. The presence of BPO_4 peaks in the sample with $x=20$ makes the glass heterogeneous and could produce a weak binding area

around the strong structure of BPO_4 , where a conduction pathway for the ions is formed.¹⁰ For $x=20, 60$ and 70 were partially crystalline or crystalline states. The quenching method employed here is air quenching and the glass forming region could be slightly widened if a faster quenching technique such as oil quenching or splat quenching is employed.

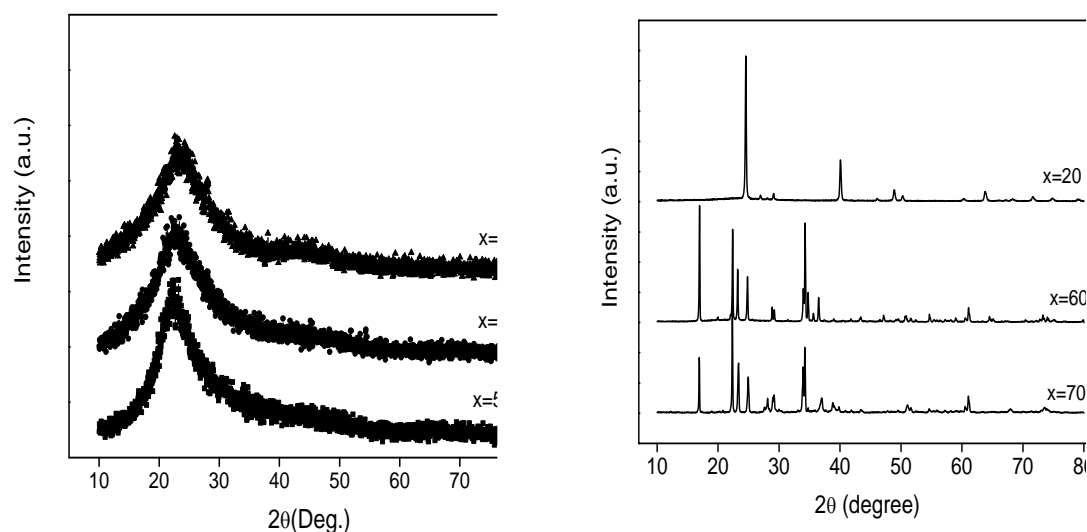


Figure1. X-ray diffraction pattern for the series of composition $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5$

DTA measurements was carried out to find out the glass transition temperature of the system $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5$. Figure 2 shows the DTA-TGA profile obtained from $50\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$ glass system. The TGA Curve exhibits a weight loss in the temperature range from $100-400^\circ\text{C}$, due to the evaporation of molecular water combined in H_3BO_3 . An endothermic peak around 100°C in the DTA curve is also due to the evaporation of water molecule. The huge peak reveals that the strong hygroscopic nature of P_2O_5 and B_2O_3 , which suggest that the specimen produced by the method employed in this study, must be kept in dry atmosphere, at least, before high temperature heat treatment. The glass transition was observed around 400°C . The first weight loss in the TGA curve is associated with a large endothermic peak in the DTA curve which is due to the evaporation of water molecule and the second weight loss corresponds to glass transition temperature, T_g .

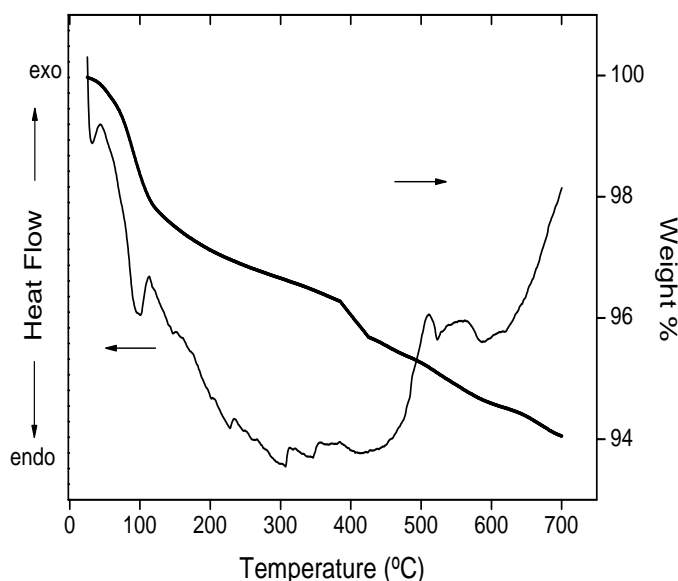


Figure 2. The DTA-TGA profile obtained from 50Li₂O-25B₂O₃-25P₂O₅ glass system.

The lithium ion conductivity is determined mainly by the concentration of lithium ion in glass network and the structural modification of glass formers induced by the addition of modifier, Li₂O.¹¹ The combination of these two effects increases the ionic conduction of glass electrolyte. The modification of glass network structure can be induced by changing the composition of glass formers and this alters the free volume of glass network. The free volume within the glass network is expected to free up more immobile Li ions trapped in the deep energy level and converts these immobile ions into mobile charge carrier. Therefore the conductivity increases as a result of increase in the number of effective mobile ions and the reduction of the activation energy of mobility. Non-bridging oxygen generated by the introduction of Li₂O is known to offer the hopping site for ionic conduction in oxide glass network.¹² The formation of non-bridging oxygen is also contributing to the formation of relatively open network structure with large free volume for ion drift. Fig.3. shows the complex impedance plot obtained for the 70Li₂O-15P₂O₅-15B₂O₃ electrolyte system at room temperature. The conductivity calculated from this result is of the order of 10⁻⁷S/cm at room temperature. The impedance spectra of all the samples exhibited a high frequency semi circle and a low frequency spur, which emanated from ion migration in the glass and electrode polarization respectively. The bulk resistance of the glass was varied to a large extent with the variation of Li₂O content.

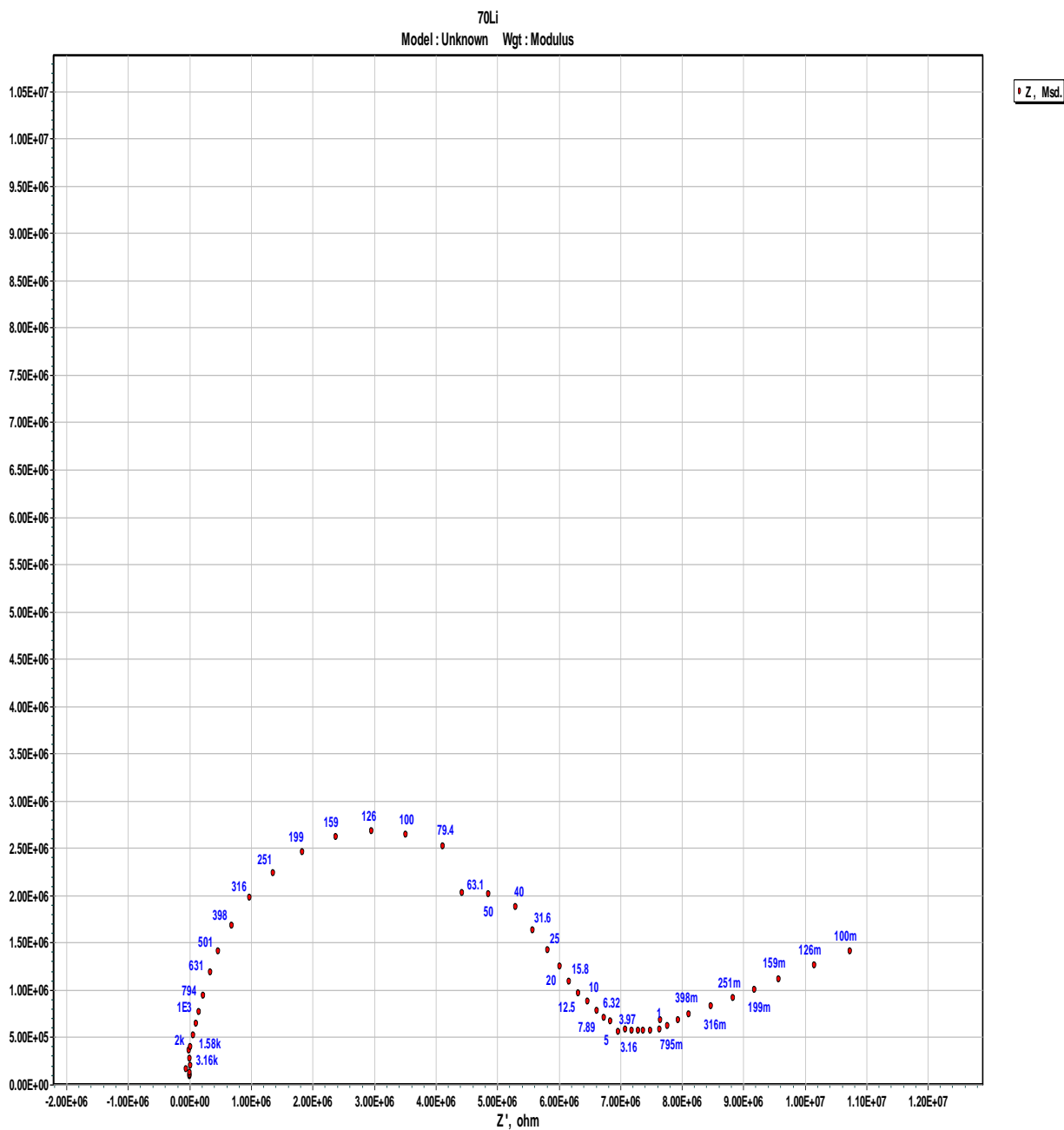


Figure 3. Impedance spectra for the sample with $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x) (0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5)$ with $x=70$.

The ionic conductivity increases with modifier concentration Li_2O in the present study and is attributed due to the formation of continuous ion conducting channels arising from the competition of network breaking or forming events resulting in easy migration of Li^+ ions along these channels. The conductivity is found to increase in all the samples with increase of temperature. The conductivity studies are still under progress.

The infra red spectra of the sample system $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x) (0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5)$ show broad absorption bands which indicate an amorphous structure of the samples and are shown in Figure 4 extending from 400-1800 cm^{-1} .

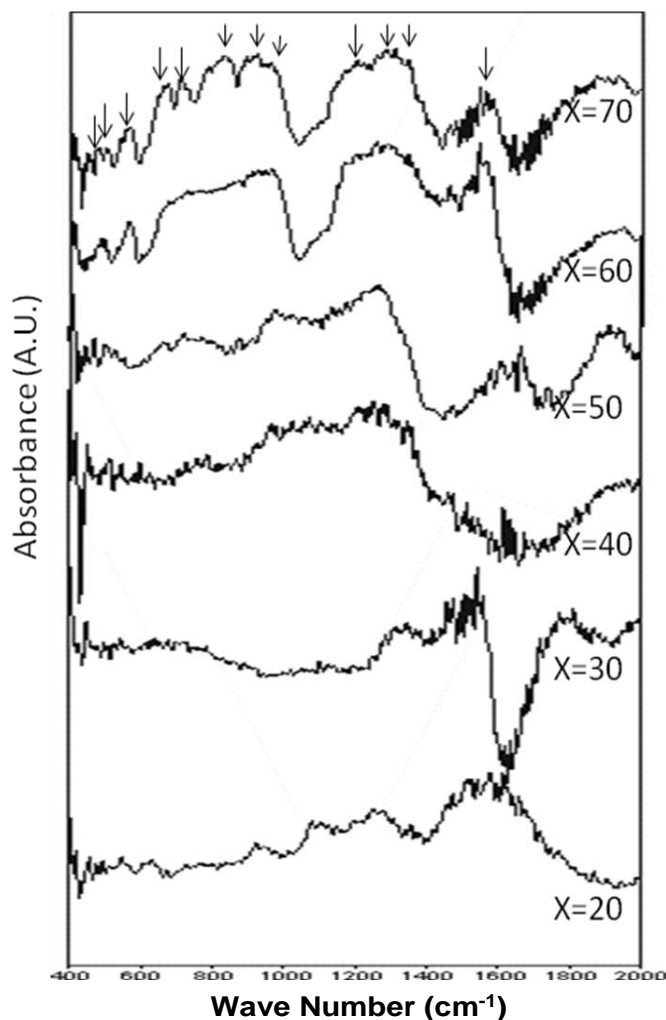


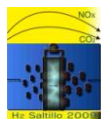
Figure 4. The variation of IR spectra of $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x) (0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5)$ samples by the addition of Li_2O .

The ionic conductivity in the glass electrolyte is closely related to the network structure and the local environment where a lithium ion is located, and especially on the existence and the structure of the non-bridging oxygens. Due to close and overlapping bands, the obtained infrared absorption spectra appear more complex. In borate glasses, the non-bridging oxygen is generated by the conversion of a BO_4 unit (four coordinated boron) to $[\text{BO}_3]^-$ (three coordinated boron with a non-bridging oxygen). Therefore, the formation of $[\text{BO}_3]^-$ units promotes the ionic mobility and increases the ionic conductivity. The vibrational modes of the borate network are mainly active in three infra red spectral regions, which are similar to those reported by several workers.¹³ The occurrence of first band is at $1200\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ is due to the asymmetric stretching relaxation of the B-O band of trigonal BO_3 units and phosphoryl group. The second band between $800\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ is due to the B-O bond stretching of the tetrahedral BO_4 units, and the third has a strong and wide absorption band in the region of $1200\text{-}700\text{cm}^{-1}$ is due to the bending of B-O-B linkages in the borate network. The IR spectra of these samples show a number of sharp, medium and broad absorption peaks. The broad absorption band observed in the region $1400\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ is connected with the B-O(B) stretching vibrations of BO_3 units.

The maximum of this band is found at 1375 cm^{-1} . With the increasing Li_2O amount, the intensity of the peak near 1000 cm^{-1} increases, followed by a decrease in intensity of the peak near 1500 cm^{-1} , which attribute the conversion of BO_3 to BO_4 groups. The conversion from four co-ordinated boron to three co-ordinated boron with a non-bridging oxygen can be verified by the growth of the peak around 1200cm^{-1} , which is unfortunately not so clear due to the broad absorption band in the region $1200\text{-}1400\text{cm}^{-1}$. However, the growth of 1200cm^{-1} peak is seen with increasing amount of Li_2O . The absorbance peak around 1170 cm^{-1} is assigned to B-O bond stretching of trigonal BO_3 with a non-bridging oxygen. In the figure, we can see that the peak becomes evident as the concentration of Li_2O increases. The increase of non-bridging oxygen is accompanied by the formation of BO_3 trigonal unit since, at high Li concentration; the addition of Li_2O converts the BO_4 tetrahedral unit to BO_3 trigonal unit with a non-bridging oxygen. The peak around 690cm^{-1} and 1170cm^{-1} corresponds to the symmetric P-O-P and O-P-O stretching vibration in $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ chain and PO_4 tetrahedra respectively.^{14,15} The peaks at 660cm^{-1} indicate that B_2O_3 units link to form chain like metaborate $(\text{BO}_2)^{1-}$ units and the phosphate chain $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ links with BO_4 units. The peak at 1116cm^{-1} at $x=20$ is due to the formation of BPO_4 units (as seen from the X-Ray diffraction patterns).

4.- Conclusions

Solid State electrolytes with the composition $x\text{Li}_2\text{O}\text{-(}1\text{-}x\text{)}\text{ (}0.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{)}$ were prepared by melt quenching technique and characterized by XRD, DSC, IR and impedance techniques. In the above the ionic conductivity at room temperature obtained is of the order of 10^{-7}S/cm . The glass forming region has been



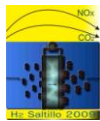
identified in the series, $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x) (0.5\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5)$ as $30 \leq x \leq 50$. IR spectra show the structural modifications with the addition of Li_2O on the glass formers, B_2O_3 and P_2O_5 . The ionic conductivity increases with modifier concentration Li_2O could be attributed due to the formation of continuous ion conducting channels arising from the competition of network breaking or forming events resulting in easy migration of Li^+ ions along these channels.

5.- Acknowledgements

The authors are thankful to Dr. Eduardo M Sanchez, Universidad Nuevo Leon for Impedance measurements.

6.- References

- ¹ T. Takahashi, *High Conductivity Solid Ionic Conductors; Recent trends and applications*, World Scientific Publishers (1989).
- ² B.V.R. Chowdary and K. Radhakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, 108 (1989) 323.
- ³ B.K. Money and K. Hariharan, *Appl. Phys. A* 88 (2007) 647.
- ⁴ A. Constantini, A. Buri and F. Branda, *Solid State Ionics* 67 (1994) 175.
- ⁵ B.V.R. Chowdary and K. Radhakrishnan, *Solid State Ionics* 23 (1987) 81.
- ⁶ Z. Zhang and J.H. Kennedy, *Solid State Ionics* 38 (1990) 217.
- ⁷ N.K. Karan, B. Natesan and R.S. Katiyar, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1429.
- ⁸ D.P. Button, R.P. Tandon, H.L. Tuller and D.R. Uhlmann, *J. Non Cryst. Solids* 42 (1980) 297.
- ⁹ M. Ganguli, M.H. Bhat and K. J. Rao, *Solid State Ionics* 122 (1999) 23.
- ¹⁰ T. Tsuchiya and T. Moriya, *J. Non.Cryst. Solids* 38&39 (1980) 323.
- ¹¹ M.Tatsumisago, H. Morimoto, H. Yamashita and T. Minami, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 483.
- ¹² D. Ravaine, *J.Non-Cryst. Solids* 38-39 (1980) 353.
- ¹³ B.P. Dwivedi, M.H. Rahmah, Y. Kumar and B.N. Khanna, *J. Phys. Chem. Solids* 54 5 (1993) 621.
- ¹⁴ J Yifen, C. Xiansheng and H. Xihuai, *J. Non-Cryst. Solids* 112 (1989) 142.
- ¹⁵ E.I. Kamitoso and G.D. Chrysikos, *J Mol. Struct.* 247 (1991) 1.



SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE CÚMULOS DE PALADIO

G. Ramos-Sánchez, G. Vázquez, R. Grande-Aztatzi, A. Vela, O. Solorza-Feria

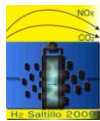
Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

gramos@cinvestav.mx

RESUMEN

La simulación molecular de las reacciones que ocurren en las celdas de combustible, es de vital importancia debido a que ayuda a entender profundamente los procesos que se llevan a cabo y así contribuir a mejorar los materiales más allá del nivel empírico. En este trabajo se presentan los resultados de estructuras de cúmulos de Pd de 4 a 38 átomos con diferentes grupos puntuales. Para simular los posibles intermediarios de la reacción de reducción de Oxígeno (RRO) y formar la superficie de energía potencial del cúmulo de Pd4 mediante la Teoría de funcionales de la densidad (DFT) implementada en el programa deMon2k. Todas las estructuras se optimizaron y caracterizaron por análisis armónico de frecuencias los mínimos y estados de transición, empleando el funcional de intercambio-correlación no empírico PBE y las bases DZVP para H y O y (QECP|SD) de 18 electrones para el Pd con multiplicidades de 1 a 8, según sea el caso. Los resultados muestran que las dos rutas de reducción, la directa de $4 e^-$ y la de $2 + 2 e^-$, con formación de Peróxido son posibles; sin embargo la ruta preferencial es la directa con muy poca o nula formación de peróxido.

Palabras clave: DFT, ORR, Electrocatalizador, Cúmulos



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

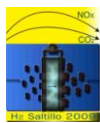
1. Introducción.

La Economía del Hidrógeno es una de las alternativas más viables ante el cambio climático ocasionado por el uso extensivo de combustibles fósiles para generación de energía y el inminente e inevitable agotamiento de las reservas de los mismos. La generación de Hidrógeno por medio de energías alternativas, el transporte de hidrógeno hacia los lugares de alta demanda energética y la utilización de este hidrógeno para generar energía, es un sistema que no genera contaminantes y es más eficiente que los métodos tradicionales. A pesar de las ventajas de la Economía del Hidrógeno, es necesario realizar mucha investigación y desarrollo a fin de mejorar los componentes del ciclo hasta el nivel de comercialización. Uno de los grandes problemas es la cinética lenta de la reducción de oxígeno (RRO) en celdas de combustible y de evolución de oxígeno (REO) en electrolizadores, es por esto que mucho del trabajo de investigación está centrado en la búsqueda de nuevos materiales electro-catalíticos para estas reacciones¹.

La búsqueda de nuevos materiales catalíticos requiere una comprensión profunda de los procesos que ocurren a nivel molecular. La búsqueda de los posibles intermediarios, estados de transición y la búsqueda de las propiedades que hacen que una reacción tenga una menor energía de activación, o una mayor velocidad y/o selectividad en la formación de productos, es posible gracias al desarrollo de los últimos años de la química computacional y en especial de DFT (Density functional theory)².

Se han realizado grandes avances en el aumento de la cinética de la RRO. La síntesis de nuevos materiales y su caracterización por medio de métodos electroquímicos, caracterización física y química, ha sido clave en los desarrollos de los últimos años, sin embargo, adelantos profundos requieren la incursión en los fenómenos que ocurren a nivel molecular, en este aspecto DFT es una opción ideal para el estudio de reacciones metal-oxígeno, solo una combinación de teoría y experimentación, permitirá el desarrollo de nuevos materiales que sobrepase el nivel puramente empírico³. De esta forma se permitirá el desarrollo de materiales con la alta actividad catalítica que se requiere para la comercialización masiva de celdas de combustible y el desarrollo de la Economía del Hidrógeno.

El modelado completo de la reacción de reducción de oxígeno es muy difícil, debido a la gran cantidad de intermediarios, posibles formas de adsorción de oxígeno, transferencia de protones por medio del medio ácido y de electrones por parte del electrodo, el modelado del electrodo, el medio de reacción y las posibles especies en competencia por adsorción y/o factores de cubrimiento del electrodo. Sin embargo un modelado simplificado es posible donde se pueda analizar la estabilidad de los intermediarios más importantes y de la estabilidad de estos intermediarios en aleaciones metálicas y bi metálicas.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Mucho trabajo se ha realizado en determinar los intermediarios sobre Pt, en un solo átomo de Pt⁴, dos átomos de Pt⁵, un cúmulo de Pt₃⁶ y en superficies extendidas de Pt^{7,8}. Aunque se ha incursionado con otros metales, aun existe mucho trabajo por realizar, especialmente en el área de cúmulos de nuevos materiales, a fin de explicar cómo cambian las propiedades de los intermediarios al realizar, por ejemplo, una aleación Pd-Ni. En este trabajo se pretende determinar los intermediarios de la reacción de reducción de oxígeno sobre un cúmulo de Pd de 4, 9 y 13 átomos.

2. Detalles Computacionales.

Todos los cálculos de Teoría de los Funcionales de la Densidad fueron realizados por medio del programa deMon2K versión 2.4.4⁹. El cálculo de la energía de intercambio-correlación se llevo a cabo con el cálculo de la función de densidad auxiliar GEN-A2⁹. La optimización de la geometría se llevo a cabo con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), empleando el funcional de intercambio-correlación de Perdew Becke Ernzerhof PBE¹⁰. Para H y O se utilizó la base doble ζ mas polarización de valencia DZVP¹¹, para Pd se utilizó una base quasi relativista de Stuttgart Dresden de 18 electrones QECP|SD¹². Para la optimización de las estructuras se utilizó un método Quasi-Newton en coordenadas internas redundantes, con gradientes de energía analíticos. Todas las optimizaciones fueron llevadas a cabo sin restricciones de Simetría, a menos que se establezca lo contrario.

3. Metodología

En 2007, Arslan¹³ reportó una serie de estructuras de Pd, utilizando un potencial de muchos cuerpos de Sutton-Chenn y dinámica molecular, a fin de encontrar los números mágicos de Pd, es decir, los cúmulos de Pd que serán más estables. En 2003 Ahlrichs et.al.¹⁴ realizó cálculos de DFT para cúmulos de Pd de 2-309 átomos con diferentes geometrías y multiplicidades. Se utilizó la información adicional de las referencias 7 y 13 para calcular las estructuras de cúmulos de Pd de 4,9,13,19,38 y 54 átomos para diferentes grupos puntuales y multiplicidades. La geometría del cúmulo con menor energía se utilizó para interactuar con los intermediarios de la RRO.

Se determinó el tipo de adsorción preferencial de oxígeno sobre un cúmulo de Pd₄, manteniendo fija la estructura del cúmulo de Pd₄. Se realizó la optimización del cúmulo con oxígeno para diferentes distancias fijas Pd-O₂, manteniendo un modo de adsorción preferencial: Puente (Bridged), sobre un solo átomo (Top) y en medio de tres átomos (Hollow).

Se determinaron los intermediarios posibles de la RRO sobre un cúmulo de Pd₄, permitiendo la movilidad en todas las coordenadas, para diferentes multiplicidades 1-7 para número de electrones impar y de 2-8 para número de electrones par. Los intermediarios fueron analizados para una sola molécula de oxígeno y las

subsecuentes adiciones consecutivas de electrón y protón, tal como ocurriría en un cátodo de celda PEM. Todas las estructuras fueron analizadas por su correspondiente análisis de frecuencias para mínimos y posibles estados de transición. En cúmulos de Pd 9 y Pd13 se analizaron los intermediarios más importantes.

4. Resultados y Discusión.

Los cúmulos de menor energía se muestran en la figura 1. La energía Electrónica de estos cúmulos con su respectivo grupo puntual y multiplicidad se muestran en la tabla I. El análisis de las diferentes estructuras con diferentes multiplicidades, mostró que las estructuras corresponden a las reportadas por Alhrichs en [14]; sin embargo el orden de estabilidad relativa para las diferentes estructuras de un mismo número de átomos no fue el mismo. Se analizaron estructuras de hasta 55 átomos, el programa de densidad electrónica deMon2k es capaz de realizar los cálculos, sin embargo el tiempo de cálculo fue excesivo, para los fines de este trabajo Pd₁₉ es adecuado.

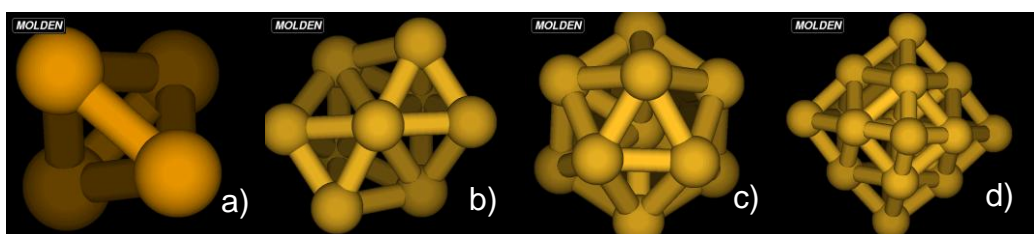


Figura1. Estructuras de menor energía para a) Pd₄, b) Pd₉, c) Pd₁₃ y d) Pd₁₉

Tabla I. Propiedades de los cúmulos de menor energía de Pd.

	Energía Electrónica/Hartrees	Grupo puntual	Multiplicidad
Pd ₄	-511.679166	D ₂ d	3
Pd ₉	-1151.432842	C ₂ v	5
Pd ₁₃	-1663.277553	D ₃ d	9
Pd ₁₉	-2431.117462	O _h	9

La optimización de geometría llevó a grupos puntuales de menor simetría, debido a que la restricción de simetría no fue impuesta; sin embargo, la estructura es prácticamente la misma con cambios en la segunda cifra decimal en la distancia Pd-Pd (Angstroms) y en la cuarta cifra decimal en el valor de energía (Hartrees).

Los diferentes tipos de adsorción de Oxígeno sobre Pd se muestran en la figura 2. Cada uno de estos tipos de adsorción se evaluó por medio del cambio de energía al variar la distancia de interacción de oxígeno con el cúmulo de Pd₄ de menor energía. La curva de energía potencial para los distintos tipos de interacción se muestra en la figura 3.

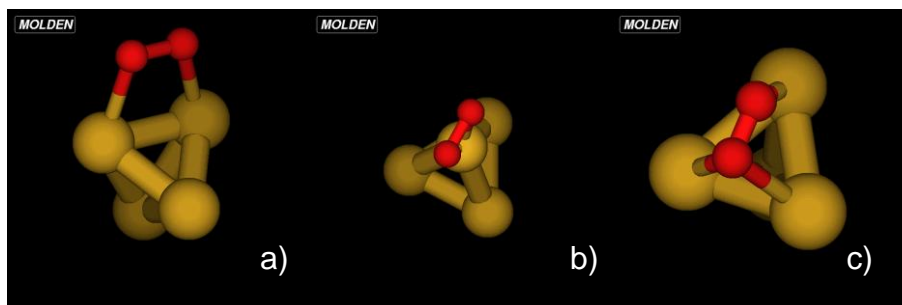


Figura 2. Tipos de Adsorción de Oxígeno sobre un cúmulo de Pd₄, a) Bridge, b) Top y c) Hollow.

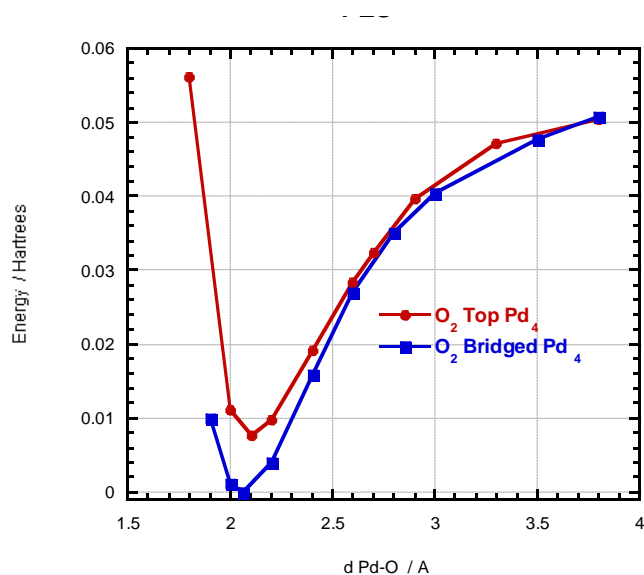


Figura 3. Superficie de Energía Potencial para la interacción de Oxígeno sobre Pd₄, con multiplicidad de 3.

La adsorción tipo puente es la energéticamente más favorecida, hay una diferencia de 0.01 Hartrees entre los dos tipos de adsorción, en la distancia mínima de energía de adsorción. El tipo Hollow invariablemente se transformo en tipo puente, de ahí que no se presente en la gráfica. Es importante resaltar que dependiendo del

tipo de adsorción en un cúmulo o superficie metálica, se tendrán diferentes intermediarios y/o rutas de reacción. El que un tipo de adsorción sea energéticamente más favorecida no significa que los otros tipos de adsorción no se llevarán a cabo, simplemente la probabilidad de que ocurran es menor.

La multiplicidad del cúmulo resultó ser un factor importantísimo en la determinación tanto de la geometría y estabilidad (Energía de Adsorción) de la interacción para los subsecuentes intermediarios de la reducción de Oxígeno a Agua. El análisis de todas las estructuras de todos los intermediarios y de todas las multiplicidades, implicaría más de 40 intermediarios, durante la presentación en el congreso se presentarán todos ellos; sin embargo, en este escrito se presentan los intermediarios correspondientes a la multiplicidad de menor energía. Están presentados en forma de un diagrama de energía potencial con cada uno de los intermediarios, presentado en la figura 4.

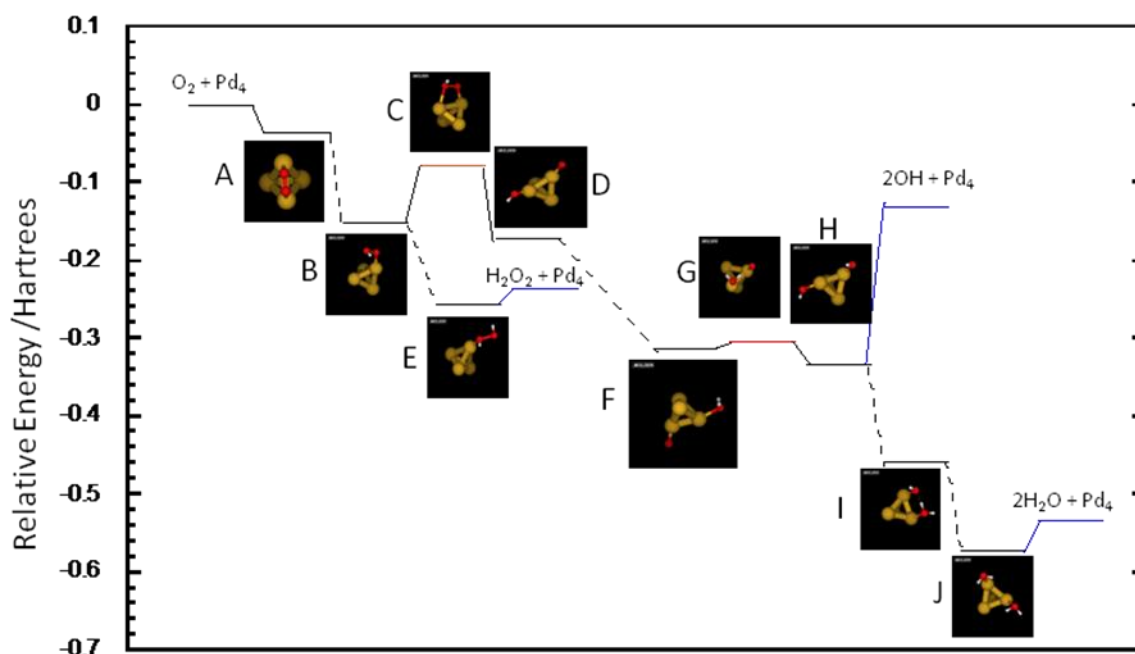
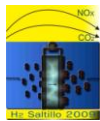


Figura 4. Superficie de Energía Potencial de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre un cúmulo de Pd_4 .

Las líneas punteadas representan etapas de reducción (Adición de e^- y H^+). Las líneas rojas representan estados de transición y las líneas azules etapas de desorción.

La figura 4 es muy rica en información, la cual se resume en los siguientes apartados:

- i) La adsorción preferencial de oxígeno es puente.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ii) La primera etapa de reducción lleva al rompimiento del enlace O-O (D), a través de un estado de transición puente (C) y partiendo de una adsorción lineal (B).
- iii) El intermediario (B) da lugar a la formación de peróxido (E), el cual es muy débilmente adsorbido. La diferencia de energía entre el peróxido adsorbido y la de aquel separado a una distancia infinita, es muy pequeña.
- d) La diferencia energética entre (E) y (H), los dos mínimos para intermediarios de dos hidrógenos, es muy grande ~ 0.1 Hartrees, lo cual indica que la ruta preferencial es la de reducción directa sin peróxido. Las dos rutas son posibles, pero debe haber muy poca o nula formación de peróxido.
- e) La formación de H_2O y O (F), está menos favorecida que tener 2 OH (H). Existe un estado de transición entre estos dos estados (G), en el cual hay una estabilización por medio de un puente de Hidrógeno y la posterior transferencia de Hidrógeno hacia el O. La fuerza de adsorción de OH es muy grande 0.1 Hartrees por molécula de OH. Indicando que la reducción de esta especie implicaría la aplicación de mayores potenciales de reducción.
- f) En la etapa final persiste un cúmulo con 2 moléculas de H_2O adsorbidas, esta adsorción es muy débil ~ 0.018 Hartrees por molécula de agua. Esta reducción es más fácil que la de OH.
- g) No se ha encontrado un estado de transición que conecte la ruta de peróxido con la directa de 4e^- , sin embargo es necesario hacer más simulaciones a fin de encontrar este intermediario o estado de transición.

Aunque la información obtenida de la simulación con el cúmulo de Pd_4 es muy valiosa, es necesario hacer notar que este tamaño de cúmulo es muy pequeño en comparación con los tamaños de partícula reportados en catalizadores de celdas de combustible. Al realizar simulaciones computacionales con cúmulos, es mandatorio que el tamaño del cúmulo no represente propiedades artificiales dependientes del tamaño del cúmulo¹⁵. De esta forma se realiza la simulación de los intermediarios más importantes en cúmulos de Pd_9 y Pd_{13} . El objetivo general del proyecto es realizar simulaciones con cúmulos de hasta 38 átomos, en el presente trabajo nos limitamos hasta cúmulos de 13 átomos.

En la figura 5 se presentan las estructuras de adsorción de Oxígeno en Pd_9 y Pd_{13} . En esta figura, se aprecia que la adsorción preferencial sigue siendo la de tipo puente.

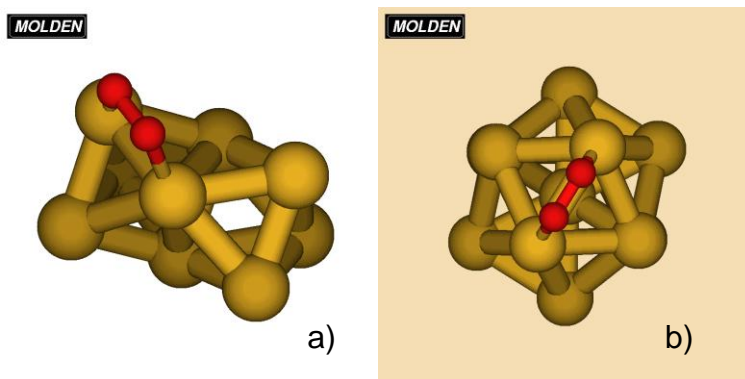


Figura 5. Adsorción de Oxígeno sobre a) Pd_4 y b) Pd_{13}

En la adsorción de oxígeno sobre estos cúmulos, fue muy evidente la influencia del adsorbato sobre el cúmulo. En todas las simulaciones se comenzó con la estructura metálica de menor energía. En Pd_9 se distorsionó la geometría inicial del cúmulo, incluso cambiando la conectividad hasta llegar a la estructura de menor energía aquí mostrada. En Pd_{13} , no se modificó la conectividad al adsorber Oxígeno.

La primera etapa de reducción es mostrada en la figura 6. Se observa que en esta etapa, a diferencia de Pd_4 , el enlace O-O no se rompe y se forma una especie estable OOH. En la figura 7, se observa que en Pd_9 , la segunda etapa de reducción implica el rompimiento del enlace O-O.

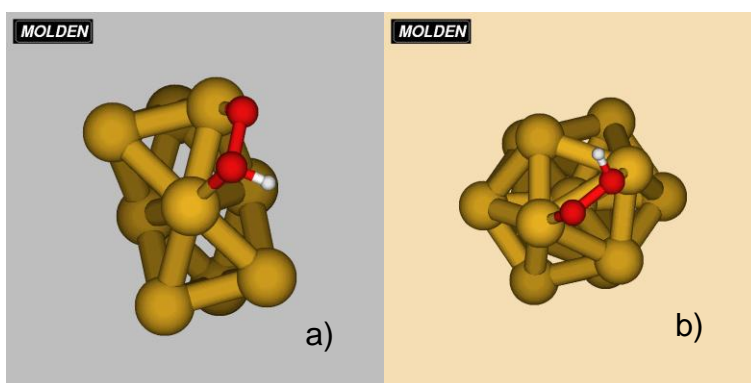


Figura 6. Primera etapa de Reducción de Oxígeno en a) Pd_9 y b) Pd_{13} .

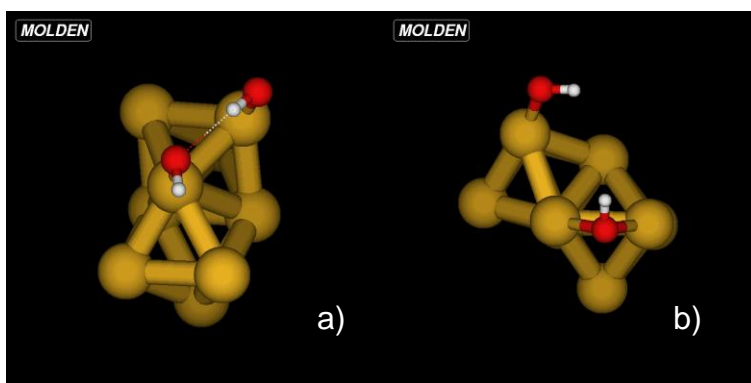


Figura 7. Segunda etapa de reducción de Oxígeno sobre Pd₉, con diferente multiplicidad. a) $M=3$, b) $M=5$.

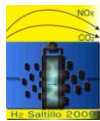
El resultado de la figura 7, muestra que la multiplicidad sigue siendo un factor determinante en la geometría de los intermediarios, en este caso el OH es estabilizado por un oxígeno en a) y por dos átomos de Pd en b). La geometría (b) es energéticamente más estable por 0.03 Hartrees.

5. Conclusiones

El análisis energético de cúmulos de diferente tamaño indicó que la geometría y multiplicidad de los cúmulos es muy importante para determinar la estructura de cúmulo que será más favorecida, de la misma forma, la multiplicidad de los intermediarios es determinante en la energía y geometría de cada uno de ellos. Un esquema simplificado de la reacción de Reducción de Oxígeno mostró que las dos rutas de reducción son posibles, directa hacia la formación de agua y la ruta en serie con la formación de peróxido; sin embargo la ruta directa es mucho más favorecida energéticamente. La movilidad de los átomos sobre los cuales se adsorben los intermediarios es importante para llegar a la estructura de mínima energía, la presencia de oxígeno puede cambiar por completo la estructura original del cúmulo, especialmente en bajo orden de simetría para el cúmulo. Es necesario aumentar el tamaño del cúmulo hasta el punto en que las características de adsorción y propiedades de los intermediarios no cambien con el tamaño, así como incluir efectos de factores de recubrimiento y solvente.

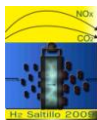
6. Agradecimientos

Se agradece el apoyo y facilidades obtenidas por parte del grupo de Química Teórica de Cinvestav. GRS agradece el apoyo obtenido por parte de ICyTDF para la asistencia al congreso y de CONACYT por la beca de doctorado.



7. Referencias

- ¹ *Libros de Ciencia y Tecnología No. 1*, ISBN 978-968-5441-11-7, Editor Tecnológico de Estudios superiores de Ecatepec, pp 98.
- ² W. Khon, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253.
- ³ J.K. Norskov, M. Scheffler and H. Toulhoat, *MRS Bull.* 31 (2006) 669.
- ⁴ A.B. Anderson and T.V. Albu. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4229.
- ⁵ R. A. Sidik and A. B. Anderson., *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 69.
- ⁶ Y. Wang and P B. Balbuena, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005) 935.
- ⁷ V. Stamenkovic; T. J. Schmidt; P. N. Ross and N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11970.
- ⁸ S. Nakanishi, Y. Mukouyama, K. Karasumi, A. Imanishi, N. Furuya and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4181.
- ⁹ Köster A. M.; Calaminici P.; Flores-Moreno P.; Geudtner G.;Goursot A.; Heine T.; Janetzko F.;Patchkovskii S.; Reveles J. U.; Vela A.; Salahub D. R. deMon2k; The deMon developers: 2004.
- ¹⁰ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- ¹¹ N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Can. J. Phys.* **70** (1992) 560.
- ¹² D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 77 (1990) 123.
- ¹³ H. Arslan, *Int. J. Modern Physics C.* 18 (2007) 1351.
- ¹⁴ P. Nava, M. Sierka and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 3372.
- ¹⁵ B. Hammer and J.K. Nørskov, *Advances in Catalysis*, 45 (2000) 71.



SÍNTESIS SONOQUÍMICA DE UN ELECTROCATALIZADOR DE PdAg/C PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.

A. Godínez-García¹, J.F. Pérez-Robles^{1*}, O. Solorza-Feria²

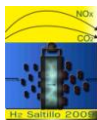
¹Depto. Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Libramiento norponiente 2000. Fracc. Real de Juriquilla, C.P. 76230 Santiago de Querétaro, Qro., México

²Depto. Química, CINVESTAV-IPN, Av. IPN 2508. A. P. 14-740, 07360 D.F. México.

*conmutador: +52 (442) 2119900, Fax: +52 (442) 2119939, jperez@gro.cinvestav.mx

RESUMEN

La síntesis y caracterización de nanocatalizadores para celdas de combustible ha sido una de las principales líneas de investigación, con el objetivo de obtener electrocatalizadores más baratos y con una mejor actividad. Existen una gran variedad de métodos para sintetizar nanopartículas útiles como electrocatalizadores, cada método genera partículas con una morfología superficial diferente por lo que la actividad catalítica suele variar dependiendo de cual se utilice en la síntesis. En este trabajo se sintetizan electrocatalizadores de PdAg/C con irradiación ultrasónica de alta intensidad y se comparan con las obtenidas con un método convencional como es la reducción por NaBH₄. Esta técnica resulta interesante porque produce nanopartículas muy dispersas y ya soportadas en carbón, con superficies muy limpias lo que la hace interesantes para su estudio. Cada electrocatalizador se evaluó para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido, por volta-amperometría cíclica (VC) y electrodo de disco rotatorio (EDR). El electrocatalizador fue caracterizado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La caracterización física nos revela que el electrocatalizador está compuesto de agregados bimetalicos nanométricos. Una característica importante de la aleación PdAg/C obtenida por ultrasonido es que presenta una mayor actividad respecto a aquella obtenida por reducción con NaBH₄.



1.- Introducción

La necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía, independientes del petróleo, ha llevado a la búsqueda de dispositivos que utilicen combustibles alternos para su funcionamiento. Las celdas de combustible tipo PEM parecen ser una muy buena opción para la sustitución de las máquinas de combustión interna. La descomposición del combustible se lleva a cabo en el ánodo de la celda mientras que en el cátodo se efectúa la reacción de reducción de oxígeno. Para el hidrógeno, que es el combustible ideal por su nula contaminación, la reacción de reducción de oxígeno es la que limita el proceso global de la celda. El electrocatalizador más utilizado tanto en el ánodo como en el cátodo es el platino por poseer la mayor actividad y estabilidad catalítica, pero tiene la desventaja de ser muy caro y además fácil de envenenar por grupos orgánicos como el CO.¹

En la búsqueda de materiales más baratos y más estables se decidió estudiar las aleaciones Paladio-Plata, por ser el paladio y la plata los elementos con mayor actividad catalítica para la reacción de reducción de Oxígeno, según resultados teóricos encontrados por Norskov y col.² y además porque la aleación de ambos desadsorben al CO con mayor facilidad que el Pd puro como lo reporta V. K. Yatsimirskii³ disminuyendo así su envenenamiento.

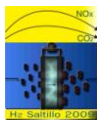
La síntesis sonoquímica del nanocatalizador de Paladio-plata, se basa en el fenómeno de la cavitación acústica: Que consiste en la formación, crecimiento y colapso de microburbujas de alta energía en el seno de la solución precursora.^{4,5,6,7} Por lo que la energía irradiada por el ultrasonido es absorbida por las microburbujas y concentrada en puntos donde se generan condiciones muy drásticas de presión y temperatura, con presiones arriba de 1000 atmósferas y temperaturas superiores a los 5000C, en el momento del colapso, se con velocidades de calentamiento y enfriamiento superiores a 10^9 K/s. Posee la ventaja de generar nanopartículas de metales con superficies muy limpias y reactivas, además de poseer el potencial para depositarlas dentro de un soporte mesoporoso como lo es el carbón vulcan XC-72.⁷

2.- Sección experimental

2.1.- Preparación del electrocatalizador

Se preparan dos diferentes electrocatalizadores, con PdAg como centro activo, uno utilizando ultrasonido de alta intensidad^{7,8} y otro por reducción con NaBH_4 .⁹ Los precursores de los que se partió para la síntesis de las partículas de PdAg fueron $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y AgNO_3 .

El electrocatalizador se preparó utilizando una solución precursora 0.0148M nitrato de paladio hidratado, 0.01M nitrato de plata, y 420 mg de carbon vulcan XC-72 en 60 ml etilenglicol-agua (al 50% de etilenglicol), e irradiando durante 3 horas la solución con una sonda ultrasónica de alta intensidad a 90% de su potencia (Sonics and materials, VC750, 20kHz, 13mm standard probe, Ti horn) en atmósfera de N_2 , en este caso el etilenglicol ayuda en la reducción de las sales. Después de unos minutos la solución presenta un color negro indicando la formación de las partículas de PdAg. La solución se centrifuga y el precipitado se lava con agua desionizada, se vuelve a repetir el procedimiento 3 veces, posteriormente se lava con etanol y se deja secar. Para la obtención de las partículas de PdAg con NaBH_4 se parte de los



misimos precursores en las mismas concentraciones pero en solución acuosa. La misma cantidad de solución ahora se reduce con 40 ml de una solución 0.05 M de NaBH_4 , agregada con una bureta lentamente y con una fuerte agitación.

2.2.- Caracterización electroquímica

La reacción de reducción de oxígeno sobre la superficie de las partículas de PdAg fue estudiada en una solución de ácido sulfúrico 0.5M, saturada con Oxígeno a temperatura ambiente (25 °C). La solución estaba contenida en una celda de doble compartimento, en el primer compartimento se encontraba el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar de platino, y en el segundo compartimento el electrodo de referencia, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (EMS = 0.68 V/ENH), el cual se encontraba conectado con el primero por un capilar Lugging de porcelana porosa. Todos los potenciales medidos tienen como referencia al electrodo normal de hidrógeno. Para las mediciones se utilizó un sistema Voltalab (Voltalab 80) con un potenciostato PGZ 402. Las mediciones de voltametría cíclica y de electrodo de disco rotatorio fueron realizadas para una película delgada de catalizador depositada sobre un electrodo rotatorio de carbón Vítreo de 0.196 cm^2 de área. El electrodo de trabajo de carbón vítreo fue preparado de acuerdo al método reportado por González-Huerta y Montero-Ocampo.^{10,11} La película delgada fue depositada de una solución que contenía 0.5 mg de PdAg al 10% en carbón vulcan XC-72 (cabot) suspendido en una mezcla de $9\mu\text{l}$ de alcohol y $9\mu\text{l}$ de nafion 117 (5%, Du pont, 1000 EW), y agitada durante 5 minutos con un baño ultrasónico. La cantidad total de catalizador fue de 0.85 mgcm^{-2} de la aleación sintetizada por sonoquímica mientras que de la sintetizada por reducción con NaBH_4 fue de 1.1mg/cm^2 .

La caracterización con electrodo de disco rotatorio (EDR) se realizó entre 100 y 1600 rpm a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} . Durante la reacción de reducción de oxígeno el flujo de oxígeno fue mantenido arriba de la superficie del electrolito.

2.3.- Caracterización física.

La superficie de las partículas de electrocatalizador fue explorada con un microscopio electrónico de transmisión (MET) con un Jeol JEM 1200 EX microscopio, operado a 100 keV. Mientras que la estructura de las partículas fue analizada por el método de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro de rayos X RIGAKU, modelo Dmax2100, con tubo de Cobalto (Co) irradiando a una longitud de onda (λ)= 1.78899 Å, operado a 30kV y 16 mA. El barrido se realizó dentro del intervalo de 30° a 100° , con un tamaño de paso de 0.02° .

3.- Resultados y discusión.

3.1.- Caracterización física

Los análisis de difracción de rayos X del electrocatalizador PdAg nos revelan una estructura fcc con 4 planos cristalinos en el intervalo de 30° a 100° , a 45° , 52.93° , 78.4° y 95.53° como se muestra en la figura 1. Los cuales representan a los planos (1,1,1), (2,0,0), (2,2,0) y (3,1,1) respectivamente. Estos planos

concuerdan bien con una aleación PdAg al 50% de Ag.¹² Para determinar el tamaño de las cristalitas de PdAg. El tamaño aproximado de las cristalitas de PdAg de acuerdo a la ecuación de debye-scherrer¹³ es de 4.1 nm para aquellas sintetizadas con ultrasonido y de 3.1 nm para las sintetizadas con NaBH₄. Estos valores se dedujeron a partir del ancho medio del pico que representa el plano (2,0,0) obtenido con el programa fityk.¹⁴ En la figura 1 se aprecia claramente que los picos del difractograma de la aleación obtenida con NaBH₄ son más anchos.

Tabla I. *Tamaño aproximado de las nanopartículas sintetizadas por ultrasonido y por NaBH₄.*

Electrocatalizador PdAg 10% en vulcan XC-72 sintetizado por:	Tamaño de cristalita (nm)
NaBH ₄	3.1
Ultrasonido	4.1

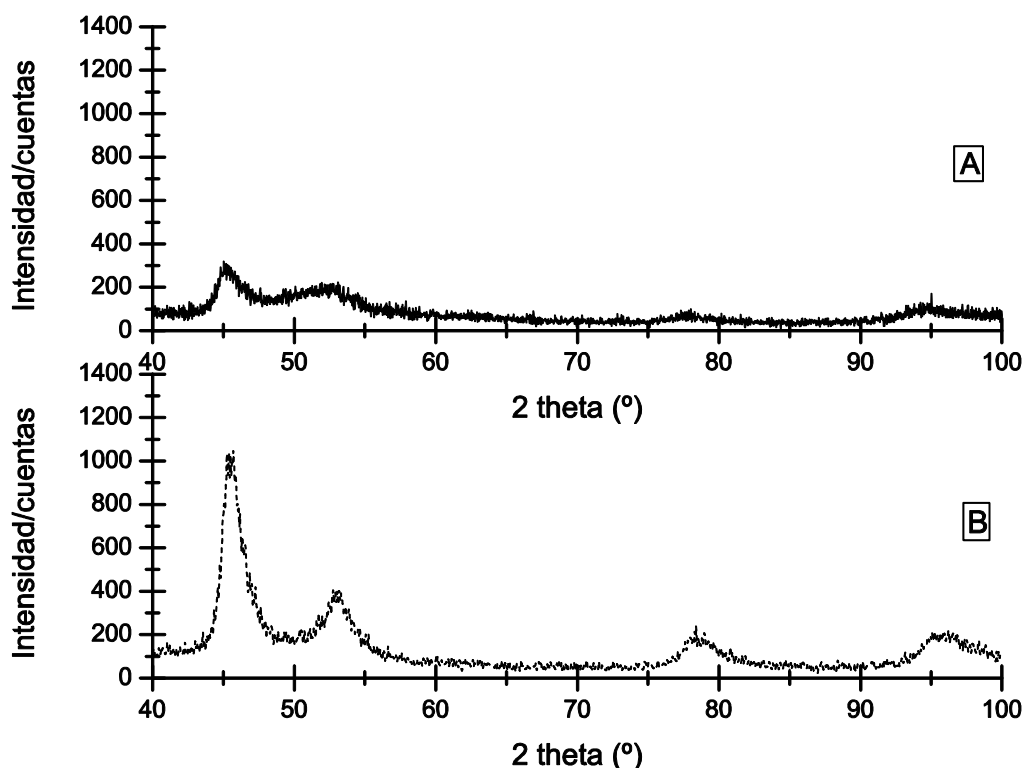


Figura 1.- Difractograma de rayos X para: A) Nanopartículas de PdAg/C sintetizadas por NaBH₄,
B) Nanopartículas de PdAg/C sintetizadas por ultrasonido

La imagen TEM (fig. 2) muestra la morfología de las nanopartículas de PdAg sin soportar en carbón, la imagen nos revela que las nanopartículas presentan aglomerados policristalinos esféricos que oscilan en

el intervalo de 10 a 25 nm además también muestra que las partículas están inmersas en una matriz de carbón. Este carbón es posiblemente generado debido a la descomposición de las moléculas de etilenglicol a las condiciones extremas de presión y temperatura generada por el ultrasonido en el momento de la cavitación acústica, como lo reporta Suslick.⁵ Estas partículas podrían ser utilizadas como electrocatalizador directamente sin tener que agregar carbón vulcan XC-72 pero la cantidad de carbón no es lo suficientemente grande como para mantenerlas bien dispersas. Así es que se agrega carbón vulcan XC-72 a la solución precursora para obtener una mayor dispersión como lo revela la imagen de la figura 3. En esta figura ya no se aprecian las partículas esféricas que se observaron en la primer imagen posiblemente sea como consecuencia de que el carbón impidió que se formaran los aglomerados esféricos que se presentan en la primer micrografía.

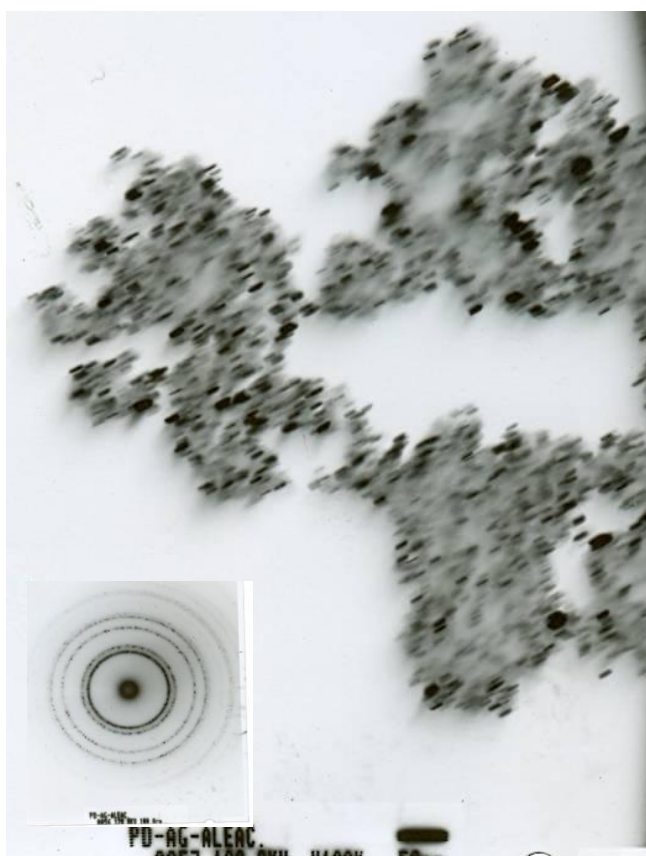


Figura 2.- Imagen TEM de partículas de PdAg sin soportar en carbón vulcan XC-72

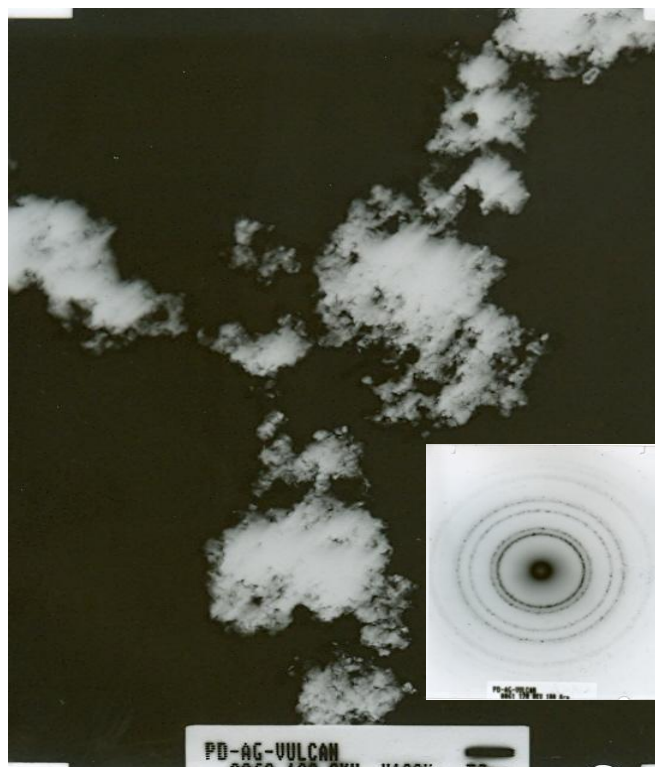


Figura 3.- Imagen TEM de partículas de PdAg/C soportadas en carbón vulcan XC-72.

3.2.- Resultados de la caracterización electroquímica

La caracterización por volta-amperometría cíclica (VC) del electrodo de PdAg se realizó dentro de una solución de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . En este experimento los electrodos de PdAg sintetizado por NaBH_4 y por ultrasonido fueron sometidos a 30 ciclos para su activación y eliminar posibles impurezas en su superficie. Se puede observar claramente en los volta-amperogramas de la figura 4 los picos característicos de la adsorción y desadsorción de hidrogeno dentro del intervalo de 0 a 0.3 V . Estos volta-amperogramas muestran una marcada diferencia en la corriente generada por el electrocatalizador PdAg sintetizado por ultrasonido respecto aquel sintetizado por reducción con NaBH_4 . A pesar de ser el tamaño de partícula menor para el PdAg sintetizado con NaBH_4 se observa una menor corriente. Esto posiblemente se debe a que las nanopartículas producidas con NaBH_4 se aglomeran rápidamente y no se distribuyen con uniformidad sobre la superficie del carbón vulcan a pesar de la agitación. Mientras que en la síntesis con ultrasonido conforme se van produciendo, el mismo ultrasonido las va dispersando sobre los poros del carbón.⁶ La dispersión probablemente fue originada por las ondas de choque producidas al momento de la cavitación acústica⁵ que proyecta a las nanopartículas en todas direcciones a velocidades próximas a las del sonido. Otra posible explicación de la diferencia en la corriente sea que las nanopartículas sintetizadas por este método están libres de impurezas como lo es el boro que puede disminuir la actividad de la partícula. El análisis del barrido en la región catódica muestra un aumento en el pico de la reducción del oxido además de una disminución del sobrepotencial necesario para llevar a cabo este proceso, de aproximadamente 30 mV .

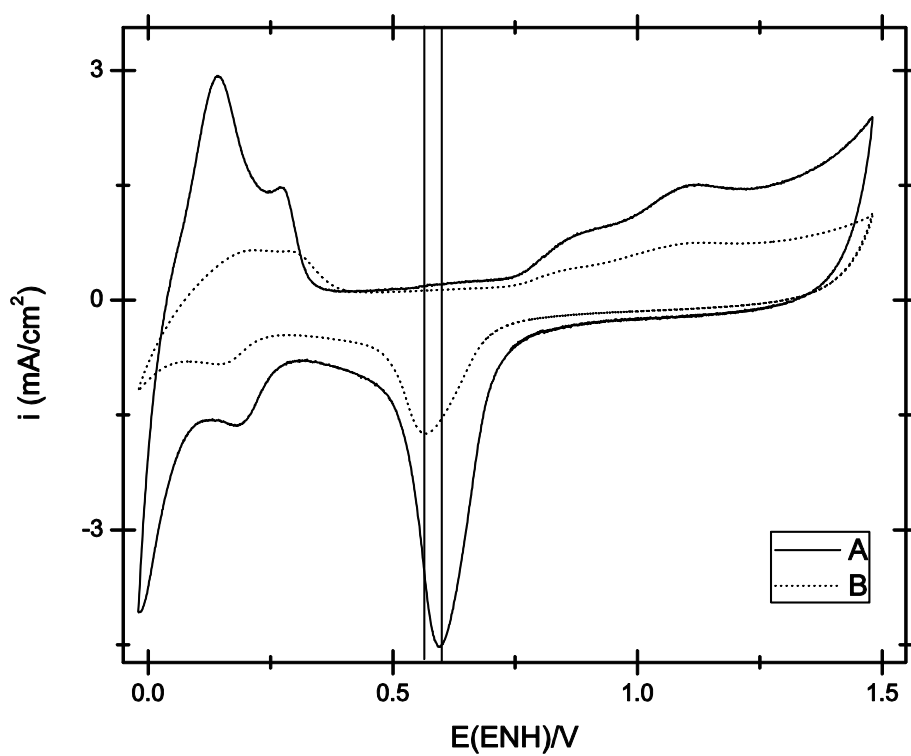


Figura 4.- Caracterización por volta-amperometría cíclica de las partículas de A) PdAg/C sintetizadas por ultrasonido y B) PdAg/C sintetizadas por ultrasonido. En un electrolito 0.5M de H_2SO_4 , a una velocidad de barrido de $100mVs^{-1}$.

En la región de la doble capa, que se encuentra entre 0.30 y 0.50V, del voltaamperograma se aprecia también un aumento considerable en la corriente catódica para el electrocatalizador sintetizado por ultrasonido.^{15,16} Lo que demuestra que hay una mayor actividad debido a una mejor interacción entre las nanopartículas de PdAg y el oxígeno.

En la figura 5 se grafica la corriente catódica (mA) generada a una determinada velocidad de barrido (Vs^{-1}) con el objetivo de determinar la capacitancia de la doble capa (ec. 1), y así tener una idea cualitativa de la cantidad de centros activos de los que se dispone para la reacción. Los valores obtenidos de la capacitancia son 2160 μF y 834 μF para el electrocatalizador sintetizado por ultrasonido y $NaBH_4$ respectivamente.

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} = Cv \quad (1)$$

Donde: C = Capacitancia de la doble capa (μF), I_c = Corriente catódica (mA), v = Velocidad de barrido (Vs^{-1}).

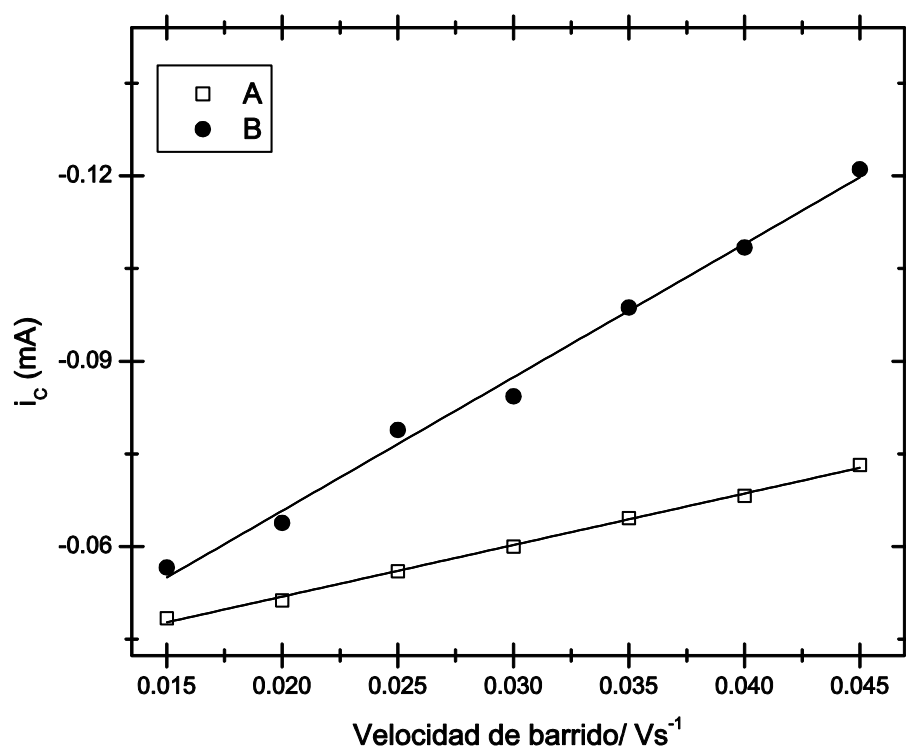


Figura 5.- Corriente catódica a diferentes velocidades de barrido, realizado en la región de la doble capa entre 0.25 y 0.5 V (ENH). A) PdAg/C sintetizado por ultrasonido, B) PdAg/C sintetizado por NaBH₄.

Los resultados anteriores muestran que hay una mejora significativa en la actividad catalítica de las nanopartículas obtenidas por ultrasonido respecto a las obtenidas con NaBH₄ sin embargo esto es solamente un análisis cualitativo. Para tener resultados cuantitativos fue imprescindible la obtención de los parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Tafel. Para el cálculo de los parámetros de Tafel se requirieron las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del electrodo (EDR), dentro de una solución de H₂SO₄ 0.5M saturada con oxígeno a 25 °C. Los barridos se realizaron a sobrepotenciales negativos dentro del intervalo de 0.4 a 0.9 volt tomando como referencia el electrodo normal de hidrogeno (ENH). Se gráfica el inverso de la densidad de corriente (i^{-1}) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo ($\omega^{-1/2}$) la cual genera la muy conocida gráfica de Koutecky-Levich (K-L). La linealidad y paralelismo de estas graficas indicó cinéticas de primer orden respecto al oxígeno molecular.^{17,18}

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2)$$

En la superficie de la película del electrodo la densidad de corriente global, i , esta relacionada con la densidad de corriente cinética, i_k , la densidad de corriente limitada por difusión, i_d , y a la corriente

limitada por difusión en la película, i_f , como se muestra en la ecuación 1. El efecto de la difusión en la película solamente es significativo en el caso que la película de nafion fuera muy gruesa.¹⁹ En el catalizador preparado la película de nafion es muy delgada ya que se utilizan solo algunos microlitros de una solución preparada con una solución diluida al 5% nafion monómero. De esta manera se espera que la difusión en la película sea despreciable.^{18,20} Por lo que la corriente global puede ponerse solamente en función de la corriente cinética y de la corriente difusional.

Es importante notar que la corriente cinética es proporcional a la actividad intrínseca del catalizador. La constante B es $0.2nFCD^{2/3}v^{-1/6}$, donde 0.2 es una constante usada cuando ω es expresada en revoluciones por minuto, donde C es la concentración de oxígeno en el seno del electrolito ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D es el coeficiente de difusión del oxígeno en la solución de ácido sulfúrico ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y v es la viscosidad cinemática ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).²¹ La pendiente de la gráfica K-L nos permite determinar el número de electrones involucrados en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). El valor experimental obtenido es de $11.5 \times 10^{-2} \text{ mArpm}^{1/2}$ mientras que el teórico es de $10.8 \times 10^{-2} \text{ mArpm}^{1/2}$, calculado para un proceso de 4 electrones lo que indica que las nanopartículas de catalizador de PdAg siguen un proceso de 4 electrones al igual que las partículas individuales de Pd y Ag, en las que la formación de agua es mas favorecida que la producción de H_2O_2 .

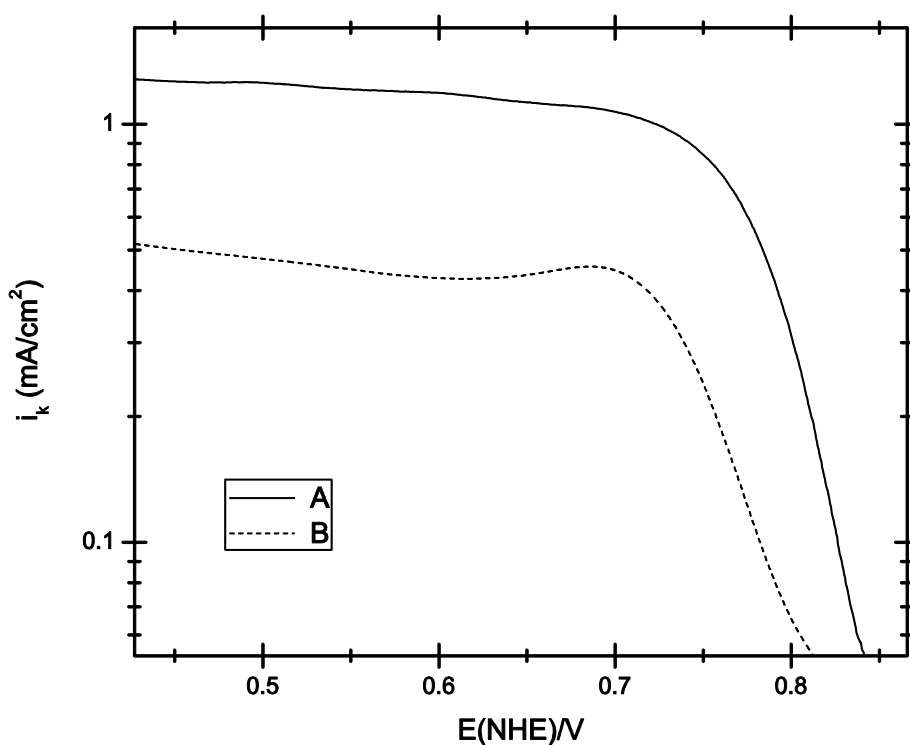
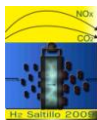


Figura 6.- Corriente cinética promedio contra potencial, A) PdAg/C sintetizado por ultrasonido, B) PdAg/C sintetizado por NaBH_4 .



Los parámetros de Tafel se obtienen a partir de los datos de la grafica de la figura 6. La pendiente de Tafel a baja densidad de corriente tiene un valor de 114 mV/dec y 106 mV/dec ($-2RT/F$), para el catalizador sintetizado por ultrasonido y por NaBH_4 respectivamente lo que indica que la transferencia del primer electrón es la etapa limitante de la velocidad de reacción. La densidad de corriente de intercambio, i_0 , fue de $2,28 \times 10^{-5} \text{ mAcm}^{-2}$ y $6,24 \times 10^{-6} \text{ mAcm}^{-2}$ para el PdAg sintetizado con ultrasonido y NaBH_4 respectivamente. Este último resultado indica que las superficies de las partículas sintetizadas por ultrasonido son más activas que aquellas sintetizadas con NaBH_4 por el método descrito en la sección experimental

4.- Conclusiones

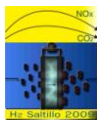
Se realizó un estudio sobre el comportamiento de las nanopartículas de PdAg obtenidas con ultrasonido de alta intensidad y se comparó con aquellas obtenidas con un método convencional como lo es la reducción con NaBH_4 . Este estudio mostró que el electrocatalizador sintetizado por ultrasonido presentó mejores características como fue una mayor capacitancia y una mejor actividad para la reacción de reducción de oxígeno. Esto posiblemente sea consecuencia de una mejor dispersión de las nanopartículas, sobre el soporte de carbón, originada por la radiación ultrasónica y las ondas de choque producidas por el fenómeno de la cavitación acústica, pero también puede ser debido a la ausencia de impurezas de boro.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al IIM de la UNAM por la disposición presentada para la obtención de las micrografías TEM, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo mediante el proyecto numero 83247.

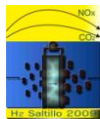
6.- Referencias

- ¹ X. Weilin, L. Tianhong, L. Changpeng, X. Wei, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 14325-14330.
- ² J. K. Norskov, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17886-17892.
- ³ K. Yatsimirskii, *Plenum Publishing corporation*, (1992), 500-503.
- ⁴ G. Dmitry Shchukin, Hemuth Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3496-3506.
- ⁵ S. Kenneth Suslick, J. David Flannigan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59 (2008) 659-83.
- ⁶ S. Kenneth Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13890-13891
- ⁷ KS Suslick, C. Seok-Burm, A.A. Cichowlas, M.W. Gristaff, *nature*, 353 (1992) 414-416.
- ⁸ D.G. Shchukin, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3496-3506.
- ⁹ G.B. Sergeev in *Nanochemistry, Elsevier, Ch.2. New York* (2006).
- ¹⁰ R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. PowerSources*, 153 (2006) 11-17.
- ¹¹ Montero-Ocampo, J. Chavez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 8 (2005) 15-23.
- ¹² K. Rao Krishna, C. Rao. Nagabushana Rao, *Can. J. Phys.*, 42 (1964) 1336.
- ¹³ A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, 56 (1939) 978-982
- ¹⁴ <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>
- ¹⁵ O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 105-109.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ¹⁶ J.L. Fernandez, J.M. White, Y. Sun, W. Tang, G. Henkelman, A.J. Bard, *Langmuir*, 22 (2006) 10426–10431.
- ¹⁷ A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (2001), 340–344.
- ¹⁸ K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, R. Dante, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 157 (2006) 114–120.
- ¹⁹ Schmidt, T. J.; Paulus, U. A.; Gasteiger, H. A.; Alonso-Vante, N. Behm, R. J., *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2620
- ²⁰ V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 11011–11023.
- ²¹ C. Couteanceau, P. Crouigneau, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 389–397.



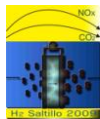
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PdAg COMO CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ÁCIDO.

D. C. Martínez-Casillas, G. Vázquez-Huerta, O. Solorza-Feria

Depto. 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

En este trabajo se presentan la síntesis del compuesto binario PdAg y su caracterización electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido. El catalizador se obtuvo a partir de la reducción de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y AgNO_3 con NaBH_4 en THF. El compuesto sintetizado se caracterizó físicamente por microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) de polvos. Se realizaron estudios electroquímicos para determinar la actividad catalítica y las propiedades intrínsecas del material de PdAg para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido, utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica (VC), electrodo disco rotatorio (EDR) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), en una solución de H_2SO_4 0.5 M a 25°C . Las respuestas electroquímicas corriente-potencial fueron comparadas con las del paladio y platino. Los resultados cinéticos mostraron un incremento en el desempeño del electrocatalizador bimetalico conteniendo Ag en comparación con el Pd puro, pero menor al obtenido con Pt nanométrico. Las pendientes de Tafel que se obtuvieron son cercanas a los 120 mV dec^{-1} semejante a lo reportado para Pt y Pd y para otros electrocatalizadores base Ru.



1.- Introducción

La demanda energética se incrementa cada día y actualmente es cubierta en su mayoría gracias a los combustibles fósiles que producen alta cantidad de contaminantes. Actualmente los problemas ambientales y la escasez del petróleo nos demandan la búsqueda de fuentes alternas de energía que presenten poca o nula emisión de contaminantes. Una opción viable son las pilas de combustible que emplean hidrógeno, puesto que estos dispositivos son capaces de producir energía eléctrica eficientemente y solo emiten agua y calor al ambiente. En una pila de combustible se llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), de las cuales la RRO es la reacción determinante. Los electrocatalizadores son uno de los componentes más costosos, ya que el más empleado para la RRO es el platino¹. El alto precio del platino debido a su relativamente poca disponibilidad en el planeta nos indica el rumbo a seguir, es decir buscar nuevos catalizadores sin dicho metal o con el menor contenido posible.

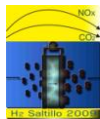
El paladio metálico presenta actividad catalítica para la RRO en medio ácido que procede preferencialmente por la vía de 4 electrones, no obstante dicha actividad es pobre en relación a las del platino y rutenio en el mismo medio^{2,3}. También se ha observado que la combinación del paladio con otros metales mejora su desempeño como catalizador en comparación a la del metal puro^{4,5,6}.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar un catalizador de PdAg y estudiar su actividad catalítica para la RRO en medio ácido. El material se sintetizó mediante reducción de sales con NaBH₄ en THF. El catalizador obtenido fue caracterizado físicamente por difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET). Se aplicaron las técnicas de voltamperometría cíclica (VC), electrodo disco rotatorio (EDR) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) para obtener los parámetros cinéticos para la RRO y las propiedades intrínsecas del PdAg en medio ácido.

2.- Parte experimental

2.1.- Síntesis del electrocatalizador por reducción con NaBH₄.

El compuesto se produjo mediante la reducción de Pd(NO₃)₂·2H₂O y AgNO₃ en THF con NaBH₄ según lo reportado en la literatura^{3,7,8,9}. Una solución con las sales y el THF fue preparada y agitada vigorosamente hasta la solvatación de estas, posteriormente se adicionó carbón Vulcan XC-72 y enseguida se agregó NaBH₄



para reducirla. El catalizador obtenido fue lavado y filtrado para eliminar el exceso de NaNO_3 formado y después se deja secar a temperatura ambiente.

2.2.- Caracterización Física.

La difracción de rayos X de polvos (DRX) fue empleada para determinar la fase presente en los materiales sintetizados. Para la realización de las mediciones se empleó un difractómetro Bruker (D8 Advance) con radiación de Cu ($K\alpha = 1.789007 \text{ nm}$), en un intervalo de medición de 30° a 90° con un paso de 0.02° y 15 segundos de tiempo de conteo. Los espectros obtenidos fueron analizados con el software Topas Academic para determinar el tamaño promedio de las partículas.

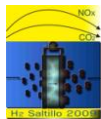
La imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1200 EX, operado a 120 kV y 70 μA , con una longitud de cámara de 100 mm. La MET se utilizó para determinar la forma, tamaño y distribución de las partículas sintetizadas.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se empleó principalmente con el fin determinar la forma, tamaño, distribución y topografía de las partículas de PdAg sintetizadas por reducción química. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido FEI (Sirlion XL30) de cañón de campo operado a 5kV.

2.3.- Caracterización Electroquímica

La actividad catalítica de cada compuesto fue evaluada en H_2SO_4 0.5 M en una celda electroquímica de doble compartimento con 3 electrodos. El electrodo de trabajo de carbón vítreo con una película depositada de una tinta catalítica, el contraelectrodo de platino y el electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (0.68 V vs ENH) se mantuvieron en el mismo compartimento. Todos los potenciales están referidos al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Los electrodos de trabajo se prepararon de acuerdo al método reportado previamente^{9, 10}.

Para preparar la tinta catalítica de PdAg sintetizado por reducción química, se mezclaron 40 μl de etanol grado espectroscópico, 5 μl de Nafion® (5 wt. %, Du Pont 1000EW) y 1 mg de una mezcla de electrocatalizador y carbón Vulcan XC-72 al 10% en peso de PdAg. Posteriormente se depositaron 4 μl de tinta en un electrodo con diámetro de 3 mm, la cantidad estimada de catalizador es de 0.12 mg cm^{-2} .



Antes de iniciar las voltamperometrías cíclicas se burbujeo N_2 durante 30 minutos para desoxigenar la solución, después con el fin de eliminar impurezas y activar el electrodo se realizaron 30 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de 100 mV s^{-1} . Posteriormente se saturó el electrolito con oxígeno y se realizaron las voltamperometrías lineales con EDR, con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y a diferentes velocidades de rotación entre 100 y 900 rpm.

Para los experimentos de impedancia el electrodo se activo de la misma manera pero en atmósfera de O_2 . Los espectros de impedancia de la interface (PdAg/C)/ H_2SO_4 0.5 M fueron obtenidos inmediatamente después de la aplicación de un paso de potencial (E) de 180 segundos. Los espectros fueron obtenidos al mismo valor de potencial, durante todo el experimento el electrodo de trabajo estuvo rotando a 1000 rpm. La aplicación de potencial y la rotación del electrodo se realizaron con la finalidad de lograr un estado pseudo-estacionario. Las mediciones de impedancia fueron desarrolladas a diferentes valores de E (es decir, 0.65 V, 0.60 V, 0.53 V, 0.46 V, 0.43 V, 0.38 V, 0.30 V y 0.21 V vs ENH), con una perturbación en la señal de 10 mV.

3.- Resultados y Discusión

3.1.- Caracterización Física

El espectro de difracción de PdAg obtenido se muestra en la Figura 1 y se compara a manera de referencia con el paladio. El patrón seguido por el compuesto indica que la fase cristalina del paladio hexagonal (fcc) está presente en forma mayoritaria (JCPDC card 00-046-1043). La adición de plata condujo a una disminución en el tamaño de partícula estimado en el ancho de los picos y de lo reportado en compuestos de Pd conteniendo níquel⁹, al calcular el tamaño de partícula con el software Topas Academic para el material obtenido da un resultado de 9 nm. Se puede apreciar un desplazamiento a la izquierda de los picos del PdAg respecto a los picos del paladio solo indicando que se formó la aleación. También se observa una disminución en el porcentaje de cristalinidad, que al ser evaluada con el software Eva se obtiene un valor de 35 %. Estudios previos¹¹ indican que la disminución en el porcentaje de cristalinidad de un electrocatalizador está relacionada con el aumento en la actividad catalítica hacia la RRO.

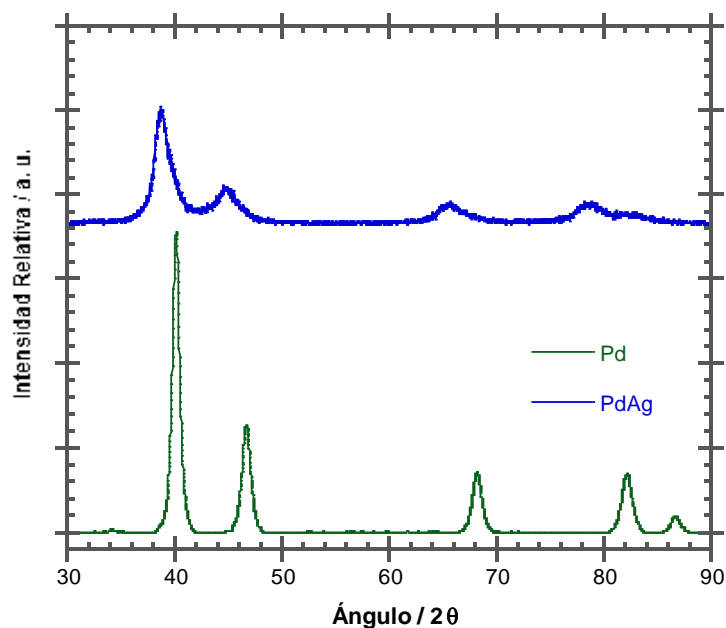


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de polvos.

En la Figura 2 a se presenta la imagen MET y en la Figura 2 b se muestra el patrón de difracción obtenido por MET. Podemos observar que el PdAg forma agregados de entre 50 y 100 nm de tamaño, constituidos por partículas de ~10 nm confirmando lo calculado a partir de DRX. Se trata de un material policristalino según el patrón en forma de anillos obtenido.

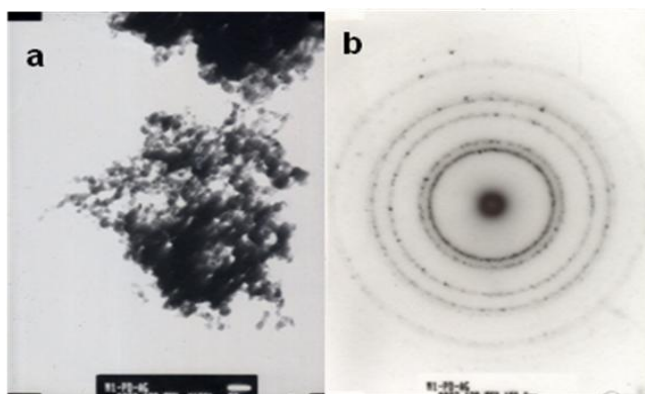


Figura 2. a) Micrografía Electrónica de Transmisión, c) Patrón de Difracción.

La micrografía obtenida para el PdAg se muestra en la Figura 3. Se puede observar que este catalizador presenta una morfología irregular con tamaños de agregados de entre 50 y 150 nm aproximadamente. Las observaciones obtenidas por MEB son consistentes con los resultados obtenidos de MET.

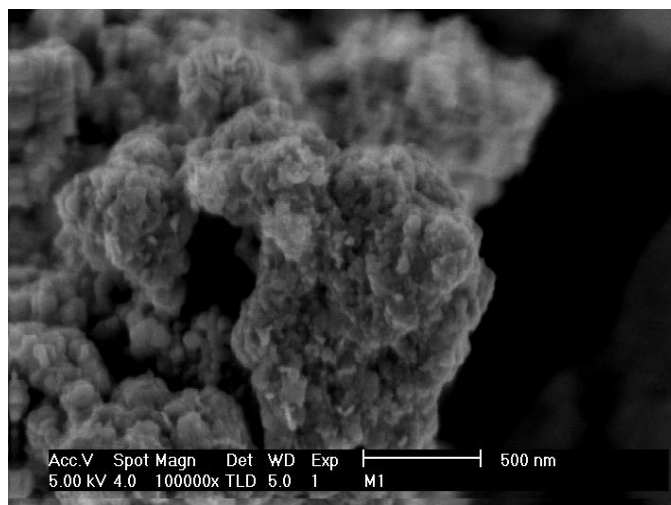


Figura 3. Imagen MEB de PdAg.

3.2.- Caracterización Electroquímica

En la Figura 4 se presentan los voltamperogramas cíclicos del catalizador y del paladio, se puede apreciar un evidente aumento de un orden de magnitud en la densidad de corriente respecto al Pd. También se observa un ligero desplazamiento hacia potenciales negativos del pico la reacción de reducción del PdAg respecto al pico del paladio sólo.

Las corrientes cinéticas obtenidas de PdAg versus potencial se comparan con las respuestas que presentan Pd sintetizado por el mismo método y Pt comercial nanoparticulado en la Figura 5. Se observa que la incorporación de la plata incrementa la actividad catalítica del paladio hacia la RRO. Insertada en la Figura 5 se muestran las curvas de polarización obtenidas a diferentes velocidades de rotación donde se aprecia un potencial de circuito abierto de 0.85 V y que no existe una zona bien definida donde sólo predomine el control por el transporte de masa.

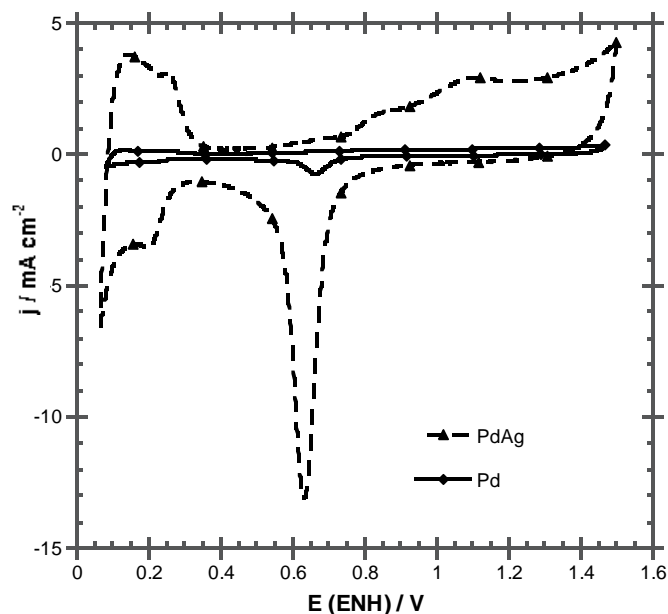


Figura 4. Voltamperogramas de Pd y PdAg en H_2SO_4 0.5 M a 100 mV s^{-1} , en atmósfera de N_2 .

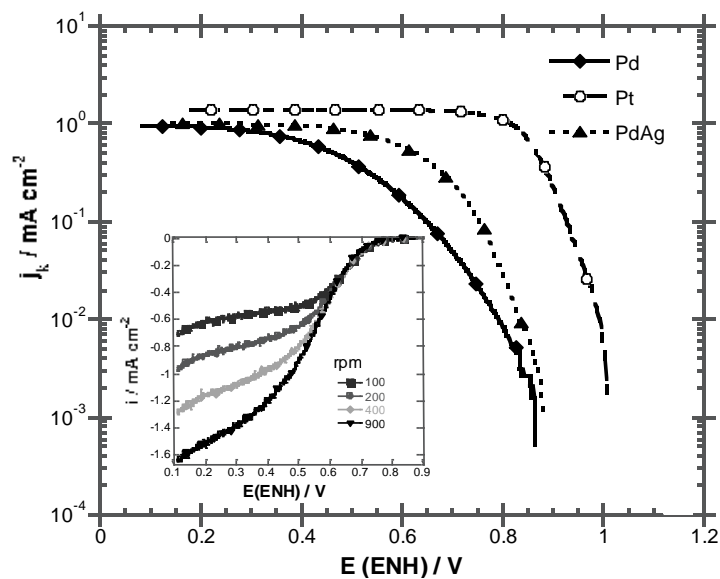


Figura 5. Gráfica de Tafel para la RRO a 25°C . Insertado se muestra las curvas de polarización para el PdAg en estado estacionario e H_2SO_4 0.5M.

En la Tabla I se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de la corrección por transporte de masa de las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación. Puede observarse que el catalizador presenta una pendiente de Tafel, $-b$ cercana a los 0.120 V dec^{-1} lo que indica que la etapa determinante de la reacción cinética es la transferencia del primer electrón hacia el oxígeno adsorbido¹². Comportamiento semejante al reportado para Pd y Pt. Respecto a la densidad de corriente se obtiene un valor de $1.317 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$, valor en el orden de lo reportado para algunos catalizadores nanométricos conteniendo Ru o Pd^{9,13}.

Tabla I. Parámetros cinéticos obtenidos a 25°C para la RRO en medio ácido.

	Pt	Pd	PdAg
$-b / \text{V dec}^{-1}$	0.121	0.126	0.122
$j_0 / \text{mA cm}^{-2}$	5.055×10^{-4}	3.003×10^{-6}	1.317×10^{-6}
α	0.49	0.47	0.48

En la Figura 6 se presentan los espectros de impedancia del electrocatalizador de PdAg obtenidos experimentalmente y los simulados. Los diagramas de impedancia presentan dos comportamientos dependiendo del potencial, i) Los espectros adquiridos a $E > 0.48 \text{ V}$ muestran un bucle (figura 6a) asociado a un solo proceso; en la figura 6a se observa que las componentes real e imaginaria de los diagramas de Nyquist disminuyen conforme el potencial se vuelve más negativo. De manera similar en los diagramas de fase para $E > 0.48$ se puede observar la forma de una constante de tiempo (figura 6b). En el caso ii) $E \leq 0.48$ los diagramas de Nyquist muestran dos bucles (figura 6c) lo cual puede ser asociado a dos procesos. Los correspondientes diagramas de fases también presentan dos constantes de tiempo (figura 6d), ambas constantes se observan a frecuencias medias. De la literatura, se sabe que en medio ácido el Pd procede preferencialmente por la vía de 4 electrones para la RRO^{2,3} formando H_2O y que en la Ag la reducción se lleva a cabo principalmente vía 2 electrones¹⁴. Del voltamperograma cíclico se observa que el comportamiento del catalizador PdAg es similar al del Pd; por lo cual se puede asociar la primera constante de tiempo a la reducción del O_2 a H_2O . La segunda constante de tiempo puede ser asociada a un segundo proceso, probablemente a la reducción del H_2O_2 formado. Sin embargo, es necesaria más experimentación para confirmar la hipótesis.

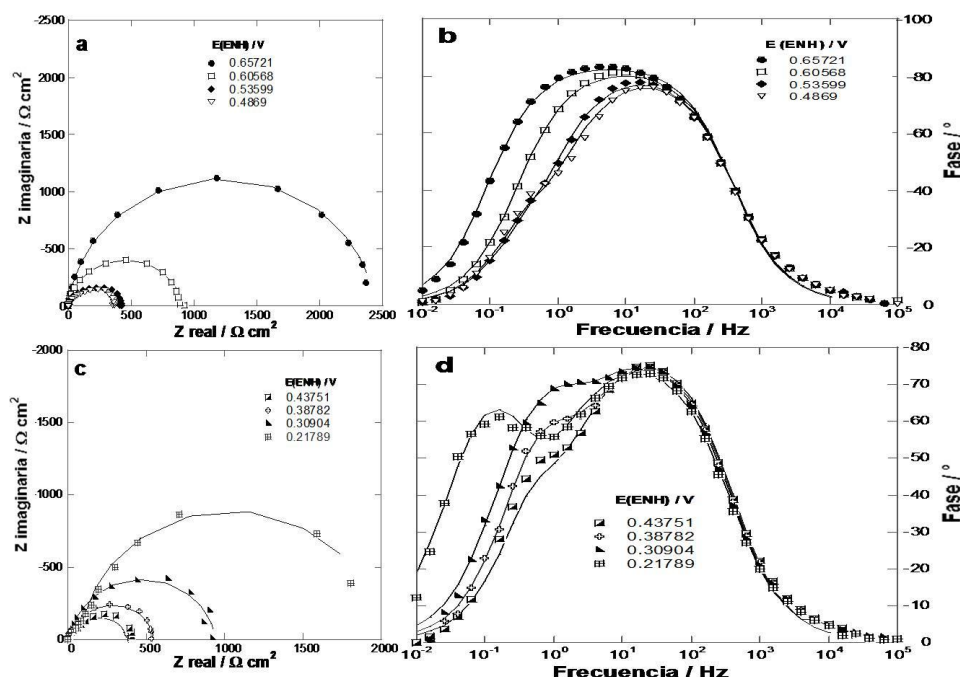


Figura 6. Espectros de Nyquist y Bode del electrocatalizador de PdAg, en H_2SO_4 0.5M saturado de O_2 . Los marcadores son los espectros obtenidos experimentalmente y las líneas continuas representan lo obtenidos de la simulación.

Con el fin de obtener información cuantitativa de los diagramas de impedancia, se emplearon los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 7. En esta figura, la R_{sol} es la resistencia de la solución la cual es aproximadamente constante para ambos comportamientos y tiene un valor de $1\Omega\text{ cm}^{-2}$, C_{dc} se modelo como un elemento de fase constante pero dado que n dio valores muy cercanos a 1 se asocia a la capacitancia de la doble capa en los 2 casos. Las R_{tc} y R_{tc1} en ambos circuitos representa la resistencia de la transferencia de carga asociada al primer proceso de formación de H_2O . La R_{tc2} del circuito ii representa la resistencia de la transferencia de carga asociada a la formación de H_2O_2 . La C está asociada a la capacitancia de la adsorción de intermediarios.

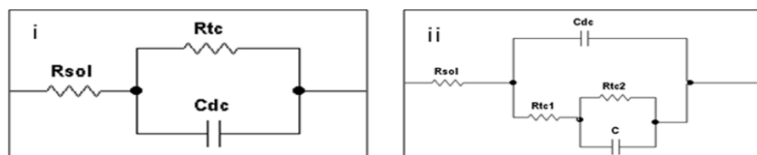


Figura7. Circuito eléctricos utilizados para modelar los espectros de impedancia del PdAg con el software Boukamp para i) $E > 0.48\text{ V}$ y ii) $E \leq 0.48$.

Los valores de R_{tc} y R_{tc1} pueden ser usados para determinar los parámetros cinéticos de la RRO de manera similar a como se hace en las gráficas de Tafel obtenidas de la técnica de EDR. La Figura 8 muestra el comportamiento $\eta = E - E_{CA}$ versus $\text{Log } 1/R_{tc,1}$. (E_{CA} es el potencial de circuito abierto ~ 85 V). La pendiente de Tafel obtenida de esta manera $-b$ es 0.126 V dec^{-1} y el coeficiente de transferencia de carga α es 0.46 ambos valores similares a los obtenidos mediante EDR.

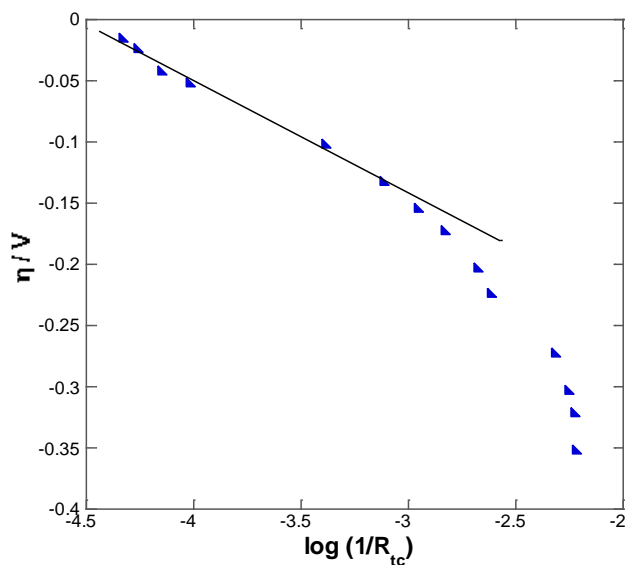
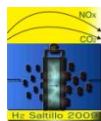


Figura 8. Variación de η vs $\text{Log } 1/R_{tc}$ de PdAg en una solución de H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 .

4.- Conclusiones

Este estudio demuestra que es posible sintetizar compuestos bimetalicos de tamaño nanométrico por el método de reducción de sales. La caracterización física muestra la formación de partículas de 9 nm promedio de un material policristalino.

La evaluación electroquímica indica que el material sintetizado presenta actividad catalítica para la RRO. Se observa que la adición de Ag mejora el desempeño del Pd como catalizador de la RRO. La EIE permite la determinación de los parámetros cinéticos con valores semejantes a los obtenidos por EDR.

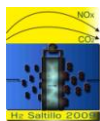


5.- Agradecimientos

Los autores agradecen a Dr. Gerardo Cabañas, Dr. José Chávez, Dr. H. Yee-Madeira y M. C. Juan Antonio Jiménez por la asistencia técnica 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 M. Gustavsson, H. Ekstroem, P. Hanarp, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo, *J. Power Sources* 163 (2007) 671.
 - ² L. D. Burke, J. K. Casey, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1284.
 - ³ J. J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 172 (2007) 229.
 - ⁴ J. L. Fernández, D. A. Walsh, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 357.
 - ⁵ K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K.-I. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A20.
 - ⁶ M. Shao, P. Liu, J. Zhang and R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 6772.
 - ⁷ J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, Z.X. Liang, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 5245.
 - ⁸ B. Veisz, L. Tóth, D. Teschener, Z. Paál, N. Gyorffy, U. Wild, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 238 (2005) 56.
 - ⁹ G. Ramos-Sánchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3596.
 - ¹⁰ R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar and O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 153 (2006) 11.
 - ¹¹ R.G. González Huerta, *Síntesis y Estudio Electrocatalítico de Compuestos de Rutenio para su Aplicación en una Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico*, Tesis doctoral, CINVESTAV, México (2005).
 - ¹² E. Yeager, *Electrochimica Acta* 92 (1984) 1527.
 - ¹³ K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* 192 (2009) 165.
 - ¹⁴ B. B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2264.



EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE ELECTROCATALIZADORES TIPO PtPd/MWCNT COMO ELECTRODOS PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL OXÍGENO (ORR) TOLERANTES AL ETILENGLICOL.

D. Morales-Acosta¹, L.G. Arriaga¹, L. Alvarez-Contreras², S. Fraire Luna³,
F. J. Rodríguez Varela³

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México
E-mail address: dmorales@cideteq.mx

Phone: (52)-442-211-6069

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México.

³Cinvestav Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Monterrey Km. 13.5, Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

¹Tel (442)2116000, Fax (442)2116001, dmorales@cideteq.mx

RESUMEN

Electrocatalizadores Pt-Pd/MWCNTs (relación atómica Pt:Pd 43:57) y Pt/MWCNTs fueron sintetizados y evaluados como cátodos para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) con aplicación de celdas de consumo directo de etilenglicol (Direct Ethylene Glycol Fuel Cells, o DEGFC). Como referencia, un material comercial tipo Pt/C fue también evaluado. Se encontró que Pt-Pd/MWCNTs tiene una alta capacidad de tolerancia al etilenglicol (EG) y una selectividad mayor hacia la ORR comparado con el cátodo basado en Pt-solo. Como resultado, el cambio en potencial de inicio de la ORR, E_{onset} , en Pt-Pd/MWCNTs fue considerablemente menor que el cambio en Pt/MWCNTs o Pt/C. La talla de partícula promedio (de XRD) fue 3.5 nm y 4 nm para Pt/MWCNTs y Pt-Pd/MWCNTs, respectivamente. Un moderado grado de aleación fue determinado para el material. Una aplicación ventajosa para electrocatalizadores tipo Pt-Pd debe ser en DEGFCs.



1.- Introduction

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFCs) han atraído la atención para la generación de energía en dispositivos portátiles principalmente. Hasta ahora metanol ha sido considerado como el mejor combustible en este tipo sistemas. Sin embargo el metanol es toxico, altamente inflamable y presenta la tendencia de a permear a través de la membrana desde el anodo hacia el cátodo disminuyendo así la eficiencia de la celda combustible. Un combustible apropiado seria aquel que pueda ser completamente oxidado hasta CO_2 , con pocos o ningún subproducto, y que pueda ser usado a $T < 100^\circ\text{C}$ y presión atmosférica), costo accesible y comercialmente disponible. El Etilenglicol (EG) posee características favorables con estos requerimientos; poseen un mayor punto de ebullición (198°C), y su manejo es mas seguro comparado con el metanol¹. Pt sin soporte ha sido uno de los catalizadores propuestos para llevar a cabo la RRO en celdas de combustible de etilenglicol directo (DEGFC, por sus siglas en inglés) sin embargo su rendimiento se ve seriamente afectado, disminuyendo así la eficiencia de la celda. Aleaciones de Pt han mostrado excelentes propiedades electrocatalíticas para la RRO y elevada tolerancia al EG^{2,3}. Catalizadores bimetalicos soportados tales como Pt-Co^{2,3}, Pt-Cr^{3,4} y Pt-Fe⁵ han mostrado una mejora en la absorción y reducción de O_2 en presencia de moléculas orgánicas, manteniendo una cinética rápida. $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{30}/\text{C}$ ha mostrado una mejor actividad para la RRO en presencia de metanol comparado con Pt/C ⁶. El desarrollo de electrocatalizadores con alta selectividad selectivos para la RRO y con elevada tolerancia al EG es considerada como una área de investigación. En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación de Pt-Pd/MWCNTs para la RRO en presencia de diferentes concentraciones de etilenglicol. Las curvas de polarización para la RRO obtenidas en ausencia y presencia de EG son mostradas y los resultados fueron comparados con los obtenidos Pt/C y Pt/MWCNT

2.- Experimental

2.1 Síntesis de electrocatalizadores y caracterización fisicoquímica.

Pt-Pd/MWCNTs y Pt/MWCNTs con una relación nominal de 40:60 y 100:0 respectivamente fueron sintetizados por el método de impregnación. Los nanotubos de carbón (MWCNT, por sus siglas en inglés) empleados como material de soporte fueron sintetizados por el método de spray-pirolisis, las condiciones de síntesis ya han sido reportadas anteriormente⁵. El procedimiento de síntesis de los catalizadores se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando NaBH_4 como agente reductor⁷. Una cantidad molar de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, Stream Chemicals 99%) fue disuelta en agua deionizada, el mismo procedimiento fue seguido para el precursor de Pt ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, Stream Chemicals 99%). Ambas soluciones fueron adicionadas al los nanotubos

previamente dispersados en agua deionizada, manteniendo agitación ultrasónica durante dos horas. Posteriormente el NaBH_4 98.5% en solución fue adicionado lentamente (gota a gota), manteniendo las mismas condiciones de agitación por 1 hora. La solución resultante fue filtrada y lavada varias veces con agua deionizada y posteriormente secada en un horno a 60°C . El mismo procedimiento de síntesis fue seguido para Pt/MWCNTs.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante difracción de rayos X (DRX), usando una difractómetro Phillips X-Pert operando a 43 kV y radiación $\text{CuK}\alpha$. El tamaño de cristal fue calculado a partir del pico (220). La morfología de los materiales y la cuantificación de los metales (Pt y Pd) se llevó a cabo en un microscopio de barrido electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM modelo 5800-LV acoplado a un analizador Rayos-X con dispersión de energía (EDX); la distribución y tamaño de las partículas en los nanotubos de carbón fue obtenida mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET) modelo CM200 operado a 200 kV (MET).

2.2 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores

La evaluación electroquímica de los electrocatalizadores se llevó a cabo mediante voltamperometría lineal (VL) en un bipotenciostato (AFCBP1, Pine Inst.) empleando una celda electroquímica de tres electrodos; carbón vítreo como electrodo de trabajo (área geométrica = 0.196 cm^2), como electrodo de referencia Ag/AgCl y como contraelectrodo malla de platino. Los materiales electrocatalíticos fueron evaluados mediante VL para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en H_2SO_4 0.5M- O_2 saturado en presencia de diferentes concentraciones de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$): 0.125, 0.25, 0.5 y 1 a 5 mV/s. Todas las mediciones se llevaron a cabo a 25°C . El procedimiento empleado para la preparación de los electrodos de trabajo ya ha sido descrito anteriormente⁸. $\text{Pt}_{40}\text{Pd}_{60}$ /MWCNTs fue ultrasonicamente mezclado hasta obtener una tinta con una densidad 5 mg catal/mL, posteriormente una alícuota de 10 μL fue depositada sobre el electrodo de carbón vítreo.

3.- Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las imágenes de MEB y MET de $\text{Pt}_{40}\text{Pd}_{60}$ /MWCNTs, es posible apreciar algunos puntos brillantes (a), que de acuerdo al análisis de EDX comprueba la presencia de Pt y Pd con una composición química promedio de Pt:Pd 43:57. El porcentaje correspondiente a la carga de catalizador fue estimado en 14%. De la imagen 1 (b) obtenida por MET se puede observar la distribución homogénea de las partículas de Pt-Pd a lo largo del NTC con un tamaño de partícula promedio de 5.5 nm obtenido a partir del histograma de distribución de tamaño (no mostrado).

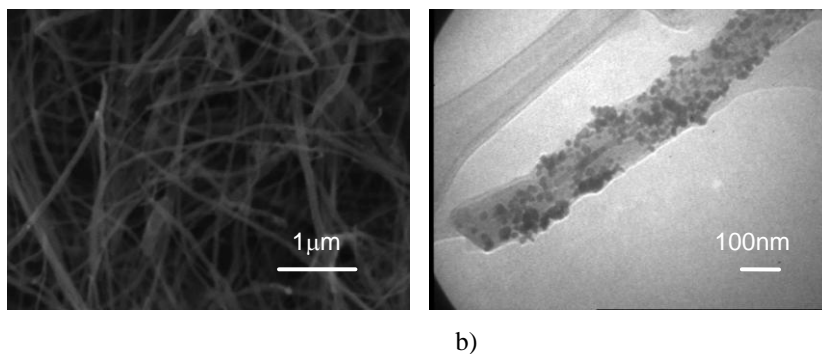


Figura 2. Imágenes de $Pt_{40}Pd_{60}/MWCNTs$ a) MEB y b) MET⁷.

Los patrones de difracción de Rayos X obtenidos a partir de los materiales sintetizados Pt/MWCNTs y Pt-Pd/MWCNTs son mostrados en la figura 2.

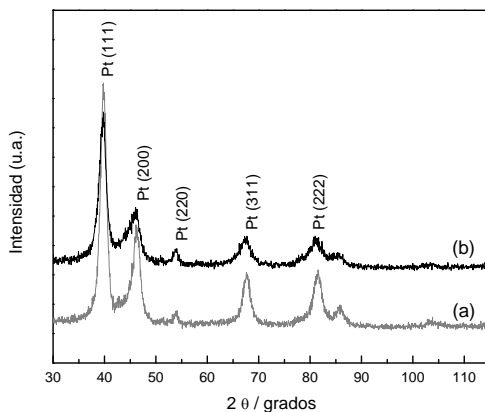


Figura 2. Patrones de difracción de Rayos X de $Pt/MWCNTs$ y $Pt-Pd/MWCNTs$.

Los difractogramas muestran una estructura cristalina FCC característica para Pt, en ambos patrones se observan picos correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de platino metálico. En el caso de Pt-Pd se observa un ligero desplazamiento a mayores ángulos de Bragg, debido a la incorporación de Pt en la red cristalográfica de Pt indicando un moderado grado de aleación entre ambos metales, esto es corroborado por los valores del parámetro de red obtenidos (0.392 y 0.395 nm para Pt/MWCNT y Pt-

Pd/MWCNT, respectivamente. A partir de la ecuación de Scherrer y fue posible determinar el tamaño promedio de cristal del pico (220), 3.5 y 4 nm para Pt/MWCNT y Pt-Pd/MWCNT, respectivamente. La figura 3 (a) muestra la respuesta electroquímica obtenida por voltamperometría lineal para Pt/MWCNTs en presencia de diferentes concentraciones de etilenglicol (0.125, 0.25, 0.5 y 1M) y ausencia de este a 1600 rpm. En ausencia de EG el comportamiento es muy similar que para Pt/C comercial (figura 3b), además de esto se observa un desplazamiento hacia valores de potencial mas negativos, aproximadamente 110 mV. En presencia de etilenglicol (a 1600 rpm), las densidades de corrimiento obtenidas para Pt-Pd-MWCNTs son menores comparadas con Pt/C comercial. En presencia de la concentración mas elevada de etilenglicol 0.125 M es desplazamiento del potencial para Pt-Pd/MWCNTs es de aproximadamente 470 mV, comparado con Pt/C (617 mV).

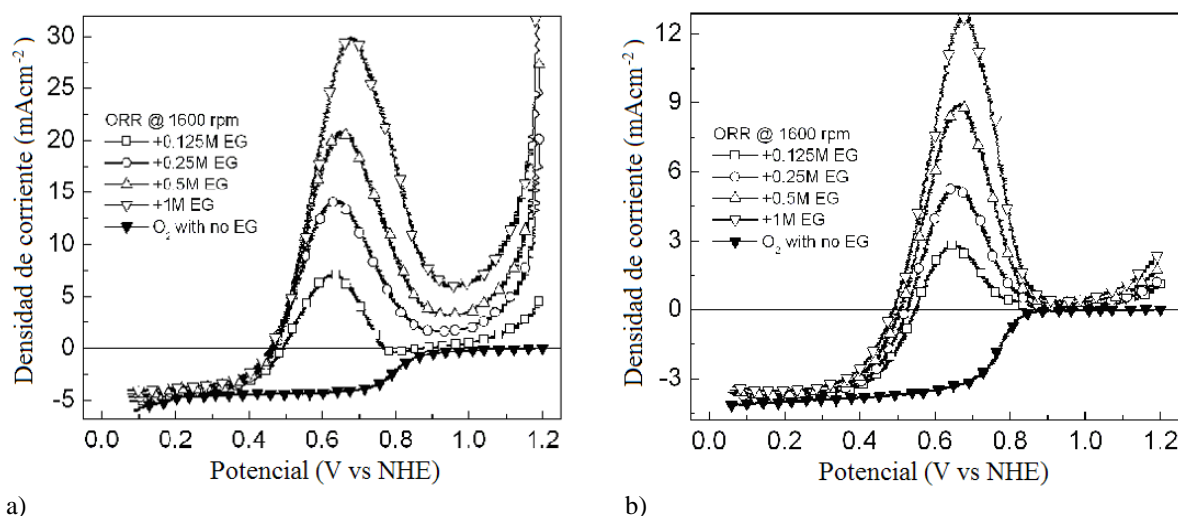


Figura 3. Voltamperometría lineal para Pt/C (a) y Pt/MWCNTs (b) en la RRO a diferentes concentraciones de EG (0.125, 0.25, 0.5 y 1M) y en ausencia de este a 1600 rpm⁷

En la figura 4 se muestran las voltamperometrias lineales obtenidas para Pt-Pd/MWCTs evaluado bajo las mismas condiciones que Pt/MWCNTs. En ausencia de EG el comportamiento para la RRO es muy similar, cuando la concentración (EG) es incrementada a 0.125 M no se observan corrientes asociadas a la oxidación de EG como las obtenidas para Pt/C. A esta misma de concentración (0.125 M) la RRO es observada aproximadamente a 219 mV, es decir 54 mV menos que lo observado para Pt/C (273 mV). Los valores de densidad corriente obtenidos para este electrocatalizador son similares a los obtenidos para Pt/MWCNTs. Las

densidades de corriente obtenidas para este catalizador son menores comparadas con Pt/C (fig. 3b), sin embargo el rendimiento de este en presencia de EG es mucho mayor.

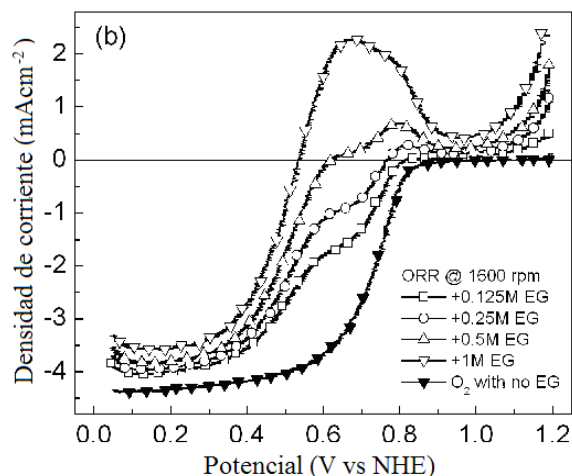
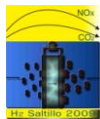


Figura 4. Voltamperometria lineal para PtPd/MWCNTs en la RRO a diferentes concentraciones de EG (0.125, 0.25, 0.5 y 1M) y en ausencia de este a 1600 rpm⁷.

La tolerancia observada para Pt-Pd en presencia de altas concentraciones de EG puede ser relaciones al grado de aleación entre Pt y Pd, y por tanto una menor adsorción sobre los sitios de Pt solo. Esto puede ser soportado desde el punto de vista que Pd es inactivo para la oxidación de EG, de acuerdo a reportes previos⁹. Por otro lado la estabilidad de los MWCNTs fue evidenciada por los bajos valores de corriente de oxidación obtenidos para Pt/MWCNTs y Pt-Pd/MWCNTs a valores de potencial mayores de 1.1 V comparados con los obtenidos para Pt/C, asociados a la oxidación del soporte empleado.

4.- Conclusiones

La actividad catalítica de Pt₄₀Pd₆₀/ MWCNTs fue evaluada a diferentes concentraciones de EG, demostrando una alta selectividad y tolerancia al etilenglicol. En presencia de 0.25 M de EG no se observan valores de corriente asociados a la oxidación de EG comparado con Pt solo. Aun cundo a mayores concentraciones existen una contribución asociada a la oxidación de EG, estos valores fueron menores comparados con Pt/MWCNTs y Pt/C. La estabilidad de los MWCNTs empleados como soporte fue evidenciado por los bajos valores de corriente obtenidos a valores de potencial por encima de 1.1V, indicando su baja velocidad de oxidación comparado con los observados para Pt/C. Las propiedades observadas en Pt₄₀Pd₆₀/ MWCNTs en la



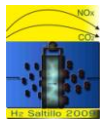
RRO así como la estabilidad del soporte hacen de este un candidato para ser usado como cátodo en celdas de combustible de etilenglicol directo.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto GRANT61067.

6.- Referencias

1. E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, A. Melman, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (4) (2001) 38-41.
2. E. Peled, V. Livshits, T. Duvdevani, *J. Power Sources* 106 (2002) 245.
3. T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 164 (2007) 111.
4. F. J. Rodríguez Varela, O. Savadogo, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 4 (2009) 17.
5. H. Yang, N. Alonso-Vante, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1938.
6. V. Baglio A. Di Blasi, C. D'Urso, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L. A. Godinez, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B829.
7. J. Yang, J. Y. Lee, Q. Zhang, W. Zhou, Z. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B776.
8. D. Morales-Acosta, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, S. Fraire Luna, J. Rodríguez Varela, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1414-1417.
9. F.J. Rodríguez Varela, O. Savadogo, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B618.
10. F.J. Rodríguez Varela, S. Fraire Luna, R. Dabek Klapco, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 12 (2009) 003.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES RuM (M=Se,Mo,W,Sn) APLICADOS EN LA RRO PARA UNA PILA DE COMBUSTIBLE PEMFC

A. Ezeta-Mejía¹, E.M.Arce Estrada¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Metalurgia y Materiales. UPALM Ed.7, 07830.

México, D. F., México

Tel 57296000 Ext. 54212 araceli-ezeta@hotmail.com, earce@ipn.mx

RESUMEN

Las pilas de combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC) han recibido gran interés recientemente por diversos factores tales como su bajo peso y volumen, operan a baja temperatura y ofrecen una alta combinación entre densidad de potencia y alta eficiencia en la conversión de energía, lo que las hace adecuadas para aplicaciones portátiles. Sin embargo, la reacción de reducción de oxígeno, RRO, que se lleva a cabo en el cátodo de la pila, juega un papel determinante debido a que es la reacción limitante del proceso, por lo que se requiere el empleo de electrocatalizadores más eficientes. El electrocatalizador óptimo para esta reacción es el Pt, pero debido a su costo elevado se han tenido que buscar electrocatalizadores alternativos que conjuguen una alta actividad, estabilidad y bajo costo. Muchas investigaciones han mostrado que los catalizadores binarios base Pt tales como Pt-M (M= Co, Fe, etc.) presentan una buena actividad electrocatalítica para la RRO; otros estudios demuestran que los catalizadores base Ru (RuSe, RuSe,Mo, RuSeRh) también poseen una adecuada actividad para esta reacción. En este estudio, se reporta la síntesis por aleado mecánico a diferentes tiempos de molienda (0, 20 y 40 h) de electrocatalizadores nanoparticulados de tipo RuPt_xM (x=0, 0.6% y M=Se,Mo,W,Sn). Los materiales sintetizados por aleado mecánico se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X, obteniéndose partículas aglomeradas y dispersas entre 1 y 30 μ m. La caracterización electrocatalítica se llevó a cabo mediante las técnicas de VC y EDR en una solución de H₂SO₄ 0.5 M a temperatura ambiente. Los sistemas presentan un orden de reacción de 1, respecto a la RRO y una transferencia global multielectrónica de 4e⁻ para la formación de agua. Se realizó una comparación de la actividad electrocatalítica en presencia y ausencia de Pt, mostrando que el Pt incrementa la actividad catalítica de los materiales en al menos un orden de magnitud.

Palabras clave: PEMFC, Aleado mecánico, Cátodo, RRO



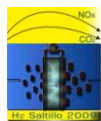
1. Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es un proceso electroquímico que ha recibido gran atención debido a su importancia electroquímica, tanto desde el punto de vista fundamental como tecnológico¹⁻³. Para el desarrollo de las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), como fuentes de poder de vehículos libre de emisiones o en aplicaciones portátiles, uno de los mayores retos es el de reducir el sobrepotencial de la RRO en el cátodo, que conduce a pérdidas significativas de su eficiencia. Durante los últimos años, las investigaciones se han enfocado al desarrollo de varios tipos de catalizadores como los calcogénuros de diferentes metales de transición^{4,5} y catalizadores de rutenio y sus aleaciones los cuales presentan buena actividad hacia la RRO, facilitando la transferencia de electrones de las partículas del catalizador al oxígeno, alterándose las propiedades electrónicas de la superficie del catalizador^{6,7}. Otro factor importante en las investigaciones, es el tamaño de las partículas del catalizador, demostrándose que los materiales de tamaño nanométrico ofrecen un alto desempeño debido a la mayor área activa que presentan, sin embargo, la actividad electrocatalítica de los materiales no solo depende del tamaño de la partícula, sino también de la naturaleza del soporte y del método de preparación; uno de los métodos de preparación de este tipo de electrocatalizadores, es el aleado mecánico, que permite obtener electrocatalizadores de tamaño nanométrico y con buenos resultados para los procesos de reducción de oxígeno, además de obtenerse grandes cantidades de material con alto rendimiento y bajos costos de producción, generación de subproductos mínima y flexibilidad operativa⁸. En este campo, la metodología del aleado mecánico ha sido poco explorada, preparándose electrocatalizadores anódicos de Pt-Ru⁹⁻¹⁰ y electrocatalizadores para la RRO de Ru_xFe_y¹¹, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}¹² y CoNi¹³ con buena respuesta electrocatalítica. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es el de sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad electrocatalítica para la RRO de partículas nanopartículas bi y trimetálicas del tipo RuMPt_x, donde M= Se, Mo, Sn, W, y x varía de 0 a 0.6%at. Los electrocatalizadores fueron sintetizados por molienda de alta energía y los polvos nanométricos fueron caracterizados por DRX y MEB. La evaluación electrocatalítica para la RRO se llevó a cabo mediante las técnicas de voltametría cíclica y electrodo disco rotatorio.

2. Condiciones Experimentales

Síntesis y caracterización

Los polvos usados en la preparación del electrocatalizador fueron: Ru<74 µm (-200 mesh) 99.9%, Mo<10 µm 99.99%, Se<149 µm (-100 mesh) 99.99%, W<10 µm 99.99%, Sn<44 µm (-325 mesh) 99.8%, Pt 20% Vulcan E-Tek. Se empleó un molino de bolas de alta energía, Spex 8000, con una carga de polvos de 9 g con una



relación 1:1 y una relación bolas/polvo de 4:1, isopropanol como PCA y en una atmósfera inerte de Ar. El tiempo de molienda fue de 0, 20 y 40 h.

Los sistemas con Pt, fueron los obtenidos a 40 h de molienda con la adición de 1 mg de Pt 20% Vulcan E-Tek, homogeneizándolos por ultrasonido.

Para la caracterización por DRX, se utilizó un difractómetro D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) con un monocromador de cuarzo y una radiación Cu K α con longitud de onda $\lambda = 1.54056$ Å, operando a 35 kV y 30 mA, en un intervalo de 20 a 100° en 2θ con una velocidad de 2° min⁻¹. Para MEB se utilizó un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa EDS.

Evaluación electroquímica

Se emplearon probetas de carbón vítreo de 5 mm de diámetro insertadas en un soporte cilíndrico de teflón. La superficie del carbón vítreo se desbastó con lijas grado 400 y 600. La tinta del electrocatalizador se preparó, mezclando 1 mg de cada material sintetizado con 0.4 mg de carbón Vulcan, 12 μ l de Nafión® y 0.3 ml de etanol. Se depositaron 4 μ l de la suspensión sobre el carbón vítreo. El electrodo preparado se dejó secar durante 24 h, a temperatura ambiente. Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio Pyrex con doble pared. Se empleó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) ($E^0 = 0.2415$ V/ENH) y una barra de platino como electrodo auxiliar. Como electrolito se utilizó una solución H₂SO₄ 0.5 M. Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica fue desoxigenada con nitrógeno de ultra alta pureza. Para la activación del electrodo de trabajo, y posteriormente se saturó con oxígeno de ultra alta pureza para los estudios de RRO. Los estudios se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Todos los potenciales son referidos al ENH. El equipo empleado fue un Potenciostato/Galvanostato, Autolab-30, conectado a una PC para el control y adquisición de datos, mediante el software General Purpose Electrochemical System (GPES) versión 4.7. Se utilizó un Electrodo de Disco Rotatorio, EG&G PAR, modelo 636. La activación de la superficie del electrodo se realizó mediante un barrido cíclico a 50 ciclos, a una velocidad de 40 mVs⁻¹ y a diferentes rangos de potencial iniciando a partir del potencial a circuito abierto. La RRO se evaluó realizando un barrido de potencial en el intervalo de estudio, a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹, en condiciones de estado estacionario y a velocidades de rotación de: 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm, empleando el electrolito saturado con oxígeno.

3. Resultados y Discusión

Resultados de caracterización física

Las figuras 1, 2, 3 y 4 corresponden a los difractogramas de los sistemas Ru-Se, Ru-Mo, Ru-W y Ru-Sn a los diferentes tiempos de molienda. Para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo se presenta la formación de soluciones

sólidas a partir de 20 h de molienda, y para los sistemas Ru-W y Ru-Sn a partir de 20 h se presenta la formación de intermetálicos de Ru_3W_2 , Ru_3W_{17} y de Ru_3Sn_7 respectivamente. En todos los difractogramas se observa un ensanchamiento y disminución en la intensidad de los picos respecto al tiempo de molienda, indicando con esto una disminución del tamaño de la cristalita hasta tamaños nanométricos. La tabla 1, muestra el tamaño de las cristalitas de cada sistema a 40 h de molienda, determinado mediante la ec. de Scherrer.

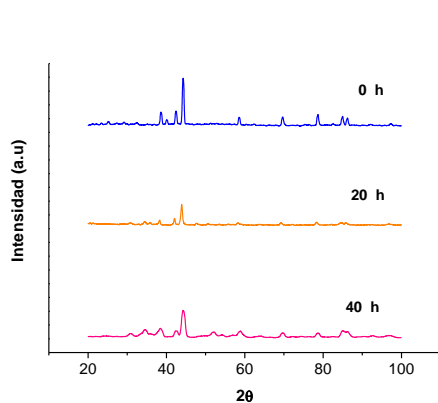


Figura 1. Difractogramas del sistema Ru-Se a diferentes tiempos de molienda

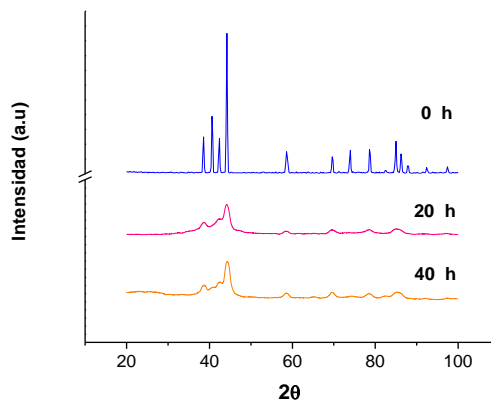


Figura 2. Difractogramas del sistema Ru-Mo a diferentes tiempos de molienda.

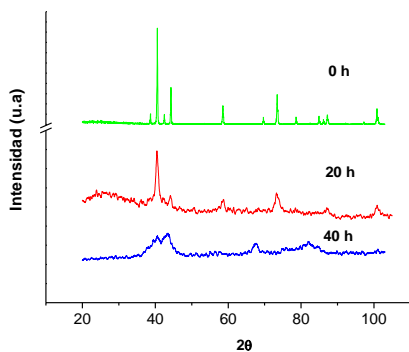


Figura 3. Difractogramas del sistema Ru-W a diferentes tiempos de molienda

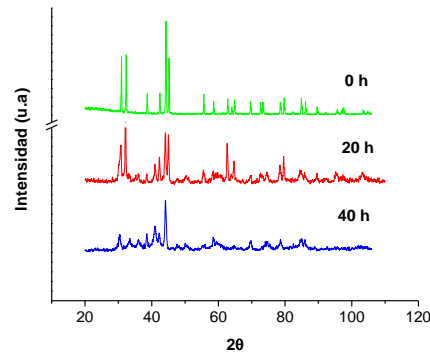


Figura 4. Difractogramas del sistema Ru-Sn a diferentes tiempos de molienda

Tabla 1 Resultados de tamaño de cristalita por Ec. de Scherrer.

SISTEMA	TAMAÑO DE CRISTALITA / nm
Ru-Se	10-24
Ru-Mo	6-16
Ru-W	2-16
Ru-Sn	2-5

En la figura 5 se presentan las micrografía del sistema Ru-Se a 3500X, observándose que presenta partículas aglomeradas con un tamaño entre 10-16 μm y dispersas con morfología granular entre 1 y 3 μm . La micrografía del sistema Ru-Se-Pt a 3500X se presenta en la figura 6, observándose que también presenta aglomerados con un tamaño entre 9-14 μm y partículas dispersas con un tamaño entre 0.5 y 3 μm , manteniéndose las características propias del Pt E-Tek. Los sistemas Ru-Mo y Ru-Mo-Pt, presentan partículas dispersas con una morfología granular entre 0.7 y 3 μm y aglomerados de entre 12 y 30 μm . Los sistemas Ru-W y Ru-W-Pt presentan aglomerados de entre 10 y 25 μm y partículas dispersas con morfología esférica de entre 3 y 10 μm y los sistemas Ru-Sn y Ru-Sn-Pt presentan partículas dispersas con morfología irregular menores a 1 μm y aglomerados de entre 8 y 10 μm .

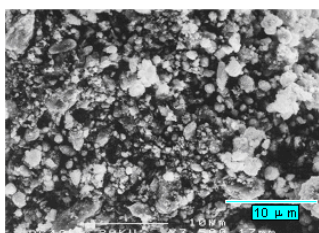


Fig. 5 Micrografía del sistema Ru-Se 40 h a 3500X.

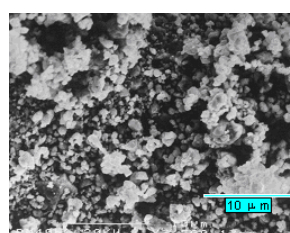


Fig. 6 Micrografía del sistema Ru-Se-Pt a 3500X.

Resultados de evaluación electroquímica

Los resultados presentados en este trabajo, se refieren únicamente a los sistemas obtenidos a 40 h, debido a que son los que presentaron el mejor comportamiento electrocatalítico sobre los de 0 y 20 h de molienda.

La evaluación electroquímica inicia con la activación de los electrodos por medio de voltametría cíclica para todos los sistemas, con el objeto de reestructurar la superficie a escala atómica estabilizando e incrementando las propiedades electrocatalíticas de los materiales, así como para eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie de los electrodos. En la Figura 7, se presenta el voltamperograma cíclico del último ciclo de los sistemas Ru-Se y Ru-Se-Pt, observándose que no existen procesos de óxido-reducción en ambos casos y que existe simetría en la región anódica y catódica del último ciclo lo que representa una corriente no faradaica

correspondiente a la carga y descarga de la doble capa interfacial. Se observa un aumento en la densidad de corriente en el electrodo Ru-Se-Pt respecto al de Ru-Se. El mismo comportamiento lo presentan los demás sistemas estudiados.

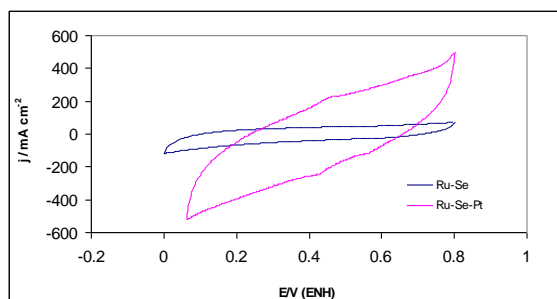


Fig. 7 Voltamperograma cíclico del ciclo 50, de los sistemas Ru-Se y Ru-Se-Pt.

La Figura 8, muestra las curvas de polarización para la RRO a partir del potencial a circuito abierto ($E_i=0$) de cada sistema, a) Ru-Se, b) Ru-Mo, c) Ru-W y d) Ru-Sn y a diferentes velocidades de rotación, observándose que a bajos sobrepotenciales en todos los sistemas, el proceso está controlado por transferencia de carga y es independiente de la velocidad de rotación; para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo sin adición de Pt, existe a altos sobrepotenciales un control por transporte de masa, obteniéndose para Ru-Se corrientes difusionales en el intervalo de 0.35 a 0 V/ENH y el control mixto se observa entre 0.6 y 0.35 V/ENH en tanto que para Ru-Mo, se observan corrientes difusionales en el intervalo de 0.35 a 0 V/ENH y el control mixto entre 0.6 y 0.35 V/ENH. Las zonas cinética y difusional en el sistema Ru-Mo, están mejor definidas, por lo que los fenómenos de transferencia de electrones y transporte de masa se llevan a cabo de manera más eficiente.

Para Ru-W y Ru-Sn, las curvas de polarización no presentan las regiones cinética, mixta y difusional, por lo que no es posible realizar el ajuste por transporte de masa y por tanto calcular los parámetros cinéticos, además las corrientes farádicas involucradas son muy pequeñas, por lo que es posible afirmar que estos sistemas, no poseen buenas propiedades electrocatalíticas.

La Figura 9 muestra las curvas de polarización de los sistemas a) Ru-Se-Pt, b) Ru-Mo-Pt, c) Ru-W-Pt y d) Ru-Sn-Pt a partir también del potencial a circuito abierto, el cual aumenta ligeramente respecto a los sistemas que no contienen Pt, así mismo, se observa un aumento en la densidad de corriente de entre 1 y 3 ordenes de magnitud, debido a que el Pt incrementa los sitios activos de los sistemas. La adición de Pt a los sistemas, permite obtener curvas de polarización con las 3 zonas claramente definidas, observándose:

- Ru-Se-Pt: control cinético: 0.85 a 0.7 V/ENH, control mixto: 0.7 a 0.45 V/ENH y control difusional: 0.45 a -0.1 V/ENH.

- Ru-Mo-Pt: control cinético: 0.73 a 0.53 V/ENH, control mixto: 0.53 a 0.35 V/ENH y control difusional: 0.35 a 0.14 V/ENH.
- Ru-W-Pt: control cinético: 0.65 a 0.44 V/ENH, control mixto: 0.44 a 0.26 V/ENH y control difusional: 0.26 a 0.14 V/ENH.
- Ru-Sn-Pt: control cinético: 0.82 a 0.65 V/ENH, control mixto: 0.65 a 0.46 V/ENH y control difusional: 0.46 a -0.18 V/ENH

También se observa un incremento en el valor de la corriente límite asociado a una mayor difusión del oxígeno molecular hacia la superficie de los electrodos¹², así como a una distribución uniforme del material electrocatalítico¹³.

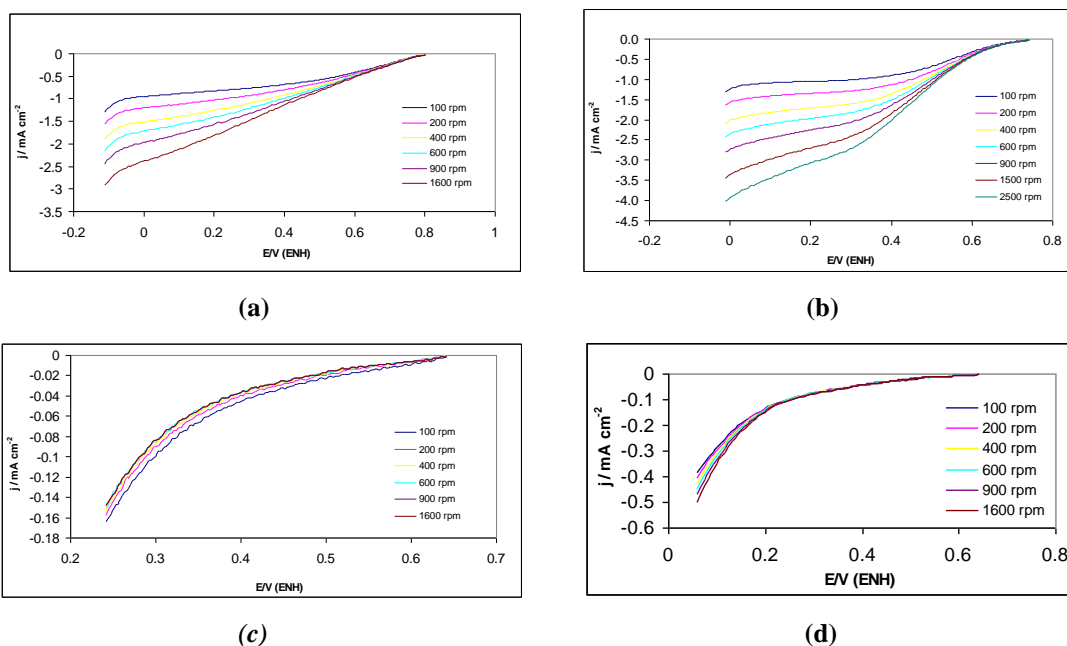


Fig. 8 Curvas de polarización de la RRO sobre un electrodo de a) Ru-Se, b) Ru-Mo, c) Ru-W y d) Ru-Sn a 40 h de molienda en H_2SO_4 y $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir de las curvas de polarización, se llevó a cabo la determinación de los diferentes parámetros cinéticos para cada uno de los sistemas con y sin Pt. Graficando el inverso de la densidad de corriente (j^{-1}) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$), se obtienen las pendientes de Koutecky-Levich a diferentes potenciales y cuya linealidad y paralelismo con las pendientes teóricas, indican el número de electrones transferidos en la RRO^{14,15}. En la Figura 10, se observa gráficamente que existe un paralelismo con la pendiente teórica para la transferencia de $4e^-$ para el sistema a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt y para todos los sistemas estudiados la RRO, sigue una trayectoria directa o de transferencia de $4e^-$, según la reacción:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, con un valor teórico de $10.8 \times 10^{-2} \text{ mA rpm}^{-1}$ ¹⁶, calculado a partir de la ecuación: $j = 0.2nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2}$, donde 0.2 es la constante usada cuando ω es expresada en revoluciones por minuto, n es el número de electrones transferidos por molécula de O_2 , F es la constante de Faraday, C_0 es la concentración de oxígeno en la solución ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D_0 es el coeficiente de difusión del oxígeno en la solución ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y ν es la viscosidad cinemática del H_2SO_4 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹².

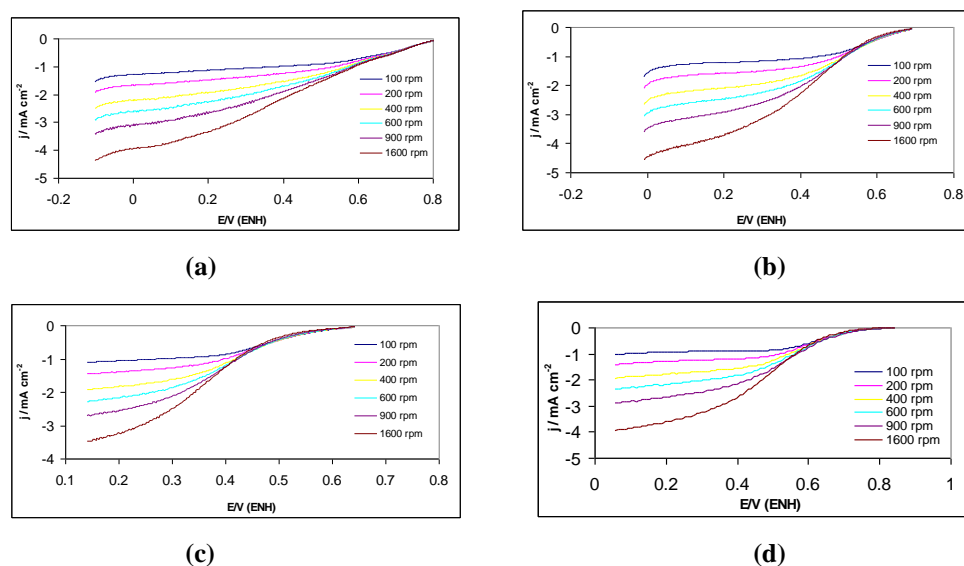


Fig. 9 Curvas de polarización de la RRO sobre un electrodo de a) Ru-Se-Pt, b) Ru-Mo-Pt, c) Ru-W-Pt y d) Ru-Sn-Pt en H_2SO_4 y $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

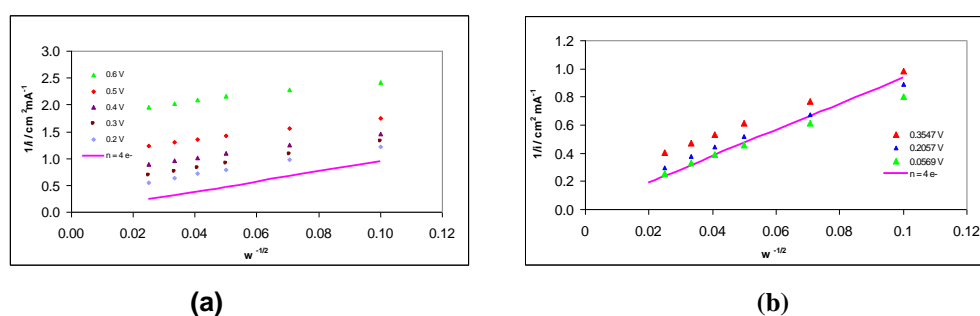


Fig. 10 Diagramas de Koutecky Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica de los electrodos de a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt a 40 h de molienda.

Para determinar el orden de reacción se emplea la ecuación $\log j = m \log(1 - j/j_L)$ y las corrientes límite obtenidas de las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación^{17,18}. Graficando el $\log j$ en función

de $\log (1-j/j_L)$ y a diferentes potenciales, el valor de la pendiente, corresponde al orden de reacción con respecto al O_2 . En la figura 11 se presentan las graficas de orden de reacción para los sistemas a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt, observando que en ambos sistemas el orden de reacción es cercano a 1, las líneas paralelas en el diagrama de Koutecky Levich para el Ru-Se-Pt se encuentran más juntas que para el Ru-Se y los otros sistemas, lo cual indica que hay una mejor definición de la corriente difusional en un mayor rango de potencial.

Para todos los sistemas estudiados, el valor de la pendiente es alrededor de 1, por lo que se determina que con estos electrocatalizadores con y sin Pt, la RRO tiene un orden de reacción de 1, lo que significa que se lleva a cabo la transferencia de un solo electrón para electroreducir el oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo, según la reacción: $(O_2)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow (HO_2)_{ads}$ ¹⁹.

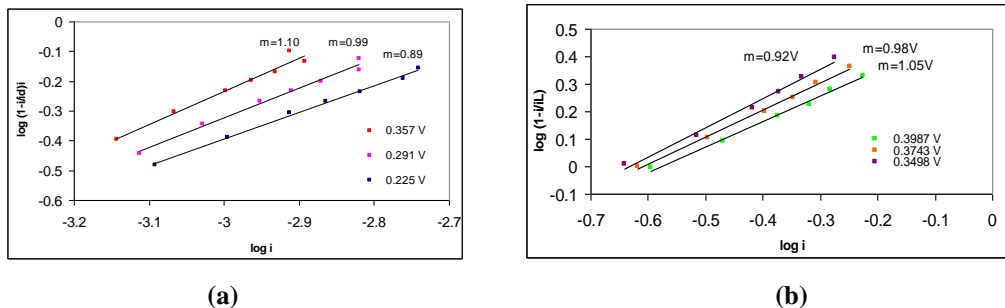


Fig. 11 Orden de reacción de los electrodos de a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt a diferentes potenciales.

La determinación de los parámetros cinéticos como coeficiente de transferencia (α), pendiente de Tafel (b) y corriente de intercambio (i_0) se llevó a cabo realizando las correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa, a partir de las graficas de Tafel.

En la figura 12 se muestra las pendientes de Tafel corregidas (bajo campo) por transporte de masa para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo a 40 h de molienda, Ru-W y Ru-Sn no se presentan debido a que no presentan buena actividad electrocatalítica. Se observa que el sistema Ru-Se presenta mejor actividad para la RRO que el Ru-Mo, ya que presenta un sobrepotencial más cercano al potencial reversible.

En la figura 13 se presentan las pendientes de Tafel corregidas (bajo campo) para los mismo sistemas pero ahora con la adición de Pt, observándose que la actividad electrocatalítica de todo los sistemas, se incrementó, inclusive los sistemas con W y Sn que no presentaban actividad electrocatalítica para la RRO, observándose una vez más que el sistema Ru-Se-Pt posee la mejor actividad sobre todos los materiales sintetizados.

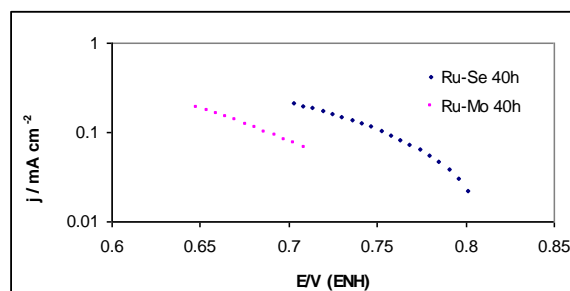


Fig. 12 Pendientes de Tafel corregidas por transporte de masa para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo 40 h

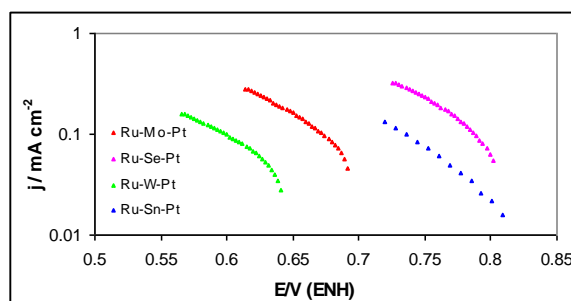


Fig. 13 Pendientes de Tafel corregidas por transporte de masa para los sistemas Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt

La tabla 2 presenta los parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con cada uno de los materiales sintetizados, incluyendo, el orden de reacción, los valores de potenciales a circuito abierto para cada sistema, los valores de potencial para cada electrocatalizador a una densidad de corriente de 0.4 mAcm^{-2} y el sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.23 V/ENH a 25°C).

Observando los datos presentados en la tabla 2, se puede afirmar que el valor a circuito abierto de cada sistema, se desplaza hacia potenciales más positivos con la adición de Pt. Los valores de la pendiente de Tafel (b) a bajo campo, están alrededor de 120 mV dec^{-1} que corresponde a la pendiente de Tafel a bajos campos en el Pt y que representa una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo, teniendo el sistema Ru-Se-Pt un valor pequeño de la pendiente de Tafel indicando que el potencial es mejor aprovechado hacia la energía de activación, incrementándose la velocidad de reacción²⁰.

El coeficiente de transferencia (α) varía de manera inversa con la pendiente de Tafel, observándose que el Ru-Se-Pt posee un valor de α alto, respecto a los demás sistemas. La mayor corriente de intercambio (i_0) corresponde también al sistema Ru-Se-Pt que indica que con un mínimo sobrepotencial se puede alcanzar la

corriente farádica requerida²⁰. El Ru-Se-Pt también posee el menor valor de sobrepotencial, es decir, es el material que posee el potencial más cercano al potencial de equilibrio.

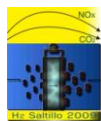
De acuerdo a los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia, corriente de intercambio y sobrepotencial más cercano al potencial de equilibrio, se puede establecer que tanto el Ru-Se-Pt como el Ru-Sn-Pt son los materiales que presentan la mejor actividad electrocatalítica en la RRO, sin embargo el Ru-Se-Pt, a pesar de que no posee la menor pendiente de Tafel ni el mayor coeficiente de transferencia, si posee la mayor corriente de intercambio y el menor sobrepotencial y según la gráfica de la Fig.13, la mayor densidad de corriente cinética i_k , corresponde al sistema Ru-Se-Pt, indicando con ello que de los materiales estudiados, este sistema es el mejor electrocatalizador para la RRO.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con electrodos sintetizados a 40 h de molienda en H_2SO_4 0.5 M

Material	$E_i=0$ V/ENH	Orden de reacción	-b mVdec ⁻¹	α	i_o mAcm ⁻²	n	E V/ENH a $i=0.4$ mAcm ⁻²	η
Ru-Se	0.80	0.99	109.13	0.542	4.10×10^{-6}	4	0.604	0.429
Ru-Se-Pt	0.85	0.98	105.60	0.561	7.28×10^{-5}	4	0.701	0.379
Ru-Mo	0.70	0.98	134.23	0.441	9.55×10^{-6}	4	0.588	0.529
Ru-Mo-Pt	0.73	1.00	113.93	0.519	1.31×10^{-6}	4	0.584	0.499
Ru-W	0.63	-	-	-	-	-		0.599
Ru-W-Pt	0.65	1.04	123.06	0.481	7.34×10^{-7}	4	0.488	0.539
Ru-Sn	0.64	-	-	-	-	-	-	0.589
Ru-Sn-Pt	0.82	1.09	98.672	0.600	1.11×10^{-6}	4	0.976	0.41

4. Conclusiones

- Por aleado mecánico, es posible, obtener electrocatalizadores de manera masiva y con cristalitas de tamaño nanométrico, partículas aglomeradas y dispersas y morfología esférica, granular e irregular.
- La adición de Pt a cada sistema obtenido a 40 h de molienda, incrementa en al menos un orden de magnitud la actividad electrocatalítica.
- En base a la mayor densidad de corriente generada y a los parámetros cinéticos, el mejor material electrocatalítico para la RRO en medio ácido es el Ru-Se-Pt.
- Para todos los sistema con y sin Pt, se tiene una cinética de primer orden y un mecanismo multielectrónico global con la transferencia de $4 e^-$, para la formación de agua.



5. Referencias

- ¹. R. Adzic, in: J.Lipkowski, P.N. Ross (Eds), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp.197.
- ². K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
- ³. G. Hoogers (Ed.), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, New York, 2003.
- ⁴. O. Solorza, S. Citalán, R. Rivera, V. Fernández, *Electrochem.Comun.* 1 (1999) 585.
- ⁵. R. González, O. Solorza, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 289.
- ⁶. A.J. Appleby, *J. Electroanal. Chem.* 27 (1970) 335.
- ⁷. N.A. Anastasijevic, Z.M. Dimitrijevic, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* 1999 (1986) 351.
- ⁸. K. Kordesch, G. Sinader, *Fuel Cells and their applications*. Alemania (1996) 32.
- ⁹. M. Denis, G. Lalande, D. Guay, J. Dodolet, R. Schulz, *J. App. Electrochem.* 29 (1999) 951.
- ¹⁰. M. Denis, G. Lalande, D. Guay, J. Dodolet, R. Schulz, *J. App. Electrochem.* 30 (2000) 1243.
- ¹¹. P. Sotelo Mazón, R.G. González Huerta, J.G. Cabañas Moreno, O. Solorza Feria, *Int. J. Electrochem.Sci.*, 2 (2007) 523-533.
- ¹². R.G. González Huerta, A.R. Pierna, O. Solorza Feria, *J. New Mat.Electrochem. Systems*, 11 (2008).
- ¹³. M.A. García Contreras, S.M. Fernández Valverde, J.R. Vargas García, *J. Alloys and Compounds*, 434-435 (2007) 522-524.
- ¹⁴. A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001, pp. 340-344.
- ¹⁵. K. Suárez Alcántara, A. Rodríguez Castellanos, R. Dante, O. Solorza Feria, *J. Power Sources* 157 (2006) 114-120.
- ¹⁶. J.J. Salvador Pascual, S. Citalán Cigarroa, O. Solorza Feria, *J. Power Sources* (2007).
- ¹⁷. V. Yu, Pleskov and Filinovskii, *The Rotating Disc Electrode*. New York, NY: Consultant Bureau, 1976.
- ¹⁸. S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, Lj. Gojkovic, R.F. Savinell, *J. Electrochem, Soc.*, 144 (1997) 2973.
- ¹⁹. N.M Markovic, P.N. Ross Jr, *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment and Applications*, A. Wieckowsky ed., New York: Marcel Dekker, 1999.
- ²⁰. R.G. González Huerta. *Síntesis y estudio electrocatalítico de compuestos de rutenio para su aplicación en una celda de combustible con membrana de intercambio protónico*. Tesis doctoral, CINVESTAV, 2005.



ELECTRODEPOSITACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ni-Mo PARA LA ELECTROCATÁLISIS DE LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

M. Videa¹, D. Crespo,²G. Casillas, G. Zavala²

¹Departamento de Química, Tecnológico de Monterrey Campus Monterrey,

²Departamento de Física, Tecnológico de Monterrey Campus Monterrey,
Av. E. Garza Sada 2501, 64849 Monterrey, N.L., México.

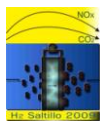
Tel: (81)83284489, fax (81)81582024, mail: mvidea@eitesm.mx

Modalidad: cartel

RESUMEN

En este trabajo se reporta la generación de depósitos de níquel-molibdeno mediante la aplicación de corriente directa en un baño electrolítico compuesto por una solución básica de NiSO_4 , Na_2MoO_4 y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Se utilizaron como electrodos de trabajo discos de carbón vítreo de 1mm de diámetro y fieltro de carbono. La actividad catalítica de los depósitos fue evaluada mediante voltamperometría cíclica en una solución 0.72M de H_2SO_4 . Sobre los electrodos de carbón vítreo se generaron depósitos que mostraron actividad catalítica para la REH. Depósitos con mejores propiedades fueron obtenidos con un pulso de 200 mA/cm^2 . Los experimentos de pulsos de 42 mA/cm^2 variando su duración mostraron que a pesar de usar cantidades pequeñas de carga los depósitos obtenidos con 90 ms y 300 s tienen capacidades catalíticas superiores a las esperadas. Se observó también que la ausencia de MoO_4^{2-} en el baño electrolítico durante el proceso de electrodeposición una baja de actividad, indicando la importancia de la presencia de Mo para la actividad catalítica. Los depósitos fueron inspeccionados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La electrodeposición sobre fieltro de carbono es posible, sin embargo no se logró reproducibilidad en los experimentos ya que el control sobre el área activa del electrodo es algo difícil de lograr. Con pulsos de suficiente intensidad y duración es posible obtener nanopartículas de NiMo sobre las fibras de carbono del fieltro.

Palabras clave: electrocatálisis, aleaciones NiMo, nanopartículas, REH.



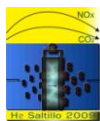
1.-Introducción

En los últimos años el hidrógeno ha ganado gran interés como acarreador energético y futuro sustituto de los combustibles fósiles en vista de la imperativa necesidad de mitigar activamente los efectos ambientales de la acumulación de CO_2 en la atmósfera.¹ En este sentido, la hidrólisis del agua como método de obtención de hidrógeno es bastante prometedora ya que puede considerarse libre de emisiones, asegurando claro está el uso de una fuente 'limpia' de energía eléctrica.² Sin embargo varias limitaciones tecnológicas y su consecuente efecto en el costo de producción han retrasado su uso, entre las que pueden citarse la necesidad de usar platino (un metal caro y escaso) como electrocatalizador.³ Es por esto que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que tengan propiedades electrocatalíticas similares a las del platino.

La aleación de níquel y molibdeno (NiMo) presenta un alta resistencia a la corrosión y posee al mismo tiempo propiedades electrocatalíticas para la reacción de evolución de hidrógeno que superan en la combinación a la de sus componentes puros (efecto sinérgico).^{4,5,6} Es por esto que varias investigaciones se han enfocado a la síntesis de este sistema optimizando el efecto que tienen estos factores como la composición, área de superficie y morfología del depósito y tamaño de partícula en sus propiedades catalíticas. En particular, el enfoque a la síntesis de materiales con dimensiones en la escala nanométrica ha sido aprovechado por Schulz y Huang quienes reportan el efecto de la estructura nanocristalina en las propiedades electrocatalíticas de la aleación de NiMo.^{7,8} En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en la aplicación de un procedimiento electroquímico basado en el uso de pulsos de corriente para la electrodeposición de nanopartículas de NiMo usando como sustratos carbón vítreo y fieltro de carbón. La actividad catalítica de los depósitos obtenidos fue evaluada mediante voltamperometría cíclica en una solución 0.72M de H_2SO_4 y se realizó la inspección de los depósitos utilizando microscopías electrónica de barrido y de fuerza atómica.

2.-Procedimiento experimental

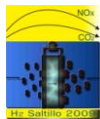
Todos los experimentos fueron realizados utilizando un potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 273A. Se construyó una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos; como contraelectrodo se usó una red de platino, el electrodo de referencia fue un de calomel saturado, fabricado caseramente y colocado dentro de un tubo con una punta Luggin. La solución electrolítica utilizada para la electrodeposición simultánea de níquel y molibdeno se preparó con la siguiente composición: $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PQM), $0.06 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt) y $0.136 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Baker); el pH fue ajustado a 9.0 añadiendo hidróxido de amonio. Todas las soluciones se hicieron utilizando agua desionizada. Para la fabricación de los electrodos de trabajo se utilizó una varilla de carbón vítreo y fieltro de carbono (ambos de Alfa Aesar).



Con el fin de depositar la aleación en un material de área regular y conocida se fabricaron electrodos de carbón vítreo, recubriendo una varilla de carbón vítreo (1 mm de diámetro; área geométrica $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) con resina epóxica dentro de un tubo de vidrio. Para hacer la conexión eléctrica se utilizó mercurio y alambre de cobre como conector. El mercurio fue sellado en el tubo con parafina. Antes de cada experimento el electrodo fue lavado con HNO_3 al 90% y pulido con papel abrasivo (1600) y alúmina de 1.0, 0.3 and 0.1 μm , respectivamente; posteriormente el electrodo fue lavado con agua desionizada y acetona.

Como caracterización de la actividad inicial del electrodo antes de la electrodeposición de Ni Mo se llevó a cabo una voltamperometría cíclica en una solución de ácido sulfúrico 0.72 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} desde el potencial de circuito abierto hasta -0.5 V vs. SCE . Posteriormente se realizaron los experimentos de electrodeposición de Ni Mo utilizando pulsos de corriente. Para determinar el efecto de la carga utilizada sobre la actividad de los depósitos manteniendo se realizaron varios experimentos utilizando una densidad de corriente fija de 42 mA cm^{-2} con duraciones de 90, 312, 632, 2500 y 5000 ms, respectivamente. La influencia de la densidad de corriente de los pulsos aplicados fue estudiada manteniendo una carga constante $165 \mu\text{C}$ y aplicando pulsos de 10, 40, 70, 100 mA y 200 mA cm^{-2} , respectivamente. Finalmente la composición del baño electrolítico se modificó, eliminando en un caso la presencia de Mo (VI) y utilizando el doble de la concentración de molibdeno, es decir, 0.012 mol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Algunos de los experimentos anteriores se realizaron también en electrodos de disco de carbón vítreo los cuales fueron diseñados para permitir la inspección de los depósitos por medio de Microscopía de Fuerza Atómica. El contacto eléctrico de estos discos se hizo con pintura de plata y se selló con gel de silicona para limitar el contacto de la solución con la sección transversal expuesta del carbón vítreo. El proceso de limpieza para estos electrodos fue igual al descrito anteriormente. Adicionalmente, se evaluó el uso de fieltro de carbón, compuesto por fibras entrecruzadas de carbón, como un sustrato idóneo para los depósitos de NiMo por su gran área superficial, bajo costo y alta estabilidad. Los electrodos de este material fueron preparados cortando rectángulos de $0.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, el contacto eléctrico se hizo con una pinza caimán. Antes de cada experimento el fieltro fue sumergido en agua desionizada y sometido a un baño ultrasónico, posteriormente era secado a 60°C . Durante los experimentos aproximadamente 2 cm del electrodo se sumergieron en la solución electrolítica. Se hicieron experimentos de voltamperometría cíclica en el baño electrolítico, el barrido fue hecho desde 0.055 V hasta -1.400 V vs. SCE a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . También se hicieron experimentos de electrodeposición por medio de corriente directa, los pulsos aplicados fueron de 40,



60, 80, 120, 160 y 220 mA, y con aplicación de múltiples pulsos. Los depósitos resultantes fueron inspeccionados utilizando microscopía electrónica de barrido.

Los electrodepuestos fueron caracterizados topográficamente utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica Veeco Nanoscope IIIa Multimode en modo *tapping*, utilizando puntas de silicio. Las imágenes de microscopía de barrido electrónico fueron obtenidas utilizando la técnica de electrones retrodispersos en un microscopio electrónico ambiental FEI XL-30.

3.-Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las curvas de polarización obtenidas cuando se aplica sobre el electrodo una densidad de corriente de 42 mAcm^{-2} durante diferentes lapsos de tiempo. Es interesante observar que las curvas se superponen entre sí, sugiriendo que el potencial del electrodo es un buen indicador de los procesos electroquímicos que ocurren sobre su superficie. En la primera etapa, dentro de los primeros 200 ms se produce una marcada polarización del electrodo hasta alcanzar un potencial de -1.250 V vs. SCE . Posteriormente se observa una ligera recuperación de potencial hasta alcanzar -1.210 V vs. SCE que se extiende aproximadamente 1.5 segundos, para dar lugar a una segunda disminución de potencial hasta llegar a un valor prácticamente constante de -1.380 V vs. SCE . Videva et al. reportaron una observación similar al depositar níquel sobre ITO mediante pulsos de corriente.⁹ De acuerdo a ese trabajo, durante la primera etapa de polarización, llamada “etapa variable”, el potencial alcanza un valor suficientemente negativo que facilita la formación de núcleos sobre la superficie del electrodo a una velocidad impuesta por la densidad de corriente del pulso. En la siguiente etapa (etapa de estabilización) el níquel ahora se deposita sobre los núcleos ya formados, dando paso al crecimiento de las partículas, que ocurre a un potencial más positivo que la primera etapa, ya que este proceso requiere menor sobrepotencial y que corresponde a la estabilización del potencial observada.

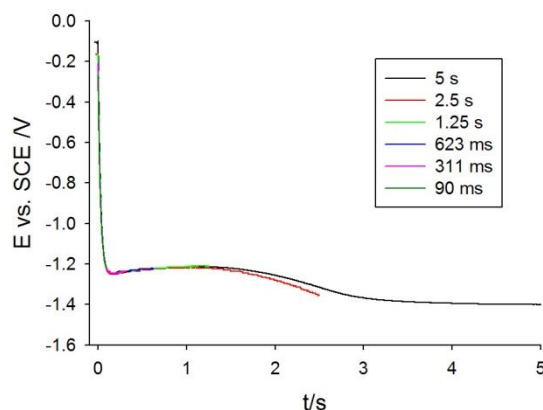
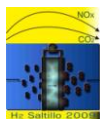


Figura 1. Respuesta del potencial a la aplicación de 42 mA cm^{-2} . En la gráfica están sobrepuestos varios experimentos que usaron tiempos de deposición diferentes

Para interpretar la presencia de etapas adicionales en los resultados de este trabajo (Figura 1) es necesario tomar en cuenta el baño de amoníaco-citrato es un sistema complejo en el que varias especies químicas coexisten, siendo algunas de estas especies más electroactivas que otras. Además, en el cátodo cuatro reacciones pueden llevarse a cabo: i) evolución de hidrógeno, ii) la reducción del ión molibdato a óxidos de menor valencia, iii) la deposición de Ni y iv) la deposición de NiMo.¹⁰ De acuerdo con Kuznetsov la aleación de NiMo puede obtenerse solamente a partir de potenciales más negativos que -1.17 V vs. SCE , lo que sugiere que al alcanzar un potencial de -1.250 V vs. SCE ya se han formado los primeros núcleos de NiMo. Posteriormente, y a medida que los núcleos crecen una segunda disminución del potencial puede asociarse con el agotamiento de las especies más electroactivas en la región más próxima al electrodo, como el ión complejo $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_3]^-$, cuyo potencial de reducción es mucho más positivo que el de cualquiera de los iones complejos formados por el ión citrato.¹¹

Para evaluar la capacidad catalítica de los depósitos obtenidos se determinó el valor de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , a partir de los resultados obtenidos en los experimentos de voltamperometría cíclica para determinar las características de la reacción evolución de hidrógeno (REH) en una solución de H_2SO_4 . La magnitud de este valor es directamente proporcional a la actividad electrocatalítica del material.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Tabla I. Corriente de intercambio y el sobrepotencial a 100 mV durante la evolución de H_2SO_4 de los depósitos obtenidos en experimentos de diferentes duraciones. El potencial final corresponde al último valor alcanzado durante el experimento de electrodeposición.

Duración del Pulso /ms	Potencial Final /V	$\log j_0/\log(\text{A cm}^{-2})$	densidad de corriente /mAcm ⁻² a $\eta=100\text{mV}$
90	-1.22	-3.62	3.1
312	-1.23	-3.67	2.3
623	-1.22	-3.67	3.6
1250	-1.21	-3.60	3.4
2500	-1.31	-3.59	3.2
5000	-1.39	-3.51	4.1

Los valores obtenidos, tabulados en la Tabla I, muestran que el depósito obtenido al aplicar la corriente por 5000 ms cataliza mejor la evolución de hidrógeno. Se debe tomar en cuenta que la actividad catalítica de los depósitos obtenidos depende de i) la cantidad de material depositado, proporcional a la carga, que se traduce en un mayor número de lugares sitios activos para la electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno, ii) el tamaño de las partículas depositadas, iii) la morfología de los depósitos y iv) la composición del material obtenido.^{7,9} La actividad catalítica de los depósitos aumenta en función del tiempo de depósito empleado y por lo tanto con la cantidad de la aleación de NiMo depositada, esto concuerda por lo esperado de acuerdo al punto i). Adicionalmente, se reportan los datos de corriente a un sobrepotencial, η , de 100 mV, estos valores parecen seguir una tendencia similar a la de las corrientes de intercambio.

En la Fig. 2 se puede apreciar la respuesta del potencial del electrodo de trabajo al aplicar densidades de corriente de diferente magnitud manteniendo una carga total constante de 146 μC . Las densidades de corriente altas provocan una rápida polarización del electrodo y por tanto puede esperarse que un mayor número de sitios activos para la nucleación de partículas metálicas resultando en una alta densidad de partículas.⁹

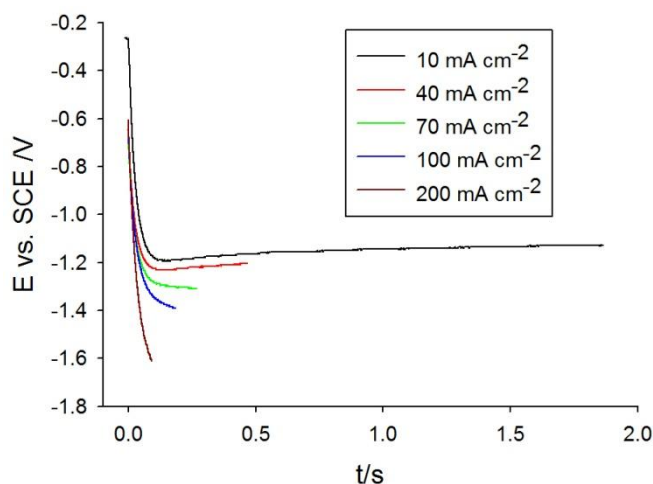


Figura 2. Respuesta del potencial a la aplicación de $146.5 \mu\text{C}$. En la gráfica están sobrepuestos varios experimentos que usaron densidades de corriente con diferente intensidad

En Tabla II se reportan los valores de densidad de corriente de intercambio, j_0 , obtenidos para la reacción de evolución de hidrógeno utilizando los depósitos preparados con los distintos pulsos de corriente. Puede observarse un marcado efecto de la densidad de corriente en la actividad catalítica de los depósitos, con una diferencia de un orden de magnitud entre los experimentos a 10 y 200 mA cm^{-2} , respectivamente. Estas diferencias en actividad para la electrocatálisis de la REH están relacionadas con los cuatro factores antes mencionados. Es importante considerar también que aunque la cantidad de carga suministrada en todos los casos es la misma, es probable que la eficiencia coulombica disminuya al incrementarse la densidad de corriente, como lo reporta Chassaing,¹² ya que los sobrepotenciales a los que el Níquel se deposita coinciden con el potencial de evolución de hidrógeno. De hecho, en el caso de la electrodeposición de Níquel, Penner ha reportado que la coevolución de hidrógeno es un factor que limita el crecimiento de las partículas a tamaños que oscila entre 20 y 600 nm y por tanto el sobrepotencial puede utilizarse para seleccionar el tamaño promedio de las partículas.¹³ La densidad de corriente aplicada también tiene una influencia sobre la composición de las aleaciones resultantes, pues entre más intenso sea el pulso de corriente aplicado menor será la concentración de molibdeno en la aleación.^{5,14} Los potenciales finales de estos experimentos son un indicio de que cada uno de los depósitos tienen una relación Ni/Mo diferente, lo cual determina en parte la actividad catalítica de las partículas. Los datos de corriente a un sobrepotencial de 100 mV muestran una tendencia similar a los valores de corriente de intercambio. Con un pulso de 200 mA cm^{-2} se genera un depósito con mejores propiedades electrocatalíticas que el obtenido con 10 mA cm^{-2} , con una diferencia de más de un orden de magnitud.

Tabla II. Corriente de intercambio y el sobrepotencial a 100 mV durante la evolución de H_2SO_4 de los depósitos obtenidos al aplicar diferentes densidades de corrientes. El potencial final reportado en la segunda columna corresponde al último valor alcanzado durante el experimento de electrodeposición.

Densidad de corriente / mA cm^{-2}	Final Potential/V	$\log j_0/\log(\text{A cm}^{-2})$	densidad de corriente/ mAcm^{-2} $\eta=100\text{mV}$
10	-1.20	-4.64	0.26
40	-1.22	-3.67	3.9
70	-1.31	-3.66	3.0
100	-1.38	-3.69	3.2
200	-1.59	-3.57	6.9

En una última serie de experimentos en carbón vítreo se llevaron a cabo electrodeposiciones utilizando baños electrolíticos con diferente concentración de molibdato. Se aplicó un pulso de 200 mA cm^{-2} con una duración de 92 ms. Las corrientes de intercambio obtenidas indican que en la ausencia de molibdato en el baño o cuando su concentración se incrementa hasta 12 mM, la actividad electrocatalítica de los depósitos disminuye considerablemente.

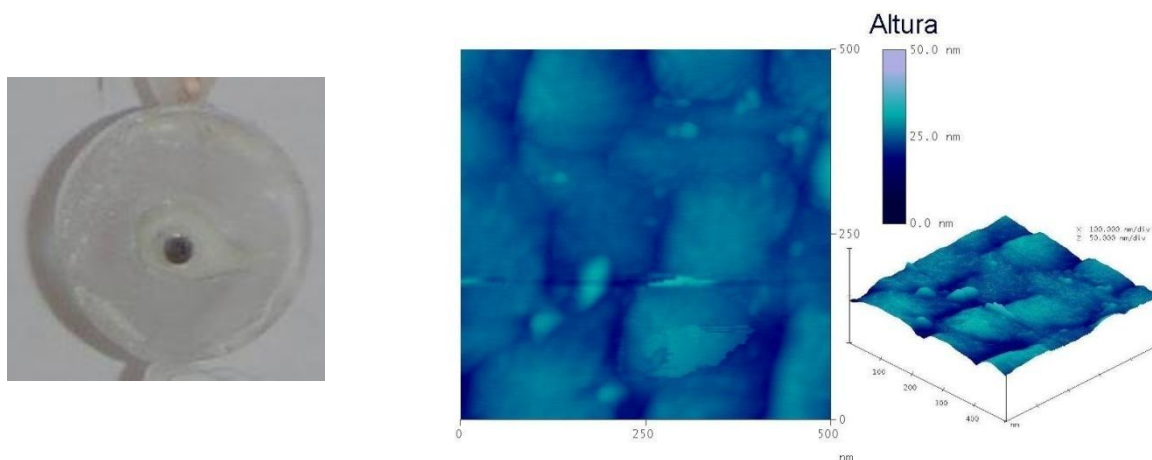


Figura 3. a) Electrodo de disco de carbón vítreo utilizado para la deposición de depósitos destinados a inspección por microscopía. b) Micrografías tomadas por AFM del electrodo del depósito Ni-Mo a una escala de 500 nm.

La inspección de los depósitos se realizó sobre electrodos en forma de disco. En la Figura 4 se muestra el resultado obtenido para un depósito generado con un pulso de 200 mA cm^{-2} durante 92 ms. Los resultados confirman que el material depositado es nanoestructurado y que las partículas tienen tamaños que se encuentran en un rango entre 25 y 160 nm.

Los resultados de los experimentos de pulsos de corriente se muestran en la Figura 4.b. Puede observarse una marcada polarización, alcanzando potenciales de electrodo por debajo de -1.4 V vs. ECS a partir de valores de corrientes de 40 mA. Se observa una ligera recuperación de potencial, del orden de 200 mV para luego adquirir un potencial estable. Esto puede deberse a la complejidad de la superficie activa del fieltro de carbón, al estar compuesto por un gran número de fibras cuenta un área superficial considerable y una distribución de sitios con diferente actividad en los que pueden llevarse a cabo las reacciones. El potencial que adopta el electrodo refleja un promedio de los potenciales de estas reacciones por lo que no es posible diferenciar los procesos observados para los electrodos de carbón vítreo.

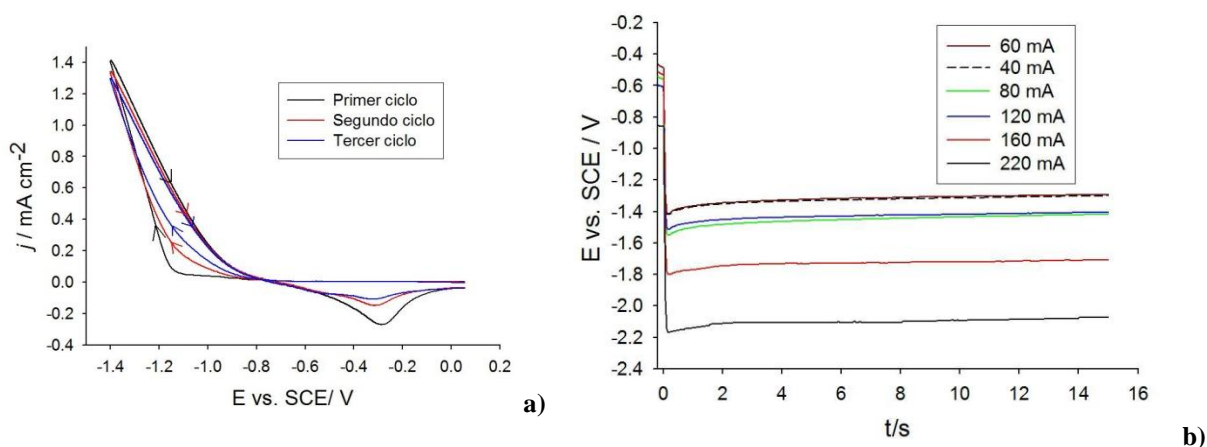


Figura 4. a) Voltamperometría cíclica realizada con un electrodo de fieltro de carbono en un baño de 0.2 M Ni^{2+} , $0.06 \text{ M MoO}_4^{2-}$, 0.136 M citrato de sodio a pH de 9.0 ajustado con NH_4OH ciclos consecutivos en un mismo electrodo b) Comportamiento del potencial durante la electrodeposición en fieltro de carbono usando diferentes corrientes.

Se utilizaron electrodos de fieltro de carbón como sustrato para la electrodeposición de partículas de NiMo. Las curvas obtenidas en experimentos de voltamperometría cíclica (Figura 4.a) revelan que el fieltro de carbono tiene un comportamiento muy similar al reportado por Crousier¹⁵ para el carbón vítreo. En ambos casos se ve que no corriente significativa hasta que, en el caso del fieltro, el potencial llega a -1.100 V vs.

SCE; a partir de este punto la corriente se incrementa rápidamente. La polarización reversa la corriente es más alta que la catódica y alcanza el cero a -0.763 V vs. SCE.

En la Figura 5.a se muestran los resultados un experimento consistió en aplicar pulsos consecutivos de 300 mA, los primeros dos de 10000 ms y uno final de 100 ms. Puede notarse que durante el segundo pulso el potencial de electrodeposición es constante a -3.20 V y no presenta un mínimo, lo cual sugiere el crecimiento de la aleación sobre el depósito formado durante el primer pulso. La Figura 5.b corresponde a la micrografía de barrido electrónico del depósito de NiMo obtenido después de tres pulsos de corriente. Se puede apreciar la formación de un depósito metálico uniforme sobre las fibras del fieltro y una zona en la que claramente se aprecia un depósito de partículas aglomeración de partículas. La presencia de estas partículas son evidencia de que existe un mecanismo de nucleación para la electrodeposición de la aleación de Ni-Mo. Análisis de EDS mostraron que el material depositado tenía Ni y Mo.

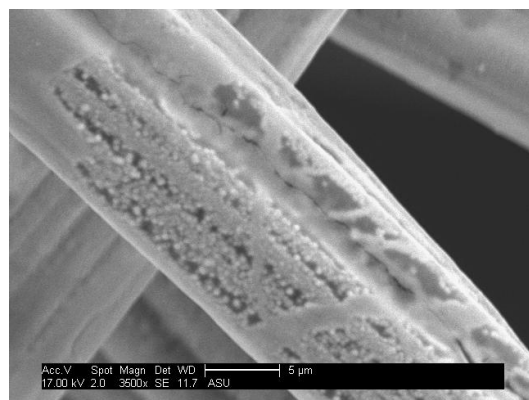
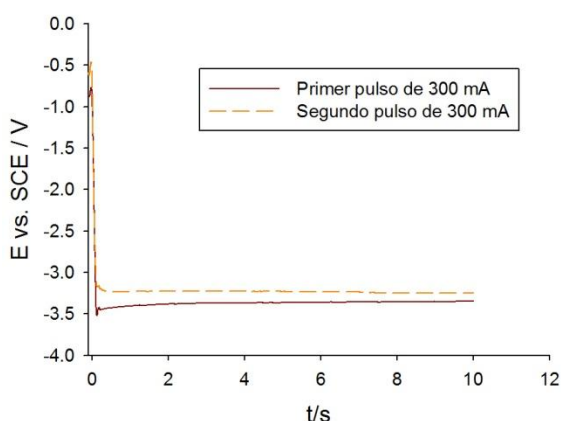
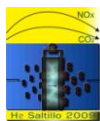


Figura 5. a)) Comportamiento del potencial durante la electrodeposición en fieltro de carbono usando pulsos de corriente consecutivos. b) Depósito en fieltro de carbono generado por 3 pulsos de 300 mA, dos de 10 segundos y uno de 100 ms.

4.-Conclusiones

Se logró la electrodeposición de nanopartículas de NiMo sobre carbón vítreo, cuya actividad electrocatalítica está relacionada con la intensidad de los pulsos de corriente utilizados. Sin embargo, debido a que la actividad depende de varios factores es difícil asignar una sola razón para los cambios de capacidad catalítica. Mayores estudios de inspección deben hacerse. Pese a esto el utilizar pulsos de corta duración y alta intensidad generan depósitos con buenas propiedades para catalizar la REH.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

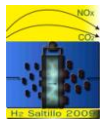
La electrodeposición de Ni-Mo en fieltro de carbono es posible lo que demuestra que es posible utilizar este material como un sustrato para la preparación de un electrodo con una gran área activa y bajo costo.

5.-Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey a través de los fondos CAT-120 de la Cátedra de Nanomateriales y QUI019 y al Dr. Sisouk Phrasavath de Arizona State University por las micrográficas electrónicas.

6.-Referencias

- ¹ N.S. Lewis and D.G. Nocera, *PNAS*, 103 (2006) 15729.
- ² W. Vielstich; A. Lamm; H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*; Volume 2 John Wiley & Sons Ltd. N.Y. (2005).
- ³ S.A. Grigoriev; V.N. Fateev *J. Power Sources* 245 (2008) 112.
- ⁴ S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, L. Valek., *J. Mol. Catal. A: Chem* 245 (2006) 112.
- ⁵ L. Sanchez, S. Domingues, C. Marino, L. Mascaro., *Electrochem. Comm.* 6 (2004) 543.
- ⁶ I. A. Raj; K.I. Vasu *J. Applied Electrochem.* 20 (1990) 32.
- ⁷ L. Huang, F. Yang, S. Xu, S. Zhou., *T. I. Met. Finish.* 79 (2001) 136.
- ⁸ R. Schulz; J.Y. Hout; M.L. Trudeau.;L. Dignard-Bailey; Z.H.Yan *J. Mater. Res.* 9 (1994) 2998.
- ⁹ G. Martínez; G. Zavala; M. Videa *J. Mex. Chem. Soc.*53(2008) 7.
- ¹⁰ M. Obradovic; R. Stevanovic; A. Despic., *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 185.
- ¹¹ V.V. Kunznetov; N.V. Morozova; V. Kudryavtsev., *Russ. J. Electrochem.* 42 (2006) 665
- ¹² E. Chassaing, N. Portail, A. Levy, G. Wang., *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 1085.
- ¹³ M.P. Zach and R.M. Penner, *Adv. Mat.*, 12 (2000) 878.
- ¹⁴ M. Donten; H. Cesiulis ; Z. Stojek., *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1405.
- ¹⁵ J. Crousier, M. Eyraud, J.-P Crousier, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992)749.



MATERIALES RuPd, RuCo, PdCo y RuPdCo COMO CANDIDATOS A CATALIZADORES CATÓDICOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Fátima Leyva Noyola*, Omar Solorza Feria

Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Superiores del IPN.
Av. Instituto Nacional Politécnico # 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México, DF. CP. 07360

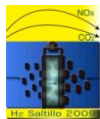
* Tel (55) 5747 3800 ext. 4473, fleyva@cinvestav.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta la actividad catalítica de los materiales RuPd, RuCo, PdCo y RuPdCo para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Estos materiales fueron sintetizados por el método de reducción química, usando NaBH_4 como agente reductor en THF, en condiciones de temperatura y presión ambiental.

La evaluación de la actividad catalítica fue realizada usando Voltamperometría Cíclica (VC) y Electrodo Disco Rotatorio (EDR) en H_2SO_4 0.5 M. Los resultados cinéticos mostraron que la reacción electroquímica procede por la vía de 4 electrones y la etapa determinante es la transferencia del primer electrón.

Los valores de α , i_0 y pendiente de Tafel fueron muy similares para los 4 materiales estudiados, siendo estos de alrededor de 0.4, $5 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ y 60 mV dec^{-1} , respectivamente. Sin embargo, aún cuando estos valores son menores que los reportados para platino nanoestructurado, son mejores que los reportados para otros materiales como el Pd puro, lo cual les permite ser considerados como catalizadores catódicos para una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.



1. Introducción

Tras el impulso que han tenido recientemente las diversas formas alternativas de obtener energía ecológicamente más viable, se ha venido desarrollado en conjunto la tecnología de hidrógeno y celdas de combustible (CC). Las CC aún tienen aspectos por mejorar para su completo desarrollo y así aumentar su comercialización. La meta es alcanzar mejores resultados en la eficiencia de conversión energética y su relación costo-beneficio, por lo que es necesario seguir desarrollando investigación en esta disciplina.

En la tecnología de hidrógeno y CC el catalizador por excelencia es el platino, sin embargo ya se encuentran reportados otros materiales donde el contenido de este y otros metales nobles es mínimo, logrando alcanzar desempeños razonables y estabilidad por tiempos prolongados.

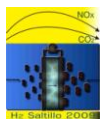
Entre los candidatos a sustituir al platino como material electrocatalítico, figuran diferentes metales de transición,^{1,2,3} entre los cuales podemos citar al Ru, Ag, Au, Fe, Se, W, Os, Cr, Pd, Ir, Ti, Sn, Cu, Mo, Ni y Co entre otros, y algunos de sus compuestos, aleaciones o mezclas.^{4,5,6}

En los últimos años, se han realizado diversos estudios dónde se emplean materiales con Ru-nanoparticulado^{7,8}, Pd-Co^{9,10,11} entre otros. Se ha comprobado que dichos materiales presentan una actividad razonable para catalizar la reacción del oxígeno.

En este trabajo se reporta el estudio de materiales del tipo RuPd, RuCo, PdCo y RuPdCo con respecto a sus propiedades electroquímicas, para verificar si estos materiales pudieran ser considerados candidatos a catalizador catódico en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

En este estudio se realizó la síntesis de los materiales por la vía reducción de cloruros metálicos. Posteriormente, se aplicaron las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y electrodo disco rotatorio (EDR) para obtener los parámetros cinéticos de la RRO en dichos materiales en medio ácido.

2. Desarrollo Experimental



2.1 Síntesis

Los materiales electrocatalizadores se prepararon por reducción de cloruros metálicos.¹² Para las síntesis se emplearon los siguientes reactivos CoCl_2 (Aldrich), PdCl_2 (Aldrich), RuCl_3 (Aldrich) y NaBH_4 (Aldrich). Como solvente se empleo THF (Aldrich).

La síntesis se procedió con la solvatación de las sales en 100 ml de THF y se redujeron con NaBH_4 agregándolo lentamente, manteniendo agitación a presión y temperatura ambiente. Los productos se lavaron con agua destilada hasta eliminar el cloruro de sodio producido. Se procedió con el filtrado y secado. En la *Tabla 1* se describen las cantidades de precursores empleados en cada material. Así como el rendimiento obtenido.

Tabla 1. Cantidades de precursores empleados en las síntesis y rendimiento.

<i>Material</i>	RuCl_3 / mM	PdCl_2 / mM	CoCl_2 / mM	NaBH_4 / mM	% Rend.
<i>RuPd</i>	0.56	0.41	---	2.89	60
<i>RuCo</i>	0.31	---	0.29	1.88	42
<i>PdCo</i>	---	0.99	0.93	2.91	69
<i>RuPd₂Co</i>	0.42	0.42	0.17	3.57	91

2.2. Preparación de electrodos

Para la emulsión se mezclaron 1 mg de electrocatalizador al 20 % peso en Carbón Vulcan (Cabot), como conductor eléctrico, 5 μl de Nafion[®] al 5% en etanol (Aldrich) y 40 μl de etanol grado espectroscópico (Merck). La emulsión se homogeneizo en un baño de ultrasonido por 5 min.

La película depositada sobre el electrodo de trabajo, fue preparada por la adición de 3.5 μL de la emulsión en un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 0.36 cm^2 de área geométrica. La cantidad depositada de catalizador fue 0.08 mg cm^{-2} aproximadamente en todos los casos.

2.3. Sistema electroquímico

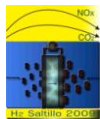
En las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y de Electrodo Disco Rotatorio (EDR), se utilizó la configuración más comúnmente empleada y consiste en una celda electroquímica de dos compartimentos con tres electrodos; el electrodo de referencia, el de trabajo y un contra electrodo, todos inmersos en una solución de H_2SO_4 0.5 M y conectados a un potenciostato (PARSTAT 2273), utilizando como electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ ($E_{\text{SM}}=0.68 \text{ V}/\text{ENH}$) y como contra electrodo una malla de platino. Este sistema se muestra en la *Figura 1*.



Figura 1. Sistema electroquímico

El protocolo consistió en burbujear oxígeno durante 20 minutos a la solución electrolítica, para saturar la solución, posteriormente se activó el electrodo de trabajo mediante ciclos de barrido de potencial entre el OCP y $0.0 \text{ V}/\text{ENH}$ a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . De igual forma se realizaron voltamperometrías lineales de EDR con una velocidad de barrido de potencial de 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación entre 100 y 2500 rpm.

Las curvas corriente-potencial ($I-E$) obtenidas de los experimentos de EDR son una combinación compleja de procesos de transferencia de carga y procesos de transporte de masa. El aumento en los valores de densidad de corriente al aumentar la velocidad de rotación está asociado al aumento de la difusión molecular del oxígeno en la superficie del electrodo, por lo cual la corriente total obtenida es una suma de todos estos procesos y está definida por la $E_c(I)$:



$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_f} \quad \dots Ec. (1)$$

Donde i_f representa la corriente límite de difusión de los reactantes a través de la película de Nafion[®], la cual puede ser despreciada, debido a que la película de Nafion[®] depositada es muy delgada y no presenta una contribución importante en la corriente total. De este modo se tiene la Ec. (2), que permite realizar las correcciones de transporte de masa para obtener los gráficos de Tafel, necesarios para calcular los parámetros electrocinéticos.

$$i_k = \frac{i \cdot i_D}{i_D - i} \quad \dots Ec. (2)$$

3. Resultados y Discusión

La *Figura 2* muestra los voltamogramas cíclicos que se obtuvieron para la reducción de oxígeno en los diferentes materiales sintetizados. Se puede observar que los materiales RuPd₂Co y RuCo no muestran diferencias significativas por contribución del Pd agregado. El PdCo presenta más definidas las zonas de adsorción-desorción de hidrógeno. Así mismo, este material presenta una mejora en la zona de reducción de oxígeno, respecto a los otros materiales catalíticos.

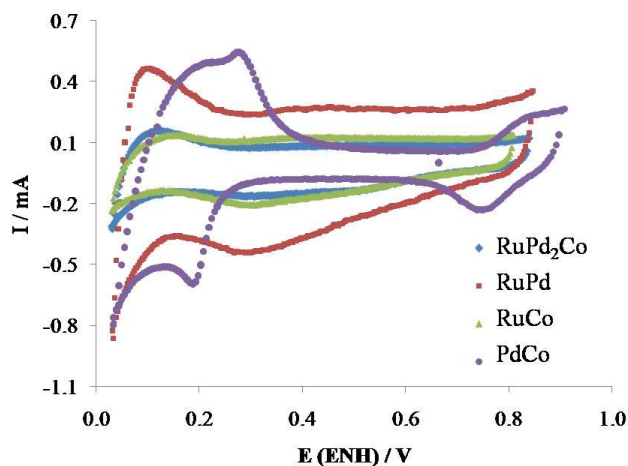


Figura 2. Voltamograma cíclico obtenidos a 100 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 M.

La *Figura 3* muestra una comparación entre las voltamperotías lineales de los diferentes materiales a 1600 rpm, donde se observa que todos los catalizadores presentan la forma característica de las curvas de EDR. Sin embargo, el PdCo muestra un ligero incremento en la corriente, además es apreciable que el sobrepotencial requerido en este material es menor respecto a los otros catalizadores estudiados.

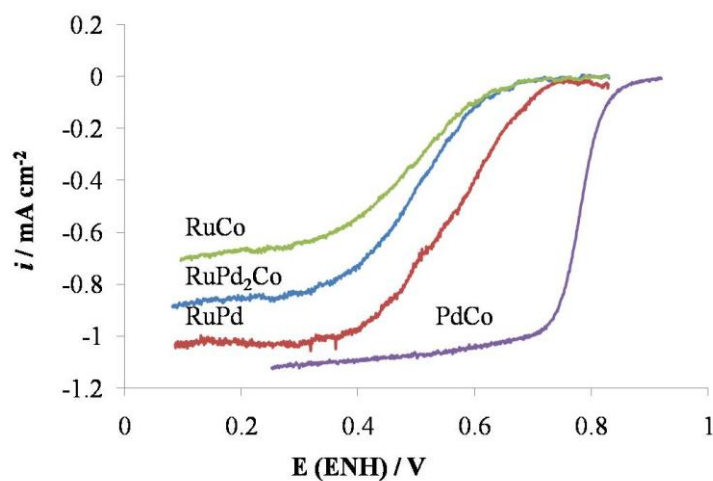


Figura 3. Voltametría lineal en H_2SO_4 0.5 M a 25°C y 1600 rpm. $v=5 \text{ mV s}^{-1}$

En la *Figura 4* se muestran gráficos de Tafel para los diferentes materiales electrocatalizadores. El análisis de los datos aquí presentados manifiesta una menor actividad catalítica de RuPd₂Co, RuPd y RuCo en comparación con la del PdCo, para la misma reacción.

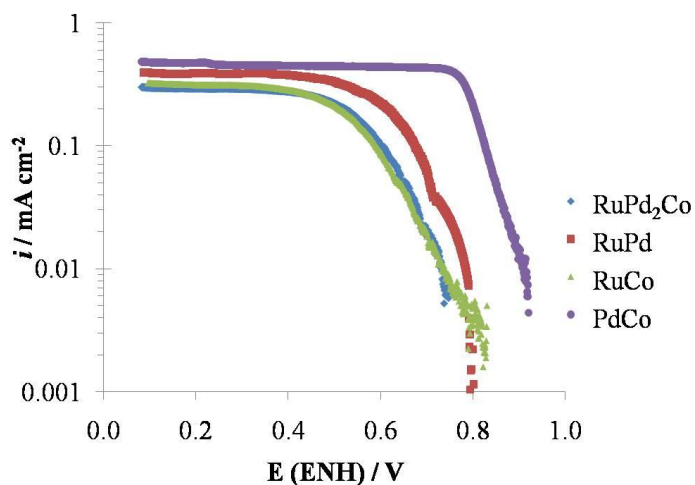
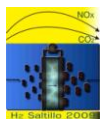


Figura 4. Gráfico de Tafel corregido por transporte de masa.

En la *Tabla 2* se muestran los parámetros cinéticos para la RRO en medio ácido deducidos del comportamiento cinético de las pendientes de Tafel de la *Figura 4*, donde observamos una pendiente de Tafel (b) cercana a los 60 mV dec⁻¹. El coeficiente de transferencia (α) nos indicaría una eficiencia energética cercana al 40% mientras que en la densidad de corriente de intercambio (i_0) no se aprecia un cambio significativo. Tras el análisis de datos no es posible apreciar una tendencia respecto al efecto de la variación de los metales en el electrocatalizador.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Tabla 2. Parámetros cinéticos para la RRO en H_2SO_4 0.5 M

Material	E_{ca}	$-b / V dec^{-1}$	α	$i_0 / mA cm^{-2}$	$E @ 0.1 mA cm^{-2}$
RuPd₂Co	0.850	0.057	0.45	2.09E-06	0.655
RuPd	0.829	0.063	0.41	6.54E-06	0.675
RuCo	0.830	0.064	0.40	5.11E-06	0.732
PdCo	0.920	0.057	0.45	4.24E-06	0.827

4. Conclusiones

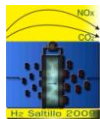
Los materiales sintetizados poseen propiedades catalíticas potenciales para la RRO. Sin embargo, es necesario hacer un estudio más detallado de su comportamiento incluyendo la caracterización fisicoquímica. Para que en un futuro no muy lejano se puedan considerar candidatos a catalizadores catódicos para las celdas de combustible de H_2/O_2 .

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del CONACyT por la beca otorgada y al CINVESTAV por las instalaciones.

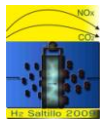
6. Referencias

- ¹ L. Demarconnay, C. Countanceau, J. M. Legar; *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4513.
- ² C. Medard, M. Lefevre, J. P. Dodelet, F. Jaquen, G. Lindbergh; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3202.
- ³ S. Mohamed, T. Oshaka; *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4255.
- ⁴ J. F. Drillet, J. Friedemann, R. Kötz, B. Schnyder, V. M. Schmidt; *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1983.
- ⁵ Y. Lu, R. G. Reddy; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2562.
- ⁶ M. Lefevre, J. P. Dodelet; *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2749.
- ⁷ O. Solorza, S. M. Duron; *Internacional J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 451.
- ⁸ T. Cai, Z. Song, Z. Chang, G. Liu, J. A. Rodriguez, J. Hrbek; *Surface Science* 538 (2003) 76.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁹ W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D. Akins; *Journal of Power Sources* 167 (2007) 243.
- ¹⁰ M. R. Tarasevich, A. E. Chalykh, V. A. Bogdanovskaya, L. N. Kusnetsova, N. A. Kapustina, B. N. Efremov, M. R. Ehrenburg, L. A. Reznikova; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4455.
- ¹¹ W. E. Mustain, J. Prakash; *Journal of Power Sources* 170 (2007) 28.
- ¹² J. J. Salvador, S. Citalan, O. Solorza; *Journal of Power Sources* 172 (2007) 229.



REDUCCIÓN DE OXÍGENO MEDIANTE ELECTROCATALIZADORES DE PLATINO PREPARADOS POR FOTO-DEPOSICIÓN EN FASE LÍQUIDA

B. Ruiz-Camacho, J. A. Pérez-Galindo, M. A. Valenzuela, R. G. González-Huerta

Lab. Catálisis y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, 07738, México D.F.

Tel 57296000 ext 55293, rosgonzalez_h@yahoo.com.mx

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización electroquímica de catalizadores de tamaño nanométrico de Pt/C empleando los métodos de impregnación y foto-deposición en fase líquida. Se utilizaron dos precursores del platino $C_{10}H_{14}O_4Pt$ (acetil-acetonato de Pt, $Pt(acac)_2$) y H_2PtCl_6 (ácido hexacloroplatínico), para estudiar el efecto que tienen sobre el tamaño de partícula y el comportamiento electrocatalítico en la reacción de reducción de oxígeno. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante difracción de rayos-X, quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión. El estudio electroquímico se realizó con las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio. Se utilizó Pt E-tek como catalizador de referencia. Con los resultados de difracción de rayos-X se identificaron los picos del platino correspondientes a las fases cristalinas (111) y (200), cuya intensidad fue mayor cuando se utilizó el H_2PtCl_6 respecto al $Pt(acac)_2$. De las pruebas de quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión, se encontró que el menor tamaño de partícula (1-5 nm) y la mayor dispersión metálica se obtuvo al utilizar $Pt(acac)_2$ como precursor de platino y foto-deposición en fase líquida, así mismo se encontró que este material presentó la mejor respuesta electroquímica, mostrando un potencial a circuito abierto de 0.96 V y un sobre-potencial de 0.05 V respecto al H_2PtCl_6 y de 0.22 V respecto al catalizador obtenido por el método de impregnación.

1. Introducción

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) son dispositivos capaces de generar energía de manera más eficiente y con menor impacto ambiental que una máquina de combustión interna. Sin embargo, hoy en día estos dispositivos se encuentran en desarrollo tecnológico y requieren para su comercialización a gran escala: disminuir los costos relacionados con el electrocatalizador de platino, así como mejorar sus propiedades catalíticas, principalmente para la reacción catódica (reacción de reducción de oxígeno, RRO) y aumentar su resistencia a contaminantes como el CO ^{1,2}.

Tomando en cuenta que actualmente el platino, Pt, es el catalizador más activo que se tiene para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción que ocurren en una PEMFC y que la actividad electrocatalítica de un material está estrechamente relacionada con sus propiedades intrínsecas de tamaño de partícula, geometría y composición, las investigaciones en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores se han enfocado a sintetizar materiales bimetalicos y multi-metalicos, con bajo contenido de Pt, mediante la adición de metales no nobles³, metales de transición⁴ u óxidos de metales de transición^{5,6}. No obstante, a pesar de que se han reportado algunos avances prometedores en dichas investigaciones, no se ha tenido un avance significativo. Es por ello que, aunque en electroquímica el sistema Pt/C ha sido ampliamente probado en la RRO de las PEMFC, aún se siguen investigando y probando nuevos métodos de síntesis que permitan obtener catalizadores de tamaño nanométrico, con una mayor dispersión y eficiencia en las PEMFC⁷.

De las diferentes metodologías de síntesis de catalizadores de Pt/C reportadas en la literatura⁸, en este trabajo se presenta un estudio detallado de las propiedades estructurales y electroquímicas de diferentes catalizadores de Pt/C preparados por dos rutas de síntesis: a) método de foto-deposición en fase líquida y b) método convencional de impregnación. Así mismo, se muestran los resultados del efecto catalítico observado en los materiales sintetizados con dos diferentes precursores de platino (H_2PtCl_6 y $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$). La respuesta electroquímica de cada uno se comparó con un catalizador comercial Pt Etek al 10 %w carbón vulcan, evaluado a las mismas condiciones.

2. Parte experimental

2.1 Preparación de electrocatalizadores

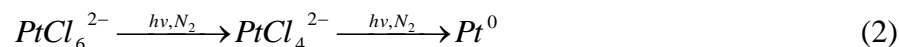
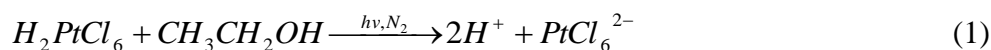
Se sintetizaron cuatro electrocatalizadores de Pt/C (10 %w carbón vulcan) utilizando los métodos de impregnación (I) y foto-deposición en fase líquida (F), los cuales se clasificaron como se indica en la tabla I. Se utilizó una solución estándar 0.005M de H_2PtCl_6 (SPEX Standard) y acetil-acetonato de Pt (II) ($\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) (Aldrich) como precursores de platino. Se utilizó carbón Vulcan XC-72R[®] (área superficial 183 m^2/g) como soporte y etanol absoluto (J. T. Baker) como disolvente.

Tabla I. Catalizadores de Pt /C sintetizados por los métodos de impregnación (I) y foto-deposición en fase líquida (F), utilizando H_2PtCl_6 (AC) y $Pt(acac)_2$ (AA) como precursores de platino

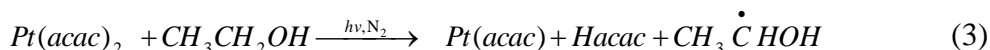
Catalizador	Método de síntesis	Fuente de platino	Diámetro (nm)	Área metálica (m^2/g metal)	% Dispersión Metálica
Pt/C-I-AC	I	H_2PtCl_6	36.7	7.6	3.1
Pt/C-F-AC	F	H_2PtCl_6	10.4	26.7	10.8
Pt/C-I-AA	I	$Pt_{(acac)_2}$	30	9.15	5.3
Pt/C-F-AA	F	$Pt_{(acac)_2}$	5.25	53.2	21.5

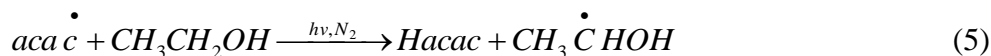
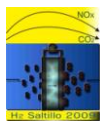
En una primera etapa, se sintetizaron dos catalizadores (Pt/C-I-AC, Pt/C-I-AA) por el método de impregnación, siguiendo la metodología experimental reportada por Tao Chen⁹ con algunas modificaciones, para el Pt/C-I-AC se preparó una solución acuosa de H_2PtCl_6 (0.5×10^{-3} M) y para el Pt/C-I-AA una solución alcohol-agua (3:1) de $Pt(acac)_2$ (0.5×10^{-3} M). En una segunda etapa, se prepararon dos catalizadores adicionales (Pt/C-F-AC y Pt/F-AA) por el método de foto-deposición en fase líquida, utilizando un fotoreactor de vidrio, equipado con una lámpara de luz negra ($\lambda = 365$ nm) de 20 W, un sistema de agitación, control de temperatura y burbujeo de N_2 . Se disolvió la fuente de platino en etanol-agua (3:1) (0.5×10^{-3} M). Se irradió a temperatura ambiente en atmósfera de N_2 durante 8 horas con la lámpara de luz negra y con agitación constante. Se observó un cambio en la coloración de la solución de amarillo claro a café oscuro. La solución de Pt irradiada, se analizó mediante los espectros de absorción UV-Vis de la banda de absorción de platino¹⁰, alrededor de $\lambda = 264$ nm, analizando una muestra de la solución de platino, cada media hora durante el tiempo de irradiación, en dichos espectros se observó una disminución de la banda de absorción de Pt, hasta casi desaparecer completamente para asegurar que el Pt^{4+} y Pt^{2+} se reducen hasta Pt metálico. Las reacciones que se llevaron a cabo fueron¹¹⁻¹²:

a) H_2PtCl_6



b) $Pt(CH_3COCHCOCH_3)_2$





El exceso de disolvente se eliminó por evaporación a 100°C. Los materiales de Pt/C sintetizados, se sometieron a un tratamiento térmico de calcinación a 350°C por 1 h con un flujo de O₂-He 5-95%, utilizando una rampa de calentamiento de 5° min⁻¹ y se redujeron a 500°C por 1 h con un flujo de H₂-Ar 10-90%.

2.2 Caracterización física

La caracterización física se llevó a cabo utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), quimisorción de H₂, espectroscopia de energía dispersa (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 AXS, equipado con una radiación de Cu Kα (λ=1.5418Å) a 35kV y 25 mA, en un rango de 2θ=37-50°, con una velocidad de 2°/min, donde se identificaron las fases cristalinas de platino presente.

Los tratamientos térmicos y los análisis de quimisorción de H₂ se realizaron empleando un equipo Micromeritics Autochem II 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD), en el cual se determinó el % de dispersión de metal, el área metálica y el diámetro promedio de partícula.

Para obtener los espectros de EDS, se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI modelo sirion XL30 de cañón de campo. Las pruebas de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un equipo de transmisión JEOL-JEM-2200-FS en el modo STEM (Scanning TEM), con una magnificación de 50 a 400kX. Las muestras se prepararon tomando una cantidad de material y disolviendo en metanol, luego dispersando en un ultra-sonido y posteriormente depositando en rejilla de 300Mesh de Cu recubiertas de carbón Lacey.

2.3 Caracterización electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio Pyrex que consta de tres electrodos, un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄, 0.5M H₂SO₄ (E=0.680 V/ENH) y como contraelectrodo una malla de platino con una superficie geométrica superior a 10 cm². Todos los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH. El electrodo de trabajo para el disco rotatorio tiene un área geométrica de 0.196 cm², se preparó depositando una película delgada de catalizador sobre carbón vítreo, agregando 8μl de tinta catalítica, preparada con 1 mg de catalizador



mezclado con 6 μl de Nafion líquido (5 wt. %, Du Pont, 1000 EW) como soporte y 60 μl de alcohol etílico como disolvente.

Los ensayos con electrodo de disco rotatorio (EDR) se realizaron con un rotor Pine con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un Potenciostato/Galvanostato (EG&G PAR mod 263A), cuya respuesta se analizó en una PC con un software EG&G PARC, Electrochemistry Software 4.3. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M H_2SO_4 , preparada con agua destilada.

Previo a los estudios con EDR existe una etapa de activación electroquímica de la superficie del electrodo, la cual se llevó a cabo a través de sucesivas perturbaciones con voltamperometrías cíclicas. Este proceso de reducción-oxidación es con el fin de eliminar impurezas, oxígeno adsorbido y capas de óxidos para aumentar las propiedades electrocatalíticas de los materiales. Para el proceso de activación, el electrolito fue desoxigenado con argón durante 20 min. Se llevaron a cabo barridos cíclicos, en una ventana de potencial de 0 V a 1.7 V/NHE. Se aplicaron 40 ciclos a una velocidad de barrido de 250 mV seg^{-1} .

Para poder determinar la actividad electrocatalítica de los compuestos de platino, el electrolito fue saturado con oxígeno, durante 30 minutos, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto (E_{ca}). 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 potencial de 5 mV s^{-1} . Se determinaron para cada electrocatalizador curvas de densidad de corriente vs potencial, a las cuales se les realizaron las correcciones por transporte de masa, para poder obtener las curvas de densidad de corriente cinética vs potencial y finalmente encontrar los parámetros electrocatalíticos. Se permitió al sistema llegar a un E_{ca} constante y estable, mediante burbujeo de oxígeno por 5 min, entre cada uno de los experimentos a las diferentes velocidades de rotación, así mismo se mantuvo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución para asegurar la saturación de oxígeno en la solución.

3. Resultados y discusión

3.1 Resultados de la caracterización física

En la figura 1, se presentan los resultados de DRX de los catalizadores de Pt/C sintetizados y del soporte utilizado (carbón Vulcan). Se observa que el carbón Vulcan es un material amorfo, mientras que los catalizadores de Pt/C sintetizados, presentan dos señales correspondientes a las fases cristalinas del platino (111) y (200) alrededor de 39.8 y 46.2°, cuya intensidad y posición varía en función del método de síntesis y precursor de platino utilizado. Analizando los picos de los catalizadores de Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA, sintetizados por el método fotoquímico y variando la fuente de platino, H_2PtCl_6 y $\text{Pt}(\text{acac})_2$ respectivamente, se encontró que al utilizar H_2PtCl_6 , la intensidad del pico es mayor, mientras que al utilizar $\text{Pt}(\text{acac})_2$ como fuente de platino, se observa una señal muy pequeña, lo que nos indica que al utilizar el H_2PtCl_6 como

precursor de platino, se obtiene un material de Pt/C con mayor tamaño de cristalito. Esto puede ser atribuido¹⁰ a que la velocidad de reducción del H_2PtCl_6 a platino metálico es mayor, respecto al $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Si se comparan las señales de platino, de acuerdo al método de preparación (I y F) utilizando la misma fuente de platino (H_2PtCl_6), se encontró una mejor definición de los picos de platino al usar el método fotoquímico.

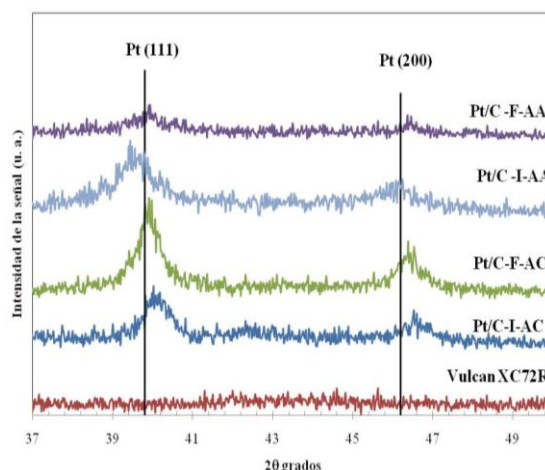


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X de catalizadores de Pt soportados en Carbón Vulcan.

La figura 2 muestra dos imágenes de TEM y dos espectros de EDS, de los catalizadores sintetizados por el método de foto deposición en fase líquida Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA, la barra de la escala es de 50 nm en ambas imágenes. La imagen superior, corresponde al catalizador Pt/C-F-AC, donde se observa que la morfología de las partículas de platino es esférica, se pueden ver que el tamaño de las partículas varía entre 1-15 nm. En la micrografía inferior correspondiente al catalizador Pt/C-F-AA se observa que el tamaño de las partículas de platino es más homogéneo, variando entre 2-4 nm, con una mejor dispersión de las partículas de platino en el soporte. En general, la morfología de las partículas es esférica, mientras que el carbón es cuasi-esférico con diámetros entre 40-70 nm. De los resultados de los análisis puntuales de EDS en diferentes regiones de la muestra, se encontró que los catalizadores Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA tienen una cantidad promedio de platino de 4.5 y 3.7 % Pt, respectivamente.

En la tabla 1 se indican los resultados de diámetro promedio de partícula, área metálica, y dispersión metálica obtenidos de la prueba de quimisorción de H_2 . Los catalizadores sintetizados mostraron un diámetro de partícula del orden de 5-37 nm, lo cual corresponde a lo observado en las imágenes de TEM, la dispersión varió de 3 a 22%. Los menores tamaños de partícula se obtuvieron con los catalizadores sintetizados por el método de fotodeposición en fase líquida, siendo menor cuando se utiliza $\text{Pt}(\text{acac})_2$ como precursor. El mayor tamaño de partícula se encontró en el material sintetizado por el método de impregnación y por lo tanto una

dispersión del metal muy pequeña

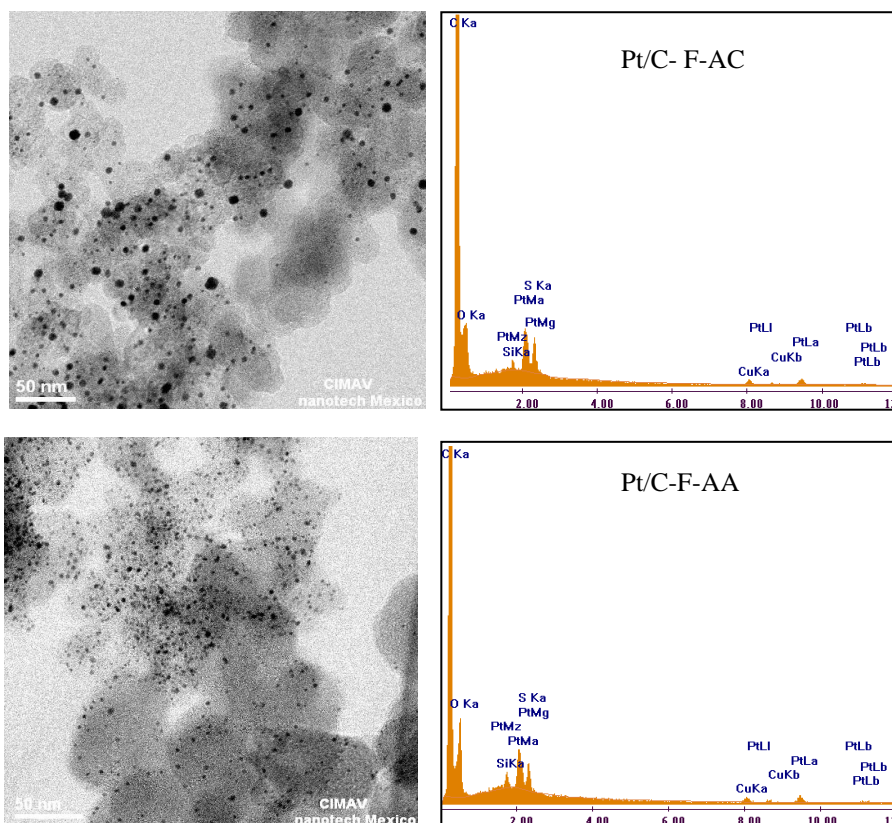


Figura 2. Imágenes de TEM y EDS de los catalizadores Pt/C-F-AC y Pt/C-F-AA sintetizados por el método de foto deposición en fase líquida utilizando H_2PtCl_6 y $Pt(acac)_2$ como precursores

3.2 Resultados de la caracterización electroquímica.

La figura 3 presenta el ciclo final de las voltamperometrías cíclica típica de activación, a 100 mV s^{-1} para los compuestos de Pt/C que se obtuvieron por distintos métodos de síntesis y utilizando los diferentes precursores. Los voltamperogramas de la figura 3, indican el comportamiento característico del platino, mostrando que las mejores respuestas son los compuestos que se sintetizaron utilizando como precursor al $Pt(acac)_2$ y el mejor método de síntesis fue el de foto-deposición, lo cual es consistente para ambos precursores. Los voltamperogramas de los compuestos de Pt/C sintetizados a partir del H_2PtCl_6 muestran una baja densidad de corriente y el pico de reducción de oxígeno muy poco definido, lo que nos indica en una primera instancia una baja distribución del platino sobre el soporte.

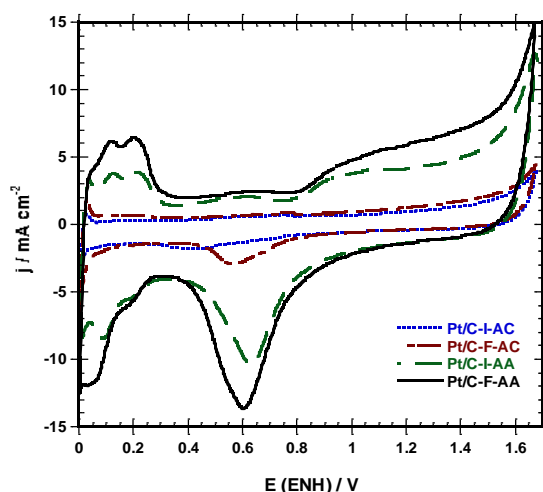


Figura 3. Voltamperogramas de los compuestos de Pt/C utilizando impregnación y foto-deposición en fase líquida como técnicas de síntesis y H_2PtCl_6 y $Pt(acac)_2$ como precursores

En las curvas de polarización de la figura 4, se muestran las respuestas del EDR para el compuesto Pt/C sintetizado por foto-deposición y utilizando $Pt(acac)_2$ como precursor del platino. En las reacciones electroquímicas, la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos y uno de los dos se comporta como la etapa determinante, dependiendo de su velocidad relativa. En las curvas de polarización de la Figura 4 se pueden apreciar tres zonas, una a bajos sobrepotenciales, entre 0.96 y 0.80 V/ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que la *densidad de corriente*, j , es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, ω . A altos sobrepotenciales, entre 0.6 y 0.1 V/NHE, se observa una variación de la densidad de corriente límite dependiente de la velocidad de rotación ya que el proceso está controlado por el transporte de masa. En este rango de potencial existen mesetas horizontales bien definidas, indicado que existe una buena dispersión del catalizador sobre el soporte y la difusión del oxígeno sobre los sitios activos del catalizador es eficiente, esto representa que la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo con la suficiente velocidad que permite al sistema tener un control total de la velocidad de reacción por medio de la difusión. Finalmente se observa una zona con control mixto se observa en un rango de potencial entre 0.80 y 0.6 V/NHE, donde la transferencia electrónica y el transporte de masa, contribuyen a la velocidad de reacción.

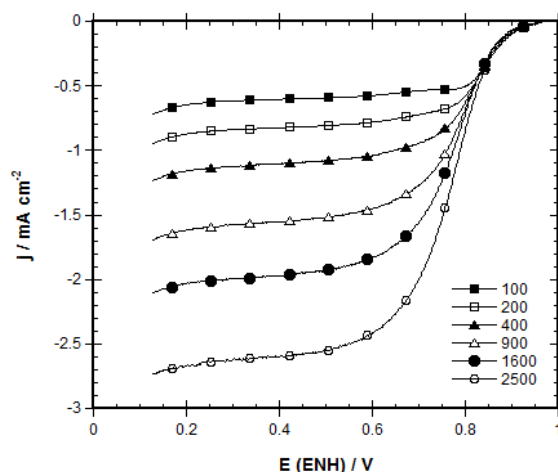


Figura 4. Voltametría lineal para el compuesto de Pt/C utilizando foto-deposición en fase líquida como técnica de síntesis y $\text{Pt}(\text{acac})_2$ como precursor.

Las respuestas de voltametría lineal de la figura 5 para el compuesto sintetizado por impregnación, utilizando como precursor al H_2PtCl_6 , muestran una zona de difusión menos definida, en un rango de potencial muy corto de 0.4 a 0.1 V/ENH. Esto se observa cuando el catalizador no está bien distribuido sobre el soporte y la difusión del oxígeno hacia los centros activos es deficiente, por lo que la velocidad de reacción es más lenta, lo que genera que la meseta de difusión este inclinada y definida en un rango de potencial menor.

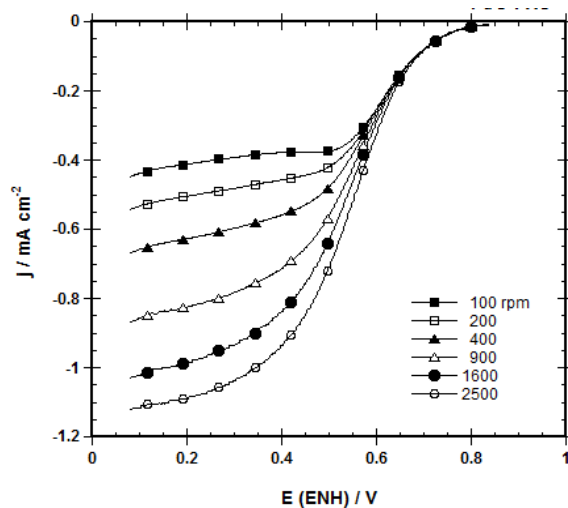


Figura 5. Voltametría lineal para el compuesto de Pt/C utilizando impregnación como técnica de síntesis y H_2PtCl_6 como precursor.

La densidad de corriente total, j , mostrada en las figuras 4 y 5, generada en un electrodo preparado con una película delgada de catalizador, está compuesta por la densidad de corriente cinética, j_k , por la densidad de corriente límite, j_L , y la densidad de corriente difusional en la película de Nafion, j_f . La corriente difusional en la película de Nafion no es significativa cuando se aplica una película delgada, como es el caso de este estudio (8 μ l de solución preparada con 6 μ l de Nafion líquido en 60 μ l de alcohol), ecuación 6.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} + \frac{i}{j_f} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (6)$$

La corriente cinética es proporcional a la actividad intrínseca del catalizador. La constante B es $0.2nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}$, donde 0.2 es la constante usada cuando ω esta expresada en revoluciones por minuto, C es la concentración de oxígeno en el electrolito ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D es el coeficiente de difusión del oxígeno en una solución de ácido sulfúrico ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y ν es la viscosidad cinemática del ácido sulfúrico ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

En la figura 6 se observa una relación semi-logarítmica, para cada compuesto de Pt/C sintetizado, denominadas pendientes de Tafel.

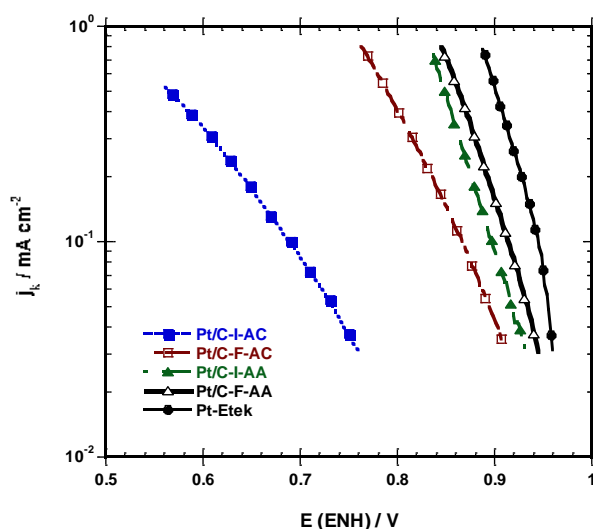
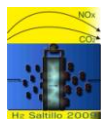


Figura 6. Pendientes de Tafel para compuestos de Pt/C sintetizados por impregnación y foto-deposición, utilizando H_2PtCl_6 y $Pt(acac)_2$ como precursores.



Estas pendientes de Tafel se obtuvieron realizando las correcciones a la densidad de corriente total por la contribución del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético, deducidos de la Figura 5 y utilizando la ecuación 7.

$$j_k = \frac{j_L}{j_L - j} \quad (7)$$

En la Tabla II se indica un resumen de los parámetros cinéticos calculados para los catalizadores de Pt/C sintetizados. Los compuestos que se sintetizaron utilizando como precursor el H_2PtCl_6 (I-AC y FD-AC) muestran una pendiente de Tafel alrededor de -120 mV dec^{-1} , pero los compuesto sintetizados a partir del $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (I-AA y FD-AA) presentan una pendiente de Tafel menor, alrededor de 70 mV dec^{-1} , además de un desplazamiento de la pendiente hacia potenciales más positivos, lo que indica que los compuesto sintetizados a partir del acetil acetonato tienen una mejor dispersión y el oxígeno presenta una mejor difusión entre los centros activos, siendo estos resultados consistentes con lo que se observó en las voltametrías lineales y en las micrografías de TEM.

Tabla II. Parámetros cinéticos de compuestos Pt/C.

Electrocatalizador	Eca (ENH) / V	-b mV dec^{-1}	α	j_0 mA cm^{-2}	Potencial / V $j = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$
Pt/C-I-AC	0.83	127	0.46	6.62×10^{-6}	0.69
Pt/C-F-AC	0.95	118	0.49	9.69×10^{-5}	0.86
Pt/C-I-AA	0.96	74	0.79	4.20×10^{-6}	0.90
Pt/C-F-AA	0.96	73	0.79	5.04×10^{-6}	0.91
Pt Etek	0.96	70	0.82	1.16×10^{-5}	0.94

4. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de tamaño nanométrico de Pt/C empleando impregnación y fotodeposición en fase líquida, variando la fuente precursora de platino (H_2PtCl_6 y $\text{Pt}(\text{acac})_2$). Se encontró un efecto en las propiedades físicas y electrocatalíticas en materiales sintetizados con diferentes fuentes de platino.

Los resultados de DRX y TEM/EDS confirman la presencia y contenido de un 5% de platino. El tamaño y dispersión de las partículas de Pt depositadas sobre carbón varía de acuerdo al método de síntesis utilizado. El menor tamaño de partícula (1-5 nm) se obtuvo utilizando $\text{Pt}(\text{acac})_2$ como precursor de Pt y utilizando el método de foto-deposición en fase líquida.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

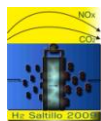
El análisis cinético muestra que el mejor catalizador para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido es el compuesto sintetizado por el método de fotodeposición, utilizando como precursor el $\text{Pt}(\text{acac})_2$, con una pendiente de Tafel de 74 mV dec^{-1} y con un sobrepotencial menor de solo 30 mV respecto al Pt E-tek a una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} . Con estos resultados se pueden iniciar los estudios del desempeño de este catalizador en una pila de combustible para determinar su estabilidad y tiempo de vida.

5.- Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Ref. 46094, por la beca doctoral de B. Ruiz Camacho. Se agradece al ICYTDF (Proyecto PICS08-37) y al IPN (SIP-20090433) por el financiamiento para el desarrollo del proyecto. Asimismo, se agradece profundamente al CIMAV (F. Pola y M. Miki) por las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

6.- Referencias

- ¹ Handbook of Fuel Cells- Fundamentals Technology and Applications, vol. 3-4, 2003.
- ² A. J. Appleby, Int. J. Hydrogen Ener. 19 (1994)175.
- ³ L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, J. Power Sources 156 (2006) 171.
- ⁴ N. Alonso Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, Electrochim. Acta 40 (5) (1995) 567.
- ⁵ M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo, J. Power Sources 163 (2007) 671.
- ⁶ M. Watanabe, H. Uchida and M. Emori, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3129
- ⁷ W. B. Cicero, Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, L.B. Aldaléa Marques, E.P. Marques, H.Wang, J. Zhang, J. Power Sources 173 (2007) 891.
- ⁸ Z. Dong-Yun, M. Zi-Feng, W. Guoxiu, C. Jun, C. W. Gorden, L. Hua-Kun, Catal Lett 122 (2008) 111.
- ⁹ C. Tao, Guo-peng W., Zhao-chi F., Jian-ying S., Gui-jun M. Pin-liang Y. Chin. Journal of Chemical Physics 20, (2007) 483.
- ¹⁰ B. Ruiz Camacho, R. G. González-Huerta, M. A. Valenzuela, Fotodepósito de Pt sobre TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-C}$, XI Congreso Mexicano de Catálisis. 2009.
- ¹¹ H. Einaga, M. Harada, Langmuir, 21 (2005) 2578.
- ¹² C. Crisafulli, S. Scirè, S. Giuffrida, G. Ventimiglia, R. Lo Nigro, Applied Catalysis A: General 306 (2006) 51.



**SYNTHESIS AND EVALUATION OF Pt-ALLOYS SUPPORTED ON MWCNTs
AS ETHYLENE GLYCOL-TOLERANT ORR CATHODES**

D. Morales-Acosta¹, L.G. Arriaga¹, L. Alvarez-Contreras², S. Fraire Luna³, F. J. Rodríguez Varela^{3*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México.

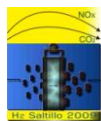
³Grupo de Recursos Naturales y Energéticos, Cinvestav Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Monterrey Km. 13.5, Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

*Tel (844) 438-9612, e-mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

In this work, a Pt-Co/MWCNT alloy (atomic ratio 70:30) was synthesized and evaluated as oxygen reduction reaction (ORR) cathode for Direct Ethylene Glycol Fuel Cells (DEGFC) applications. The alloy showed good performance for the ORR in acid medium, while in the presence of 0.125M EG (C₂H₆O₂) the MWCNTs-supported electrocatalyst showed a very high selectivity for the cathodic reaction and a high degree of tolerance to the organic fuel, i.e., a very small shift in the onset potential for the ORR, E_{onset} , and no peak current densities associated to the oxidation of EG, a detrimental effect of organic fuels normally observed in the case of Pt-alone electrocatalysts.

Palabras clave: MWCNTs, Pt-alloys, ethylene glycol, Oxygen Reduction Reaction, Direct Ethylene Glycol Fuel Cells



1.- Introduction

On the road to commercialization, highly performing and electrochemically stable Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs) must overcome several technical issues. One of the most important is the development and test of novel electrocatalysts as cathodes which must be highly active for the ORR, selective and tolerant to organic fuels. Pt-alloys have outperformed Pt-alone cathodes in this application due to their high degree of tolerance to organic molecules.^{1, 2, 3} Such alloys show an electrochemical behavior where apparently no adsorption of liquid fuels on their surface takes place, thus preferentially adsorbing and promoting the reduction of O₂ at relatively low overpotentials.

Methanol is the most studied fuel in DAFCs, but this alcohol is toxic.⁴ Hence, other liquid fuels are being proposed as an alternative to MeOH. Ethylene glycol is an interesting option due to its high theoretical capacity and because is markedly less dangerous than methanol.^{4, 5, 6} However, it has been demonstrated that EG also permeates through commercially available membranes, leading to the same *crossover* predicament as seen in the case of ethanol and methanol.^{1, 5} Related to this phenomena, recent studies show that Pt-Pd alloys or Pd-alone electrocatalysts uphold a superior performance for the ORR in EG-containing solutions related to Pt-alone materials, confirming the degree of tolerance of such cathode materials to the alcohol. This catalytic characteristics make them candidate materials for DEGFCs cathode applications.^{7, 8}

The aim of this exploratory work is to study the behavior of a MWCNTs-supported Pt-Co alloy (atomic ratio 70:30) for the ORR in the presence of C₂H₆O₂ in acid medium. Even though this may not be the optimized chemical composition of this alloy for the ORR, its electrochemical performance is presented and compared to that of a commercial Pt/C electrocatalyst.

2.- Experimental Section

2.1 Synthesis of Pt-Co/MWCNT

The synthesis procedure by the impregnation-reduction method using NaBH₄ (Sigma Aldrich) has been described previously.⁹

2.4 Catalytic ink and electrochemical set-up

Experimental details regarding the preparation of the catalytic ink have been described elsewhere.¹⁰ A brief description of the procedure is as follows: separately, each of the electrocatalysts was sonicated in deionized water and Nafion solution (DuPont). Then, 10 μ L of the solution was dispersed onto a polished glassy carbon

disc (5 mm diameter). A bipotentiostat AFCBP1 from Pine Inst. was used to characterize the electrodes with a platinum mesh and a silver chloride (Ag/AgCl) as the counter electrode and the reference electrode, respectively. In this study, all potentials are reported vs. the standard hydrogen electrode (SHE). After activation of the electrocatalysts in deaerated electrolytes (with N_2), linear scan voltammetry (LSV) measurements taken under rotating conditions at 25 °C were performed in O_2 -saturated 0.5M H_2SO_4 or 0.5M $H_2SO_4 + 0.125M C_2H_6O_2$ solutions. The scan rate was 5 mV/s.

3.- Results and Discussion

Figure 1 depicts the polarization curves of the ORR at Pt-Co/MWCNT at different rotating rates (ω , in rpm). The expected increase in current densities at higher values of ω can be clearly seen in the Figure. The curves can be divided in the three regions (kinetic, mixed and diffusional) normally observed for Pt-based electrocatalysts. For the sake of comparison, the LSV of the ORR at commercial Pt/C with $\omega=1600$ rpm is also shown in Figure 1. The ORR current density at the Pt electrocatalyst is higher than that of Pt-Co/MWCNT with the same rotating rate. Moreover, E_{onset} is evidently higher on Pt/C than the value of E_{onset} on Pt-Co/MWCNT. Therefore, it is clear that the catalytic activity of Pt₇₀-Co₃₀/MWCNT for the ORR is lower than the activity of the Pt/C electrocatalyst.

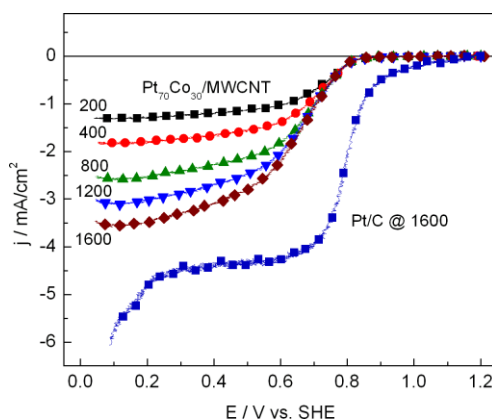


Figure 1. ORR at home-prepared Pt-Co/MWCNT and commercial Pt/C.

Figure 2 shows the LSVs of the ORR ($\omega=1600$ rpm) at Pt-Co/MWCNT in the absence and presence of 0.125M EG. It can be clearly observed that the presence of $C_2H_6O_2$ do not change the shape of the polarization curve, an indication that the catalytic activity of the Pt-Co/MWCNT alloy for the ORR remains

unaffected in the solution containing the fuel. The LSV of the ORR in the presence of the same concentration of EG with Pt/C as the cathode is also shown in this Figure. Evidently, E_{onset} shifted to more negative values. Also, a high peak current density emerged with EG (not shown), a typical behavior of Pt/C when organic substances are present.^{1, Error! Bookmark not defined.} Such poor behavior of the Pt/C electrocatalyst significantly increases the cathode overpotential, diminishing the efficiency of the fuel cell.

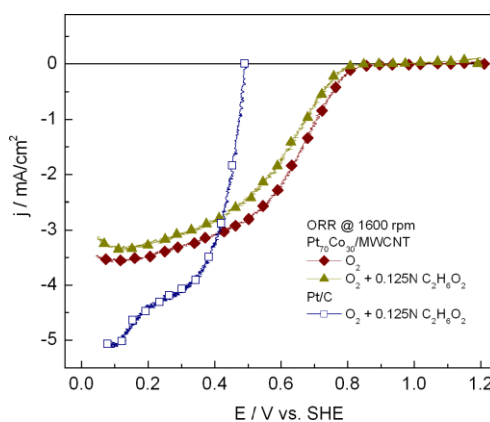


Figure 2. Polarization curves of the ORR at home-prepared Pd/C.
Electrolyte: 0.5M H₂SO₄. Temperature: 25°C. Scan rate: 5 mV/s.

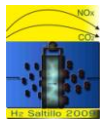
4.- Conclusions

The electrocatalyst showed a high activity toward the ORR, although its chemical composition is not optimized, as demonstrated by the fact that the performance this alloy was lower than Pt/C for this reaction. The tolerance characteristics to EG of the Pt-Co/MWCNT, however, are very important, sustaining a high performance in acid solution containing the organic molecule.

5.- Acknowledgements

The authors wish to thank the National Council for Science and Technology (Conacyt-México) for financial support through Grant No. 52024.

6.- References



-
- ¹ F.J. Rodríguez Varela and O. Savadogo, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 4 (2009) 17.
 - ² T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati and E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 164 (2007) 111.
 - ³ E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. Garcia, E.A. Ticianelli, E. Pastor, and E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 355.
 - ⁴ U.B. Demirci, *Environ. Int.* 35 (2009) 626.
 - ⁵ E. Peled, V. Livshits, T. Duvdevani, *J. Power Sources* 106 (2002) 245.
 - ⁶ V. Livshits, A. Philosoph and E. Peled, *J. Power Sources* 178 (2008) 687.
 - ⁷ F. J. Rodríguez Varela, S. Fraire Luna, R. Dabek Klapco, *J. New Mat. Electrochem. Systems* (2009) in press.
 - ⁸ F. J. Rodríguez Varela, S. Fraire Luna and O. Savadogo, *Energies* (2009) submitted.
 - ⁹ D. Morales-Acosta, L.G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, S. Fraire Luna and F.J. Rodríguez Varela, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1414.
 - ¹⁰ F.J. Rodríguez Varela and O. Savadogo, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B618.



DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO DE MATERIALES DE ELECTRODO Ni-TR (TR = La, Ce) SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO.

A. M. Torres-Huerta¹, M. A. Domínguez-Crespo^{1*}, E. Ramírez-Meneses¹, C. Yáñez-Zamora², I. Ávila-García³.

¹ IPN, CICATA-Altamira Km. 14.5 carretera Tampico - Puerto Industrial. Altamira, Tamaulipas. CP 89600

² Alumna de PTA del CICATA-ALTAMIRA

³ IPN, ESIQIE, UPALM Zacatenco, México, D. F.

¹Tel (55)57296000 ext. 87512, Fax (55)57296000 ext 87517, mdominguezc@ipn.mx,
adcrespo2000@yahoo.com.mx

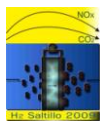
RESUMEN

A nivel industrial, el uso de la tecnología de celdas de combustible está todavía limitada debido sobre todo a los altos costos de las partes que la constituyen y los costos relacionados con su operación. El material de electrodo con mayor electroactividad es el Pt, pero debido a su costo elevado se han tenido que buscar electrocatalizadores alternativos con un balance entre costo y actividad. Uno de los materiales que más se ha utilizado es el Níquel en conjunto con algunas de sus aleaciones. Este material ha demostrado un buen desempeño utilizando bajos sobrepotenciales en reacciones tradicionales como las reacciones de evolución de hidrógeno (REH) y oxígeno (REO), así como una alta resistencia a la corrosión y bajo costo. Particularmente, aleaciones binarias y ternarias han demostrado un incremento importante en la actividad de la REH al compararla con los materiales en su estado puro o masivo. Por esta razón, en la búsqueda de nuevas alternativas con una aceptable eficiencia al compararla con los materiales a bajo costo, en este trabajo se obtuvieron materiales Ni-TR (TR = La, Ce) por el método de reacción de estado sólido, a partir de: a) acetilacetatos metálicos y b) polvos metálicos. Estos materiales se sinterizaron durante 3 h a diferentes temperaturas (795 °C ó 920 °C, 1000 °C and 1200 °C) a fin de evaluar su efecto en el desempeño electroquímico de los electrocatalizadores. La caracterización estructural y morfológica de materiales se realizó por las técnicas de DRX y MEB, respectivamente. Asimismo, el desempeño electroquímico de los materiales de electrodo se evaluó en la REH utilizando voltametría cíclica (VC) y curvas potenciodinámicas. Los resultados obtenidos muestran que a bajas temperaturas se obtiene una mezcla de óxidos (NiO, CeO₂ y LaNiO₃); sin embargo a medida que la temperatura de sinterizado se incrementa, se alcanza la formación de las aleaciones NiO-CeO₂ y NiO-LaNiO₃, respectivamente. Al mismo tiempo se observó una clara dependencia de la actividad electrocatalítica con la fuente obtención de estos materiales (Ni-TR).



1.-Introducción

Las celdas de combustible constituyen en la actualidad una de las principales tecnologías que son objeto de continuas investigaciones a fin de encontrar fuentes alternativas de energía, con un bajo impacto al medio ambiente; pero su utilización se ha visto limitada por factores tales como el elevado costo de los distintos componentes que conforman el dispositivo.¹ En este sentido, la electrólisis del agua es, hasta ahora, el único método desarrollado que se utiliza para la producción del hidrógeno en grandes cantidades; sin embargo, este método es muy costoso y tiene un gran consumo de energía, lo cual es directamente proporcional al voltaje de la celda utilizado para operar la electrolización. Así mismo, el costo de producción de hidrógeno electrocatalítico puede disminuirse por la reducción de los sobrepotenciales de las reacciones del electrodo, así como, a la selección de materiales de electrodo de bajo costo con buena actividad electrocatalítica.² En los últimos años, se ha generado un gran interés en desarrollar materiales electrocatalíticos nanoestructurados, los cuales permitan obtener propiedades similares a las del Platino.³ El Níquel se ha considerado uno de los materiales más importantes debido a su bajo costo, resistencia a la corrosión y reducción del sobrepotencial cuando se combina con otros materiales, confiriéndole atractivas aplicaciones en electrocatalisis.⁴ Al respecto, estudios previos han demostrado que aleaciones binarias como es el caso de las aleaciones de Ni-Co, Ni-Zn, Ni-Mo, Ni-Fe, Ni-Cr,^{5,6,7} entre otras, presentan un incremento importante en la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) y oxígeno (REO) comparada incluso con los parámetros cinéticos que presentan los metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh); este incremento se ha atribuido a las características sinérgicas de los elementos que conforman la aleación así como, al incremento del área superficial de los electrodos.^{8,9,10} Por otra parte, varios autores han demostrado que la combinación de Ni o Co con Mo mediante aleado mecánico presenta un cambio sustancial en el incremento de la actividad catalítica sobre la REH, incrementando el área superficial debida a la disminución del tamaño de grano.^{11,12} Uno de los métodos en los cuales se enfoca esta investigación es el de reacción en estado sólido, debido a que es un método conveniente para la preparación de compuestos intermetálicos y de soluciones sólidas. Este método tiene la ventaja de preparar compuestos intermetálicos de sistemas caracterizados por tener una gran diferencia en los puntos de fusión, así como fases con tamaño de grano nanométrico y fases metaestables, resultando una disminución del tamaño de grano y, en consecuencia, una mayor área superficial.¹³ El objetivo de este trabajo es evaluar las propiedades electrocatalíticas en la REH de materiales de electrodo $Ni_{70}TR_{30}$ (TR= Ce y La) % en peso, producidos por el método de reacción en estado sólido. Para ello, se evaluaron dos series de experimentos, la primera utilizando una mezcla de polvos metálicos de Ni y acetilacetionato de Cerio o Lantano; mientras que en la segunda serie, la reacción se efectuó a partir de acetilacetatonatos de Níquel, Cerio y Lantano, respectivamente. Asimismo, se evaluó el efecto de la temperatura de sinterización en la morfología,



estructura, tamaño de partícula y fases presentes mismas que se correlacionaron con la actividad catalítica mostrada. Finalmente, las propiedades electrocatalíticas de los polvos obtenidos fueron determinadas mediante voltametría cíclica y curvas potenciodinámicas en una solución deaerada de NaOH 1M.

2.- Parte experimentales

Método de reacción en estado sólido

En este trabajo se desarrollaron dos rutas de síntesis: 1) utilizando polvos metálicos de Ni de alta pureza, 2) a partir de acetilacetatos de Ni 99.99% de pureza. Los precursores de Ce y La fueron acetilacetatos de Ce y La, respectivamente. Las mezclas de polvos se molieron en un mortero de ágata hasta formar una mezcla homogénea, con una composición calculada de los metales en una relación en peso de $\text{Ni}_{70}\text{TR}_{30}$. Posteriormente, las muestras se evaluaron en tres temperaturas de reacción (795 °C, 1000 °C y 1200 °C para el precursor de Cerio y 920 °C, 1000 °C y 1200 °C para el precursor de Lantano) durante un período 3 h utilizando una mufla de convección forzada (Thermoline serie 48000). Las temperaturas de inicio (795 °C y 920 °C) se determinaron considerando los puntos de fusión de los metales de Cerio y Lantano, respectivamente. Las muestras serán etiquetadas como NiCe-Ac, NiLa-Ac cuando los electrocatalizadores se prepararon a partir de acetilacetatos, mientras que las muestras se nombrarán como NiCe-p, NiLa-p cuando se prepararon en combinación con polvos metálicos y acetilacetatos de cerio o lantano.

Caracterización estructural y morfológica

La estructura de los polvos sintetizados fue determinada mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando una radiación de Cu α ($\lambda=0.154$ nm) en un difractómetro Brucker de la serie D8, el intervalo utilizado para la medición fue de 20-90° (2 θ) a una velocidad de 2° min⁻¹. La morfología de las muestras fue determinada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), utilizando un equipo JEOL JSM-6300 operando con un voltaje de aceleración de 20 kV y diferentes aumentos.

Evaluación electrocatalítica

El estudio de la actividad electrocatalítica de los polvos sintetizados se realizó mediante un potenciostato/galvanostato/ZRA Reference 600 acoplado a una computadora personal. Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos (referencia, de trabajo y contraelectrodo) marca Pyrex, diseñada para trabajar a diferentes temperaturas y una atmósfera inerte. El electrodo de referencia utilizado fue el electrodo de calomel saturado, ECS (0.2415 V vs RHE), mientras que una barra de grafito se utilizó

como contra electrodo. El electrodo de trabajo se preparó con una mezcla de grafito y material sintetizado ($\text{Ni}_{70}\text{-TR}_{30}$) en una relación 4:1, respectivamente. Posteriormente, se adicionaron unas gotas de aceite de silicón hasta obtener una pasta homogénea. La pasta obtenida fue introducida en un tubo de plástico de 7 cm de longitud con un diámetro de 0.5 cm, el área de contacto del electrodo fue de 0.071 cm^2 . Todos los experimentos se llevaron a cabo dentro de una solución acuosa de NaOH 1M deaerada con una atmósfera de N_2 . La caracterización electroquímica de los electrodos se realizó mediante voltametría cíclica, utilizando una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , en un intervalo de potencial entre -1400 mV y 500mV vs ECS, comenzando a partir del potencial a circuito abierto ($E_i=0$), durante 10 ciclos de potencial. Cada experimento se realizó utilizando una superficie nueva y los resultados presentados son un promedio de al menos 3 repeticiones. Para asegurar la estabilidad de los electrodos todas las muestras fueron evaluadas inicialmente con voltametría cíclica y posteriormente, la variación en el potencial se siguió mediante potencial a circuito abierto hasta que se alcanzó el equilibrio, para posteriormente realizar la evaluación potenciodinámica. Los parámetros cinéticos se calcularon a partir de las curvas de polarización lineal. Las curvas de polarización lineal se obtuvieron con un barrido en dirección negativa desde el potencial de equilibrio ($E_{i=0}$) vs ECS hasta llegar a un potencial final de -1,600 mV, con una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} . El área activa del electrodo de trabajo utilizado es de aproximadamente el 20% del área geométrica en contacto con la solución electrolítica.

3.- Resultados y discusión

Las Figuras 1a-b y 2a-b muestran los resultados de difracción de rayos-X obtenidos para las muestras NiCe-Ac, NiCe-p, NiLa-Ac y NiLa-p obtenidos a diferentes temperaturas de reacción, respectivamente. En general, en el caso de las muestras preparadas a partir de acetilacetatos de cerio y níquel, los espectros de DRX presentan un incremento en la cristalinidad de los materiales de electrodo con la temperatura de reacción (Figura 1a). Como se puede apreciar en estos resultados, las muestras exhiben las reflexiones características de los óxidos de cerio (Ce^{4+}) y níquel desde bajas temperaturas de reacción y posteriormente, solo se observa un incremento en la intensidad de los picos. A partir de estos resultados, se puede decir que con estos materiales (Ni-Ce-Ac) no presentan reflexiones características correspondientes a la formación de aleaciones o compuesto intermetálicos. Similares resultados se observaron cuando se realizó una mezcla de polvos metálicos de níquel + acetilacetato de cerio (Figura 1b). En este último caso, sin embargo, al parecer se tiene una mayor cristalinidad de los materiales.

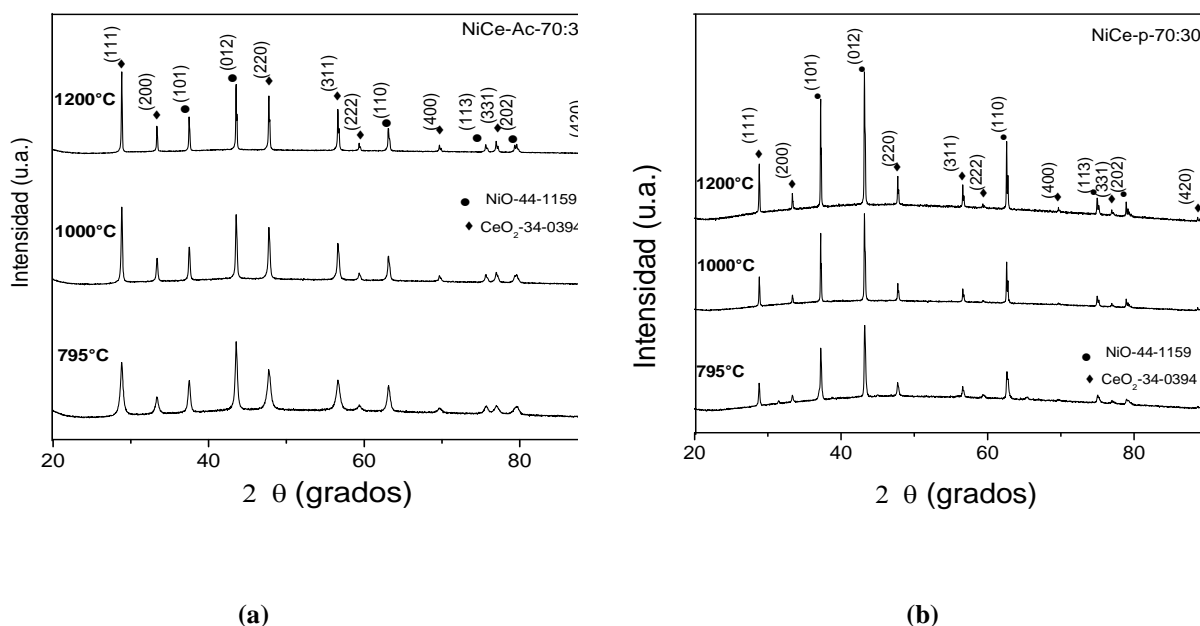


Figura 1. Difracción de rayos-X de las muestras preparadas a tres temperaturas de reacción (795 °C, 1000 °C y 1200 °C) utilizando a) acetilacetonatos de níquel y cerio y b) mezcla de polvos metálicos de níquel con acetilacetonato de cerio.

Un resultado particularmente interesante se presenta con la síntesis de materiales de electrodo a partir de acetilacetonatos de níquel y lantano (Figura 2a). En este caso, desde temperaturas bajas de reacción se obtiene la formación de un compuesto intermetálico ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$), en conjunto con óxido de níquel; sin embargo, a altas temperaturas de reacción se presenta la aparición de diferentes reflexiones correspondientes a otro compuesto, lo que sugiere que el compuesto obtenido a baja temperatura es inestable y comienza a transformarse a 1000 °C, observándose la transformación total a 1200 °C. Finalmente, para el caso de la mezcla polvos de níquel + acetilacetonatos de lantano se observa un comportamiento diferente al obtenido con mezclas de acetilacetonatos (Figura 2b); es decir, el lantano está formando un solo compuesto estable con el Ni ($\text{La}(\text{NiO}_3)$), ya que no cambia con la temperatura. Las diferencias observadas en los materiales de electrodo sintetizados, se atribuyen a las características sinérgicas que presenta cada precursor de tierras raras en el sistema de reacción de estado sólido y el precursor de níquel, las cuales causan cambios en las propiedades texturales con la temperatura de reacción. La cinética de descomposición de los acetilacetonatos

se ve afectada por la presencia de los polvos de níquel estabilizando la formación del compuesto obtenido a bajas temperaturas. Se calcularon los tamaños de cristal utilizando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

donde t es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X (0.15405 nm para Cu K α), B es el ancho de pico tomado a la mitad de la intensidad máxima de un pico de difracción en un ángulo θ .

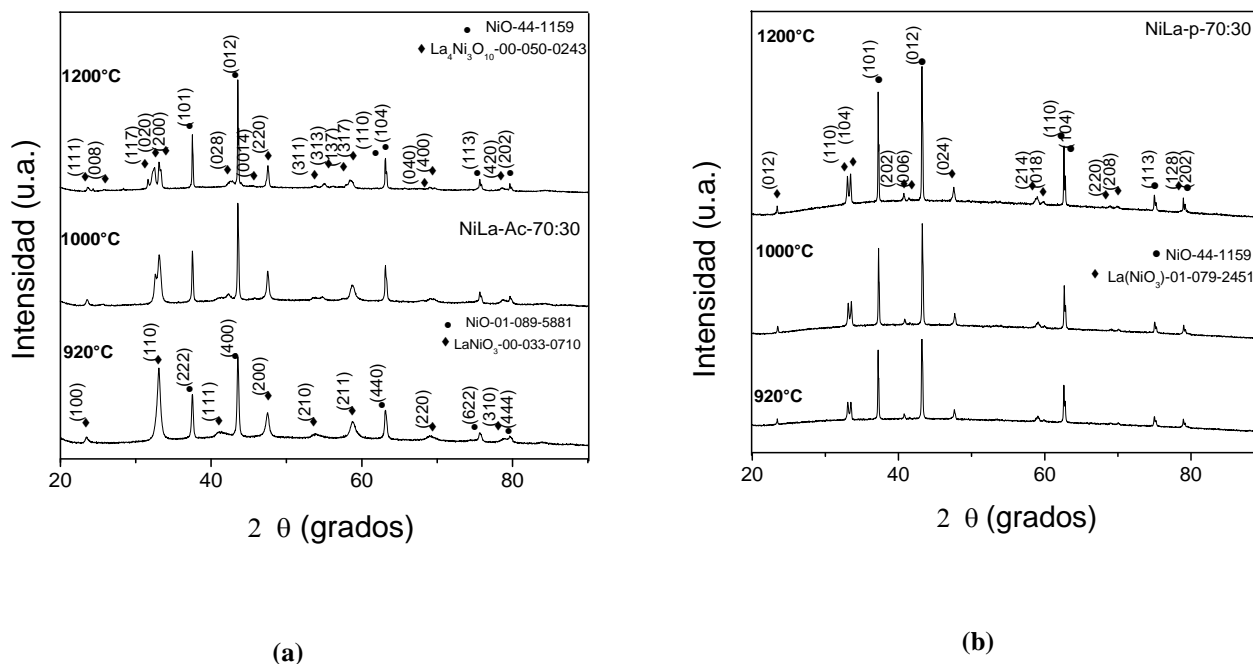


Figura 2. Difracción de rayos-X de las muestras preparadas a tres temperaturas de reacción (920 °C, 1000 °C y 1200 °C) utilizando a) acetilacetatos de níquel y lantano y b) mezcla de polvos metálicos de níquel con acetilacetato de lantano.

Los tamaños promedio de los cristales de CeO₂ son de 30 nm, los de NiO son de 27 nm y permanecieron sin cambios a las diferentes temperaturas, tanto cuando se usaron acetilacetatos como para cuando se usaron polvos de níquel y acetilacetato de cerio. Para el caso de los compuestos de lantano obtenidos utilizando únicamente acetilacetatos, el tamaño de cristal a 920 °C fue de 28 nm y disminuyó a 24 nm al aumentar la

temperatura a 1000 °C y 1200 °C; mientras que, para el compuesto obtenido de la mezcla de polvo de níquel y acetilacetato de lantano, el tamaño promedio fue de 24 nm a las tres diferentes temperaturas. El NiO obtenido al utilizar lantano, no varió su tamaño (27 nm) respecto al obtenido con el precursor de cerio.

Los diagramas TGA/DSC (Figuras 3 a-b) muestran que el $\text{Ce}(\text{acac})_3$ descompone muy lentamente y es después de los 350 °C en que la descomposición es casi total; mientras que, el $\text{La}(\text{acac})_3$ empieza a descomponer a partir de los 100 °C. Además del hecho de que existe un cambio en el estado de oxidación del Ce (de +3 a +4), lo que lleva a la formación del CeO_2 , el cual al ser muy estable no reacciona con el Ni para formar una monofase.

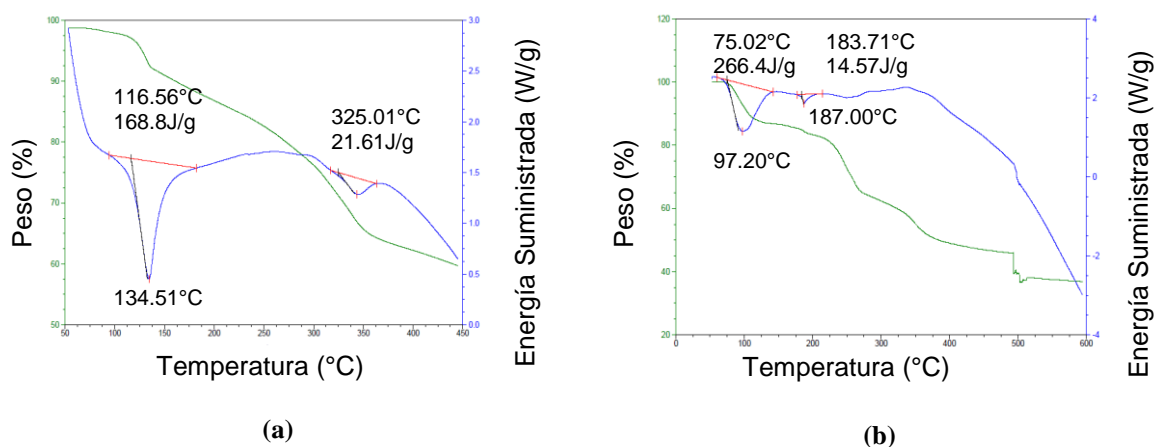


Figura 3. Diagramas TGA/DSC de los precursores utilizados en esta experimentación (a) acetilacetato de Lantano y (b) acetilacetato de cerio.

La caracterización microestructural de los materiales de electrodo a la temperatura en donde se observaron los cambios más significativos (1200 °C) durante las mediciones de DRX se pueden observar en las figuras 4 a-d. La influencia del precursor en los materiales sintetizados se observa claramente en estas micrografías. En primer lugar, analizando las micrografías de los materiales NiCe, se puede observar que los óxidos de níquel y cerio son más uniformes en forma y tamaño cuando los materiales son sintetizados a partir de acetilacetatos de níquel en combinación con el de cerio (Figuras 4 a-b). En este caso, los aglomerados obtenidos presentan una forma semiesférica con tamaños de partícula variable que van desde 0.5 μm a 2 μm aproximadamente (Figura 4a). La parte más clara de la imagen corresponde a los óxidos de cerio mientras que la oscura corresponde al óxido de níquel. Por su parte, los materiales sintetizados con polvos metálicos de níquel y

acetilacetatonatos de cerio presentan formas muy irregulares con tamaños de partícula que van desde 10 hasta 50 μm para el caso de níquel, mientras que el cerio (partículas blancas) muestra tamaños de partícula muy pequeñas que van desde 0.3 μm hasta 5 μm (Figura 4b).

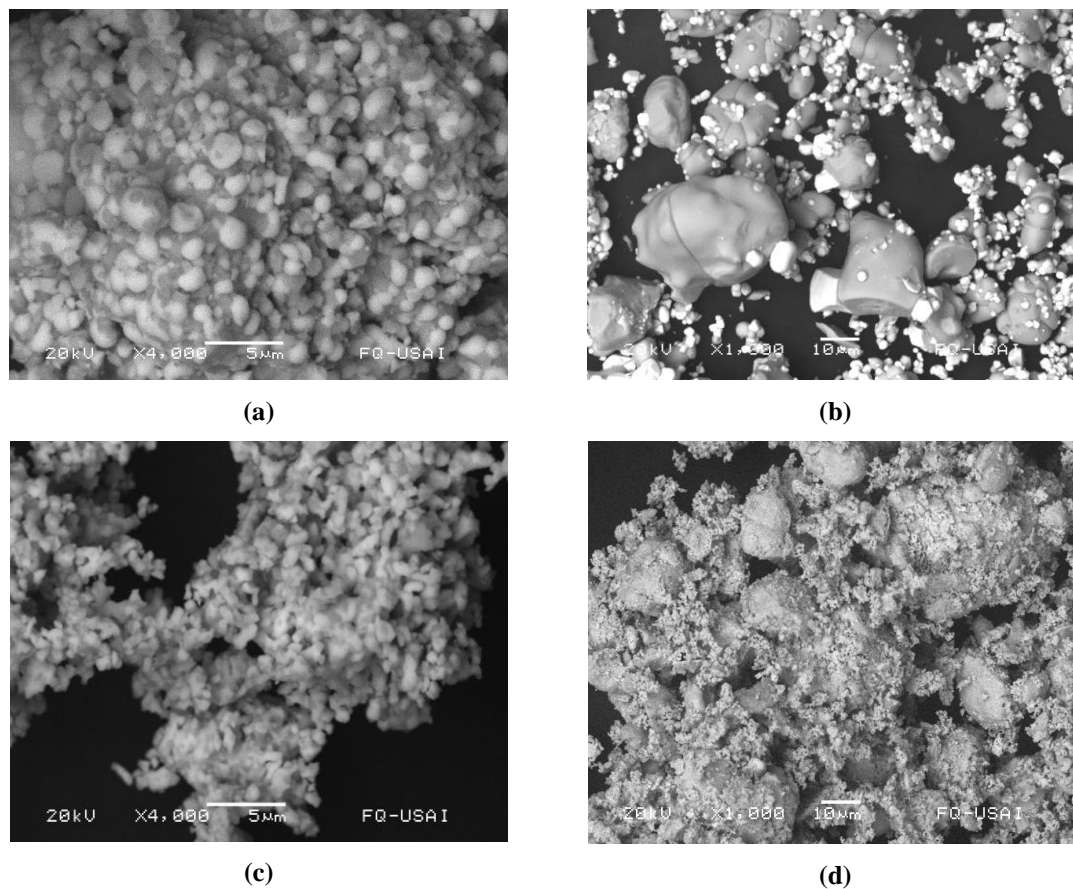
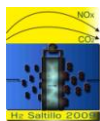


Figura 4. Micrografías de los materiales de electrodo sintetizados a una temperatura de 1200 °C. (a) *NiCe-Ac*, (b) *NiCe-p*, (c) *NiLa-Ac* y (d) *NiLa-p*.

Por otro lado, aglomerados uniformes (en forma y tamaño) correspondientes a una aparente aleación homogénea se observa para el caso de los materiales NiLa cuando estos se sintetizaron con precursores de acetilacetonato, estos aglomerados parecen estar formados por tamaños de partícula muy uniformes de aprox. 0.7 μm (figura 4c). Es también evidente que la rugosidad y por ende el área superficial de estos aglomerados



no sufre cambios apreciable en el intervalo de reacción evaluado. En comparación, cuando se utilizaron como precursores polvos metálicos, los aglomerados se incrementan considerablemente de tamaño, ya que partículas de níquel se aglomeran y las de lantano parecen incorporarse a la matriz de níquel a medida que la temperatura de reacción se incrementa, como previamente se observó en las mediciones de DRX. El tamaño de partícula de estos materiales varía entre 10 y 450 μm (Figura 4d).

Durante el proceso de formación de la aleación, la reacción tiende a disminuir o incrementar el tamaño de partícula, el cual depende del tipo de precursor utilizado para la síntesis. Cuando el tamaño de partícula permanece prácticamente constante o disminuye debido a la sinergia entre elementos y/o a la eliminación de los compuestos orgánicos, se tiene un estado muy reactivo de tipo lamelar donde se lleva a cabo el proceso de difusión de un material en la matriz del otro (Figura 4c), formando así una solución sólida homogénea; en este estado la difusión puede acercarse al valor máximo de saturación en la matriz con el otro componente, controlando el tamaño de partícula. En caso contrario, la cinética del proceso de difusión de las partículas de lantano en la matriz metálica de Ni es mucho más lenta y aunque se forma la aleación, no se presenta una forma homogénea de las partículas (figura 4d). Comparando los compuestos formados con los elementos de tierras raras utilizadas, parece claro la existencia de una mayor sinergia entre Ni y La que para el caso de Ni-Ce. Las diferencias en los resultados obtenidos utilizando precursores de tierras raras, puede atribuirse directamente a sus características de descomposición térmica, a los cambios en el estado de oxidación del cerio y al efecto que ejercen los polvos de níquel.

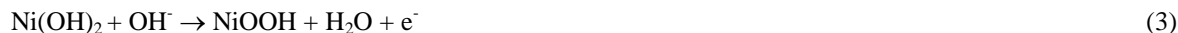
Caracterización Electroquímica

La evaluación electroquímica de la REH en los materiales obtenidos por el proceso de reacción de estados sólido se llevó a cabo mediante las técnicas de voltametría cíclica y polarización lineal utilizando una solución 1 M de NaOH a temperatura ambiente. Los voltamperogramas mostrados en las figuras 5(a-b) corresponden a la respuesta de los materiales obtenidos NiCe-Ac, NiCe-p, NiLa-Ac y NiLa-p obtenidos a la temperatura más alta de reacción (1200 $^{\circ}\text{C}$), además de la evolución del material con mayor densidad de corriente en función de la temperatura de reacción, respectivamente.

Debido a que desde los primeros ciclos de potencial se alcanza una estabilidad en los voltamogramas, los resultados presentados corresponden a una evaluación realizada después de 9 barridos de potencial. En principio, la figura 5(a) muestra la presencia de un pico anódico claramente definido a un potencial de -0.753 mV (ECS), el cual corresponde al proceso de transferencia electrónica de dos electrones de acuerdo con la siguiente reacción¹⁴:



Así mismo, en los voltamogramas a bajas temperaturas se observan dos señales adicionales a 0.028 y 0.378 mV (ECS) que pueden correlacionarse con el cambio de fase de los compuestos de $\text{LaNiO}_3 \rightarrow \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ó a dos variedades de oxihidróxidos de níquel β y α (ecuación 3), respectivamente (figura 5b).



Además el pico cercano a la reacción de evolución de oxígeno (0.378 mV vs ECS) parece inhibirse por este efecto de cambio de fase. Así mismo, a partir de estos voltamogramas se puede observar un incremento en las densidades de corriente cuando se utiliza lantano en comparación con el cerio durante la síntesis; sin embargo, también se presenta una disminución en esta densidad de corriente con el incremento de la temperatura (figura 5b). Debido a que el tamaño de partícula promedio (0.7 μm), en este intervalo de temperaturas no se incrementa de manera apreciable, el comportamiento electroquímico a altas temperaturas se atribuye a la formación de la nueva fase, de hecho tal transformación comienza a ocurrir desde los 1000 °C.

La correspondiente reducción de los compuestos formados durante el barrido anódico se observa alrededor de 0.197, -0.441 y -1.1 V (ECS), respectivamente. La organización individual de las partículas de níquel y su actividad electrocatalítica parece estar afectada por diversos factores; (a) el tipo de precursor utilizado para la síntesis, (b) la temperatura de reacción y (c) el efecto sinérgico causado por la adición de la tierra rara, el cual parece ser mejor para el lantano que el cerio.

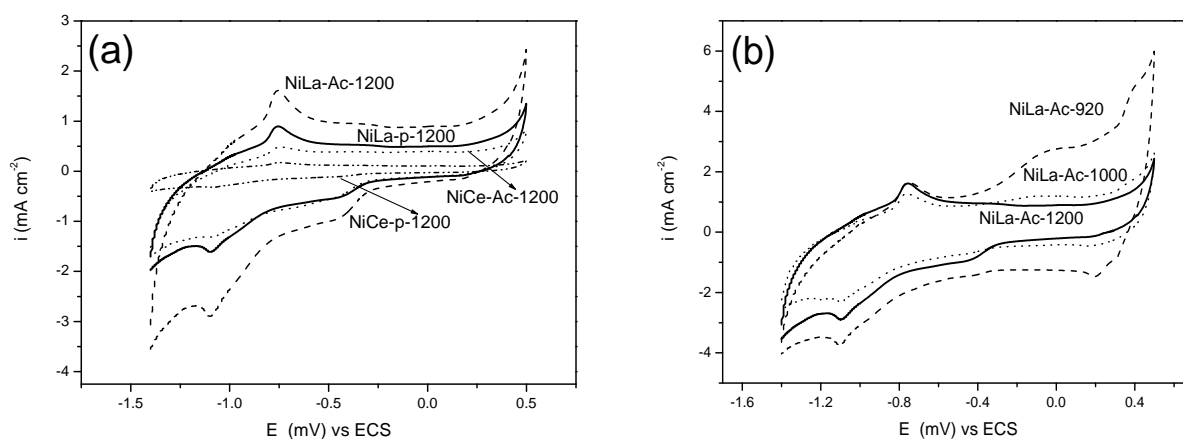
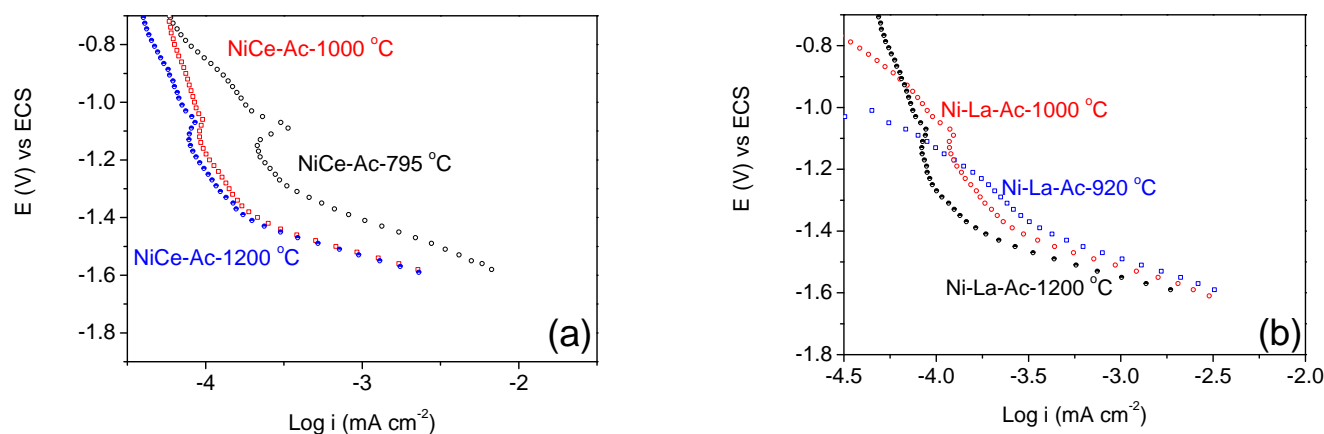


Figure 5. Voltametría cíclica para los compuestos de NiCe y NiLa sintetizados a diferentes temperaturas de reacción.

Actividad electrocatalítica de la REH

Los resultados de actividad electrocatalítica sobre la reacción de evolución de hidrógeno en los materiales obtenidos por el método de reacción en estado sólido utilizando como precursores acetilacetatonatos de lantano y cerio, se presentan en las Figura 6 a-b. La polarización lineal se realizó a temperatura ambiente, utilizando como electrolito una solución 1M de NaOH. El barrido se realizó en dirección catódica partiendo desde un potencial de -0.7 a -1.6 V, después de haber una estabilización mediante voltametría cíclica.

Las curvas de polarización obtenidas muestran dos distintas regiones con diferentes pendientes de Tafel: la primera a bajos sobrepotenciales, entre 130 y 300 mV (ECS), presentan pendientes muy superiores a las convencionales, por lo cual únicamente serán consideradas por comparación las pendientes a altos sobrepotenciales (Tabla 1). Las pendientes de Tafel en esta última región se encuentran en el intervalo de aproximadamente 150 a 220 mV (ECS). Por su parte, las densidades de corriente de intercambio presentan valores entre 10^{-3} y $10^{-3.99}$ mA-cm². Estos resultados indican nuevamente que los electrodos presentan un mejor comportamiento electrocatalítico a baja temperatura y a relativamente alto sobrepotencial, lo cual es deseable en aplicaciones industriales. La existencia de las dos regiones a altos y bajos sobrepotenciales quizá sea una indicación de cambios importantes en el mecanismo de reacción; sin embargo, debido al hecho de que la mayoría de las curvas tienen el cambio de región a similares sobrepotenciales, el comportamiento indica una fuerte dependencia del potencial con la cantidad de hidrógeno que se encuentra en la superficie del catalizador.



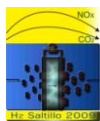


Figura 6. *Curvas de polarización en la REH de los materiales sintetizados (a) Ni-Ce-Ac y (b) Ni-La-Ac a diferentes temperaturas de reacción en una solución de NaOH y temperatura ambiente.*

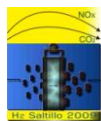
Los valores cinéticos obtenidos son comparables con algunos de los valores reportados en la literatura; sin embargo, son inferiores al comportamiento que presenta un catalizador comercial. No obstante, la importancia de este trabajo radica en el estudio del incremento en la actividad electrocatalítica cuando se adicionan tierras raras como cerio y lantano. Aparentemente, aunque mejores actividades se pueden obtener cuando se adiciona lantano, esto solo se da a bajas temperaturas, ya que a temperaturas alrededor de 1200 °C, se obtienen estequiometrías que ocasionan una disminución en la actividad catalítica, incluso cuando el tamaño promedio de partícula permanece casi constante.

Tabla I. *Pendientes de Tafel y corrientes de intercambio obtenidas en los materiales de electrodo sintetizados con precursores de acetilacetato de cerio y lantano.*

Material	Pendiente de Tafel (bc) /mV decada ⁻¹	Log i_o /mA cm ⁻²	T (°C)
Ni-Ce-Ac	221	-3.00	795
	161	-3.79	1000
	157	-3.82	1200
NiLa-Ac	199	-3.7	920
	185	-3.65	1000
	170	-3.85	1200

4.- Conclusiones

La temperatura y la presencia de polvos de níquel no tuvieron efecto cuando se utilizó el precursor de cerio, ya que en todos los casos se obtuvo una mezcla de dos compuestos: CeO₂ y NiO, como se observa en los difractogramas. Para el caso del precursor de lantano, tanto la temperatura como los polvos de níquel ejercieron una fuerte influencia que determinaron el tipo de compuesto a obtener; cuando se utilizaron únicamente acetilacetatos (de Ni y La), se observó la transición del compuesto LaNiO₃ al compuesto La₄Ni₃O₁₀; y, cuando se utilizó la mezcla de acetilacetato de lantano con polvo de níquel, sólo se detecta el compuesto La(NiO₃). De acuerdo a los cálculos de tamaño promedio de cristal, no se observan variaciones a las diferentes temperaturas, excepto para el sistema de acetilacetatos de níquel y lantano. Los análisis de



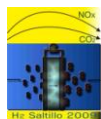
MEB mostraron partículas de tamaño y distribución uniformes cuando se utilizaron únicamente acetilacetatos. Los resultados de voltametría cíclica muestran que los electrodos base lantano presentan una mayor densidad de corriente que los de base cerio; aunque, se observa una disminución en la densidad de corriente con el aumento de la temperatura, lo que se atribuye a la transición del compuesto LaNiO_3 al compuesto $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Finalmente, el comportamiento de los materiales base lantano en la REH fue mejor con respecto a los materiales base cerio.

5.- Agradecimientos

El trabajo fue financiado gracias al apoyo de CONACyT con los proyectos SEP-CONACyT 2006-01-61354, SIP 20080805, 20080654, 20082247 y 20080838.

6.- Referencias

- ¹ L. Ortega Chavez, E. Herrera Peraza, G. Alonso Nuñez, L. Manzanarez Papayanopoulos, Y. Verde Gomez, A. Leer Rendón. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (2008) 21.
- ² R. Solmaz, A. Döner, G. Kardas. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1909.
- ³ B. L. Huang, J. E. Lavernia. *J. Mat. Synth. Process.* 3 (1995) 1.
- ⁴ E.M. Arce Estrada, V.M. López Hirata, L. Martínez López, H.J. Dorantes Rosales, M.L. Saucedo Muñoz, F. Hernández Santiago. *Journal of Materials Science.* 38 (2003) 275.
- ⁵ D. Oleszak, V.K. Portnoy, H. Matyja. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials.* 2-6 (1999) 345.
- ⁶ K. Lian, S.J. Thorpe, D.W. Kirk. *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 169.
- ⁷ C. Fan, D.L. Piron, P. Paradis. *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 2715.
- ⁸ M.A. Domínguez Crespo, M. Plata Torres, A.M. Torres Huerta, I.A. Ortiz Rodríguez, C. Ramírez Rodríguez, E. M. Arce Estrada. *Materials Characterization* 56 (2006) 138.
- ⁹ L. Aymard, B. Dumont, G. Viau. *J. Alloys Compd.* 242 (1996) 108.
- ¹⁰ P. Kedzierzawski, D. Oleszak, M. Janik Czachor. *Mater Sci. Eng. A* 300 (2001) 105.
- ¹¹ C. Fan, D.L. Piron, M. Meilleur, L.P. Marin. *Mater Sci. Eng.* 71 (1993) 570.
- ¹² F. Rosalbino, D. Maccio, E. Angelini, A. Saccone, S. Delfino. *J. Alloys Compd.* 403 (2005) 275.
- ¹³ T. F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov. *Russian Chemical Reviews* 70 (1) (2001) 45.
- ¹⁴ L. D Burke, T.A.M Twomey. *J Electroanal Chem* 162 (1984) 101.



EFFECTO DE LA RUTA DE PREPARACION DE NANOPARTICULAS BASADAS EN PLATINO VERSUS LA ELECTRO-REDUCCION DE NITRATOS Y LA ADSORCION DE PROTONES

L.A. Estudillo-Wong¹, E. Torres-Santillán², E. M. Arce-Estrada², J.R. Vargas-García², N. Alonso-Vante³, A. Manzo-Robledo^{1*}

¹Laboratorio de Electroquímica y Corrosión, ²Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) IPN, México
D.F., México.

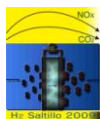
³Laboratoire d'Electrocatalyse, UMR-CNRS 6503, Université de Poitiers, F-86022 Poitiers, France.

*Tel 57296000 ext. 55146, amanzor@ipn.mx

RESUMEN

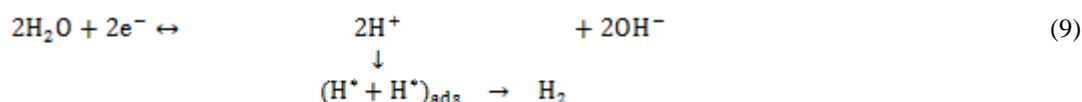
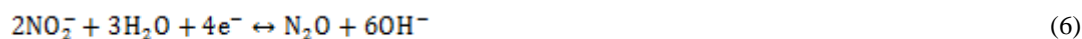
La electro-reducción de iones nitrato (NER) sobre nano-partículas de platino-(estaño) sintetizadas vía MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) y vía carbonilo (*carbonyl complex route*, CCR) soportadas sobre nano-tubos de carbón (NTC) y carbón Vulcan (C), fue llevada a cabo en medio alcalino. Estos catalizadores fueron depositados sobre carbón vítreo de 4.0mm de diámetro. La técnica de voltametría cíclica fue utilizada para evaluar dicha reacción de reducción. Diferentes magnitudes de corriente versus la reacción de evolución de hidrogeno (HER) y la NER fueron encontradas. Sin embargo, los procesos de adsorción de protones e iones nitrato en la superficie de los catalizadores evaluados se presentan en un intervalo de potencial de -0.7 a -1.0V/SCE, indicando que el mecanismo de reacción es similar. Estudios en función de la concentración de nitratos indican que la magnitud de corriente de reducción disminuye y, además, presentan magnitudes diferentes en función del catalizador/sustrato en turno. Estas variaciones son explicadas en términos de desordenes locales debidos a la naturaleza del sustrato y al tamaño de las nano-partículas dado por el método de preparación. Indirectamente, los parámetros cinéticos calculados permitieron elucidar dichas suposiciones.

Palabras clave: Reacción de Evolución de Hidrógeno, Reducción de Nitratos, Nano-partículas, MOCVD-CCR, Electro-catálisis.



1. Introducción.

En los últimos años la electro-reducción de iones nitrato ha tomado interés debido al impacto ambiental en mantos acuíferos^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11}. Esta reacción a transferencia de carga multi-electrónica es afectada por la adsorción-desorción de protones (reacción de evolución de hidrogeno, HER)¹². Por lo tanto, la selectividad de la reducción es influenciada por el pH. Por ejemplo, en medio alcalino las reacciones (1-8) son posibles¹³. Mientras que la reacción (9) corresponde a la HER.



Algunos estudios reportan amoníaco como producto principal (reacción 3)^{14, 15}. En este sentido, la reducción electroquímica de NO_3^- es también importante para la síntesis de moléculas de interés comercial. De acuerdo a las reacciones (1-8) el control de la cinética (por ejemplo, semiconductores dopados para incrementar la sobretensión⁵) de la difusión-adsorción de protones es importante¹⁶. Por otro lado, el soporte de los catalizadores juega un papel crucial en los procesos redox. Por tal motivo, grafito, carbón vulcan y nanotubos de carbón han sido utilizados para diferentes propósitos^{17, 18, 19}. Mientras que para la reacción de iones nitrato carbón vulcan XC72, Al_2O_3 y TiO_2 ^{3, 20, 21, 22} han sido empleados. En el presente trabajo, la reducción electroquímica de iones nitrato (NER) fue estudiada sobre nano-partículas a base de platino (Pt y Pt-Sn) sintetizadas por dos rutas de preparación: *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD, para Pt) y *carbonyl complex route* (CCR, para Pt-Sn). Estas nano-partículas fueron soportadas, con diferentes cargas nominales de metales, en nanotubos de carbono (Pt/NTC) y carbón vulcan (Pt-Sn/C).

2. Parte Experimental.

2.1 Síntesis y preparación de los electrodos

Las nano-partículas (bi)-metálicas (Pt-Sn) vía CCR y platino (Pt) vía MOCVD fueron sintetizadas como se describe en estudios previos^{19, 23, 24}. Cierta cantidad de soporte fue agregada con el fin de obtener diferentes cargas nominales de catalizador. Tres cargas de platino sobre nanotubos de carbono fueron evaluadas: Pt_x/NTC ($x=1, 5$ y 15%). Mientras que las nano-partículas bimetalicos sobre carbón vulcan fueron: $(Pt-Sn)_x/C$ con $x = 10$ y 20% . 10mg de catalizador, 0.5mL de Nafión (5%wt, Aldrich) fueron mezcladas en 2.5mL de agua destilada. La mezcla obtenida fue sometida a ultrasonido durante 20 min. 4μL de esta *tinta* fue depositada en un sustrato de carbón vítreo previamente pulido (diámetro 4.0mm) y secada en una atmosfera de argón durante 30min.

2.2 Medidas Electroquímicas

Una celda convencional a tres electrodos fue utilizada para las medidas electroquímicas. Un electrodo de carbón y uno de calomel (SCE) sirvieron como electrodo auxiliar y electrodo de referencia, respectivamente. El potencial fue controlado con ayuda de un Potenciostato/Galvanostato (Autolab 30-2). El electrodo de trabajo fue activado (a una velocidad de barrido de 50mV/s) en una solución 0.5M H_2SO_4 previo a la reducción de nitratos (a diferentes concentraciones de NO_3^-) en medio alcalino (0.5M de NaOH) y a una velocidad de barrido de 5mV/s. Para todos los casos de estudio, gas argón fue utilizado para eliminar el oxígeno disuelto. Todos los reactivos fueron de grado analítico sin purificación previa.

3. Resultados y discusiones.

3.1 Reducción de iones nitratos sobre electrodos Pt_x/NTC

Los perfiles *i-E* en función de la concentración de iones nitrato (1, 0.1, 0.01, 0.001M), para diferentes cargas de platino sobre NTC, se presentan en la Figura 1. Estos experimentos fueron realizados a concentración constante de electrolito soporte (0.5M NaOH). El potencial inicial fue fijado en 0.2V/SCE a una velocidad de barrido de 5mV/s. Procesos redox atribuidos a la reducción de iones nitrato se observan en el intervalo de potencial comprendido entre -0.7 a -0.95V/SCE. Sin embargo, la magnitud de corriente en dicho intervalo disminuye de manera importante en función de la concentración de NO_3^- . Además, los procesos redox varían en función de la carga de platino en el soporte (1%Pt, Figura 1A; 5%Pt, Figura 1B; y 15%Pt, Figura 1C). Estos perfiles redox muestran además, que la reacción de evolución de hidrogeno se presenta a valores mas negativos que -0.95V/SCE^{12, 20}, indicio de la selectividad de estos catalizadores hacia la degradación de nitratos a concentraciones por arriba de 0.1M.

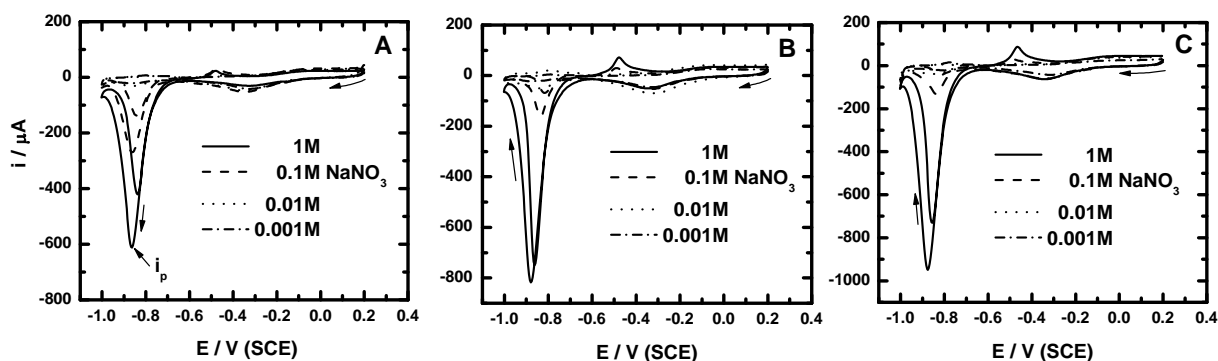


Figura 1. Característica i - E para los electrodos Pt_x/NTC en presencia de iones NO_3^- . $x = 1\%$ (A), $x = 5\%$ (B) y $x = 15\%$ (C). Velocidad de barrido 5mV/s .

La Figura 2 muestra los perfiles $\log i_p$ versus $\log [NO_3^-]$. Como discutido anteriormente, existe una variación importante de la corriente en función de la concentración. Sin embargo, para la carga del catalizador, la variación no es muy significativa. Este resultado puede ser atribuido a la presencia de los nanotubos de carbon. Debido a la geometría de este soporte, los procesos redox pueden ser favorecidos, aun a bajas concentraciones nominales del metal activo.

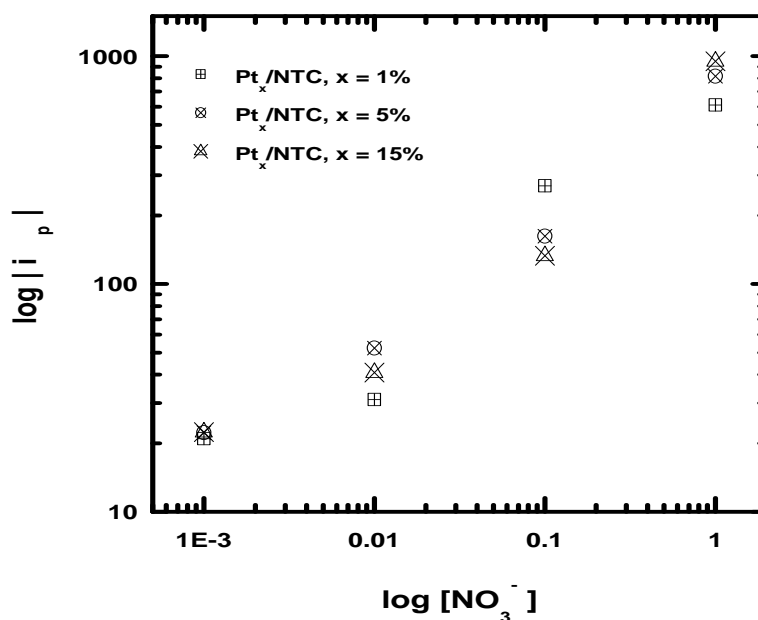


Figura 2. $\log |i_p|$ vs. $\log [\text{NO}_3^-]$ para los electrodos de Pt soportadas en NTC.

La Tabla I resume en términos de orden de reacción y constante de velocidad para los perfiles mostrados en la Figura 2. De acuerdo a estos resultados, es posible que los protones dominen los sitios activos de los NTC y el catalizador en la zona de adsorción de hidrógeno (H_s)¹². Mientras que los iones nitrato son adsorbidos en la superficie, inhibiendo la HER²⁰ en el intervalo de potencial mencionado anteriormente. Este fenómeno podría explicar el aumento logarítmico de la intensidad corriente. Por lo tanto, el orden de reacción aumenta en ca. 80% con respecto al Pt_{10}/C preparado vía CCR (ver Tabla I y Ref. 20).

Tabla I. Orden de reacción (β) y constante de velocidad (k_f) para los electro-catalizadores soportados en NTC.

Catalizador	Orden de reacción (β)	Constante de velocidad (k_f) $\mu\text{A} [\text{mol L}^{-1}]^{-\beta}$
Pt_x/NTC , $x = 1\%$	0.5351	640.4241
Pt_x/NTC , $x = 5\%$	0.5185	668.1478
Pt_x/NTC , $x = 15\%$	0.5397	668.2654

Por otro lado, la constante k_f presenta un valor muy similar en magnitud. Este valor verifica que los catalizadores de Pt_x/NTC presentan prácticamente el mismo desempeño en la reacción de iones nitrato; relacionado al tamaño de partícula, dispersión del catalizador sobre el soporte y/o el área electro-activa.

3.2 Reducción de iones nitrato sobre electrodos $\text{Pt-Sn}/\text{C}$.

La reducción de iones nitrato fue llevada a cabo sobre nano-partículas bi-metálicas a base de platino ($\text{Pt-Sn}_x/\text{C}$, $x = 10, 20\%$), soportadas en carbón vulcan. Los electrocatalizadores fueron depositados en carbón vítreo. Las condiciones experimentales son las mismas a las descritas en la sección anterior. La Figura 3 presenta la característica i - E para los electrodos $(\text{Pt-Sn})_{10}/\text{C}$ (Figura 3-A) y $\text{Pt-Sn}_{20}/\text{C}$ (Figura 3-B). Como se discutió en párrafos anteriores, los electrodos a base de platino presentan el perfil redox característico de la reducción de iones nitrato. La intensidad de corriente aumenta en función de la concentración de estas especies. Nótese que estas características son similares a aquellas en NTC (ver Figura 1). El catalizador $\text{Pt-Sn}_{20}/\text{C}$ muestra un mejor desempeño, pero menor (en un orden de magnitud) que con respecto a NTC. Además, las variaciones de este desempeño son más marcadas en comparación con los catalizadores soportados en NTC.

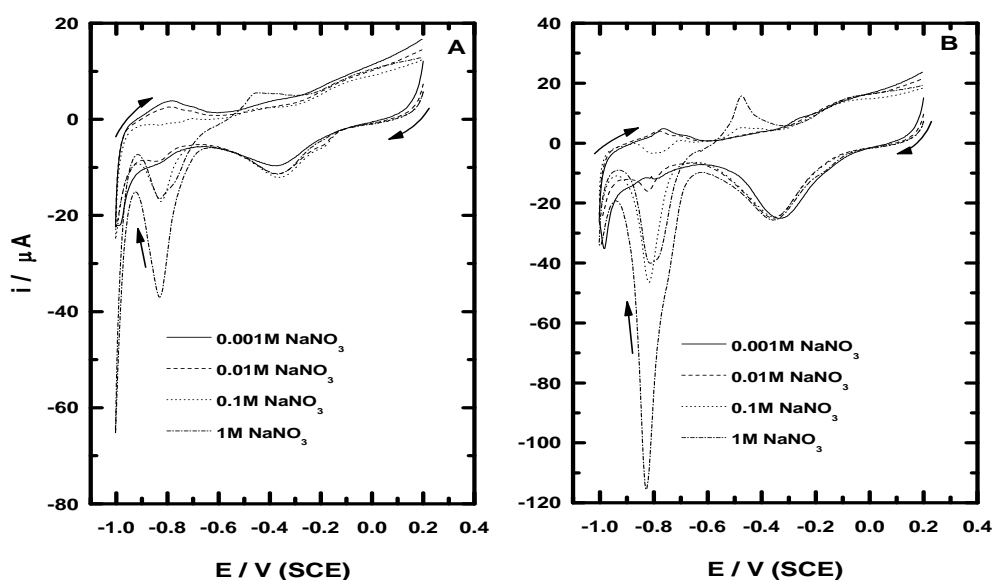


Figura 3. Característica i - E para los electro-catalizadores bi-metálicos ($\text{Pt-Sn}/\text{C}$), 10% (A); 20% (B). Velocidad de barrido 5mV/s.

Estas diferencias pueden estar ligadas al tamaño de partícula y dispersión del catalizador sobre el sustrato (NTC o Vulcan). Por otro lado, la Figura 4 muestra la variación de i_p en función de la concentración de iones nitrato, contraparte de la Figura 2. De acuerdo a estos perfiles, existe una diferencia mas importante entre ambos catalizadores bi-metálicos (de ca. 60% con respecto a la constante de reacción, Tabla II). Por lo tanto, el soporte juega un papel significativo en la NER-HER.

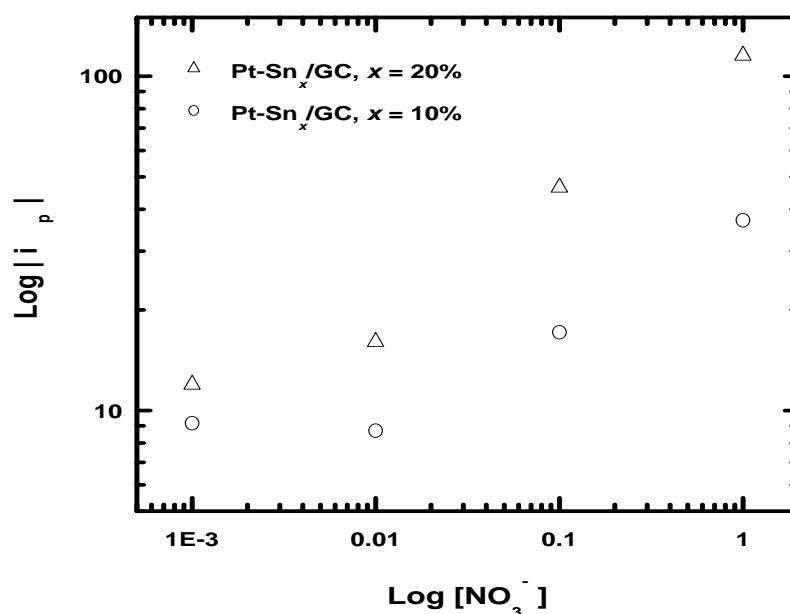
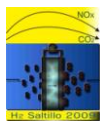


Figura 4. $\text{Log } |i_p|$ vs. $\text{Log } [\text{NO}_3^-]$ para los electrodos a base de Pt soportadas en carbón vulcan.

La Tabla II resume los resultados de la Figura 4. Nótese las diferencias entre los parámetros cinéticos calculados en la Tabla I. Entonces, a pesar de la presencia de estaño y de una carga nominal de platino más alta, los catalizadores soportados en NTC presentan efectos catalíticos mas elevados.

Tabla II. Orden de reacción (β) y constante de velocidad (k_f) para los electrocatalizadores soportados en carbón vulcan.

Catalizador	Orden de reacción (β)	Constante de velocidad (k_f) $\mu\text{A } [\text{mol L}^{-1}]^{-\beta}$
Pt-Sn _x /C, $x = 20\%$	0.342	103.6848
Pt-Sn _x /C, $x = 10\%$	0.212	31.1325



Es importante remarcar que, aunque los catalizadores evaluados en este estudio (hablando en términos del sustrato) no presentan cargas nominales similares, los efectos electro-catalíticos han sido elucidados. Por ejemplo, entre el catalizador con una carga nominal de platino de 15% (soportado en NTC) y $(\text{Pt-Sn})_{20\%}/\text{C}$, la diferencia catalítica es importante (ver Tabla I y II). Esto demuestra la influencia del soporte en el proceso de difusión-adsorción-desorción en la interfase electrodo-electrolito. Sin embargo, estudios más a profundidad son requeridos con el fin de verificar estas diferencias.

4.- Conclusiones.

La electro-reducción de iones nitrato fue llevada a cabo sobre nano-partículas a base de Pt-Sn soportadas sobre NTC-(carbón vulcan). Estos materiales fueron preparados vía MOCVD-(CCR). Los resultados encontrados demostraron que el soporte juega un papel crucial en el proceso de reducción. Mientras que la nano-partículas soportadas en NTC presentan diferencias de corriente muy cercanas en función de la carga de platino, las nano-partículas Pt-Sn soportadas en vulcan tienen una diferencia del 60%. Por lo tanto, la dispersión del metal activo en el soporte promueve fenómenos de adsorción más eficientes en NTC. Sin embargo, estos procesos también están vinculados al tamaño de partícula, ruta de preparación y carga nominal del metal activo en la matriz.

5.- Agradecimientos.

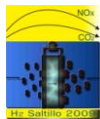
Los autores agradecen a CONACyT, PIFI-COFEE-IPN (proyecto 20090921) por el apoyo financiero.

6.- Referencias.

- ¹ S. Samatya, N. Kabay, Ü. Yüksel, M. Arda, M. Yüksel, *Reactive & Functional Polymers*, 66 (2006) 1206.
- ² G.E. Dima, G.L. Beltramo, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4318.
- ³ A.C.A de Vooys, M. T. M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 923.
- ⁴ P. M. Tucker, J. Waite, B. E. Hayden, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 781.
- ⁵ A. Manzo-Robledo, C. Levy Clement, N. Alonso-Vante, *Langmuir*, 23 (2007) 11413.
- ⁶ L. Durivault, O. Brylev, D. Reyter, *J. of Alloys and Compounds*, 432 (2007) 323.
- ⁷ A.C.A de Vooys, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *J. Mol. Catal. A.*, 154 (2000) 203.
- ⁸ M. C. P. M da Cunha, J. P. I. De Souza, F. C. Nart, *Langmuir*, 16 (2000) 777.
- ⁹ O. Brylev, M. Sarrazin, D. Bélanger, L. Roué, *Appl. Catal. B*, 64 (2006) 243.
- ¹⁰ D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.*, 596 (2006) 13.



- ¹¹ A. L. Santos, L. J. Deiner, H. Varela, *Catal. Communications*, 9 (2008) 269.
- ¹² S. Taguchi, J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 3626.
- ¹³ L.A. Estudillo-Wong, *Efecto Electro-catalítico de Nanopartículas de Platino versus la reacción de Iones Nitrato y Nitrito*. Tesis de Licenciatura. ESIQIE-IPN, (2008).
- ¹⁴ O. Brylev, M. Sarrazin, D. Bélanger, L. Roué, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6237.
- ¹⁵ Y. Wang, Y. Kmiya, T. Okuhara, *Water Reserch.*, 41 (2007) 269.
- ¹⁶ L. A. Estudillo Wong, et. al , Structural and Morphological Effects on Electrochemical Reduction of Water-nitrate at Pt Nanoparticles Supported on Glassy Carbon Electrode. In preparation.
- ¹⁷ I. Morcos, E. Yeager. *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 953.
- ¹⁸ G. Urmann, K. Tammeveski, *J Electroanal. Chem.*, 597 (2006) 119.
- ¹⁹ N. Alonso-Vante, *Fuel Cells*, 3 (2006) 182.
- ²⁰ L.A. Estudillo-Wong, N. Alonso-Vante, A. Manzo-Robledo, *ECS Transactions*, 15 (2008) 385.
- ²¹ S.D. Ebbesen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *Langmuir*, 24 (2008) 869.
- ²² J. Sá, J. A. Anderson, *Applied Catalysis B*, 77 (2008) 409.
- ²³ A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, *Fuel Cells*, 2 (2002) 2.
- ²⁴ R. Martinez-Guerrero, M.Z. Figueroa-Torres, I.M. Montañó-Zuñiga, E.M. Arce-Estrada, J.R. Vargas-García, *J. Metastable Nanocryst Mater*, 24 (2005) 623.



ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN CATALIZADORES DE Pt/C SINTETIZADOS POR FOTODEPOSITO

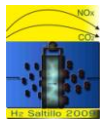
J. A. Pérez-Galindo, B. Ruiz-Camacho, M. A. Valenzuela-Zapata, R. G. González-Huerta

IPN-ESIQIE. Laboratorio de Catálisis. Unidad Profesional Adolfo López Mateos. C.P. 07738
Tel 57296000 ext. 55392, rosgonzalez_h@yahoo.com.mx

RESUMEN

Las pilas de combustible se perfilan como uno de los principales generadores de energía en un futuro inmediato, pero su utilización está limitada por su costo y tiempo de vida útil. Uno de los componentes principales de la pila de combustible son los electrodos integrados por un metal noble, como el Pt, disperso en un soporte. La interacción entre estos dos componentes ha recibido mucha atención en los últimos años. Esta interacción es considerada como la responsable en los efectos de crecimiento de la estructura y la disminución de la dispersión de las partículas del metal sobre el soporte, provocando un bajo desempeño global y un menor tiempo de vida útil de la pila. Las propiedades del soporte se ven acentuadas en los catalizadores catódicos, donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno por las condiciones de operación que se tienen, actualmente se están investigando síntesis que mejoren la interacción metal-soporte y así aumentar el tiempo de vida de la pila de combustible. En este trabajo se presenta el estudio electroquímico de catalizadores de tamaño nanométrico de platino soportado en carbón (Pt/C) sintetizados por el método de Foto-depósito Químico para determinar su efecto catalítico y estabilidad en la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido. Se utilizó como precursor de platino el $C_{10}H_{14}O_4Pt$ ($Pt(acac)_2$). El estudio electroquímico se realizó con las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio observando que los catalizadores sintetizados presentan un comportamiento similar al Pt Etek. El estudio cinético mostró un potencial a circuito abierto de 0.96 V, con una pendiente de Tafel de 73 mV dec^{-1} y a una corriente de 0.1 mA cm^{-2} se tiene un potencial de 0.91 V. Los autores agradecen el apoyo al ICYTDF (proyecto PICS08-37) y al IPN (Proyecto SIP-20090433).

Palabras clave: Platino, electrocatálisis, reducción de oxígeno



1.- Introducción

Una de las fuentes alternas de energía más prometedoras es el hidrógeno, cuya principal aplicación son las pilas de combustible que son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química en energía eléctrica. Para este propósito se requieren catalizadores que permitan llevar a cabo las reacciones necesarias en los electrodos de las pilas.

Los nuevos avances en la tecnología de las pilas de combustible de intercambio protónico, requieren de materiales electrocatalíticos que sean estables, para la fabricación de los electrodos, en la actualidad el principal interés recae en el cátodo, ya que es donde se lleva a cabo la reacción limitante del desempeño de una pila. El cátodo está formado por un metal noble, generalmente platino, el cual es depositado en forma de nanopartículas sobre un sustrato de carbón. La interacción entre estos materiales es la responsable del desempeño global y la vida útil de la pila. Los electrodos con materiales nanométricos han mostrado un alto desempeño en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y esta alta actividad depende no solo del tamaño de las partículas, sino de la naturaleza del soporte y de los métodos de preparación. El platino es el electrocatalizador catódico por excelencia y se requieren métodos sencillos y económicos para su producción a gran escala, es por eso que muchos grupos de investigación están proponiendo diferentes métodos en los cuales las condiciones de síntesis consideren baja temperatura y presión. Lo anterior favorecerá la producción comercial más económica de las pilas de combustible, ya que del costo total, los electrodos representan un 38%.^{1 2 3 4 5 6 7 8 9}

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización física y evaluación de la actividad electrocatalítica de compuestos de Pt/C sintetizados por fotodepósito utilizando acetil acetato de platino como precursor, para la RRO en medio ácido.

2.- Condiciones experimentales

El catalizador se preparo por la técnica de fotodepósito químico, utilizando una solución alcohólica 0.5×10^{-3} M de acetil acetato de platino como precursor de platino. Se utilizó carbón Vulcan XC-72R® (área superficial $183 \text{ m}^2/\text{g}$) como soporte y etanol absoluto (J. T. Baker) como disolvente. Se utilizó un reactor de vidrio, en el cual se disolvió la sal de Pt en etanol absoluto, irradiando con una lámpara de luz negra de 20W con una $\lambda=365 \text{ nm}$, en una atmósfera de N_2 y controlando la temperatura a 25°C . El catalizador obtenido se



caracterizó por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 AXS, equipado con una radiación de Cu K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) a 35kV y 25mA, en un rango de 35 a 50 grados 2θ con una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

Para el análisis SEM, el polvo de la síntesis mezclado en etanol se colocó sobre una película de carbón amorfo, soportada en una rejilla de cobre fija en cintas de carbón adheridas sobre el portamuestras del microscopio. Para hacer los estudios se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI modelo sirion XL30 de cañón de campo, operado a 5kV. Se utilizó la señal de electrones secundarios para formar las imágenes. Los aumentos fueron de 100 000x.

Las pruebas de TEM se llevaron a cabo en un equipo de transmisión JEOL-JEM-2200-FS en el modo STEM (Scanning TEM), con una magnificación de 50 a 400kX. Las muestras se prepararon tomando una cantidad de material y disolviendo en metanol, luego dispersando en un ultra-sonido y posteriormente depositando en rejilla de 300Mesh de Cu recubiertas de carbón Lacey.

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio de tres electrodos, un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄ (V=0.680 ENH), una malla de platino como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo con área de 0.19cm^2 .

El electrodo de trabajo se preparo depositando una película delgada de 8 μL de una suspensión compuesta de 1mg de catalizador Pt/C, 60 μL de alcohol etílico y 6 μL de Nafion[®] líquido (5% w en alcohol etílico). Para obtener una suspensión homogénea se mantuvo la tinta preparada en ultrasonido por 20 min.

La caracterización electroquímica se llevo 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 263A (EG&G PAR), cuya respuesta se analizó en una PC con un software EG&G Princeton Aplied Research, modelo 270/250 Research Electrochemistry Software 4.3. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M H₂SO₄ (Merck, p.a.), preparada con agua destilada. Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica

fue desoxigenada con argón para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente, saturada con oxígeno durante 20 min para las pruebas en EDR.

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 potencial de 5 mV s^{-1} . Se obtuvieron las curvas de densidad de corriente vs potencial, a las cuales se le realizaron las correcciones por transporte de masa para poder obtener las curvas de densidad de corriente cinética vs potencial y finalmente encontrar los parámetros cinéticos. Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, se permitió al sistema llegar a un potencial de circuito abierto (E_{ca}) constante y estable, mediante un burbujeo de oxígeno, y durante cada experimento se mantuvo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución para asegurar la saturación de oxígeno en la solución. Todos los potenciales están referidos al potencial normal de hidrógeno, ENH.

3.- Resultados y discusión

La figura 1 muestra los patrones de DRX del catalizador sintetizado Pt/C. En esta figura se pueden observar los picos característicos del platino, correspondientes a los planos (111) y (200) alrededor de 39.8° y 46.2° respectivamente, esto indica la presencia de platino en el compuesto sintetizado. Los picos anchos de los máximos de difracción indican la naturaleza nanocristalina del platino.

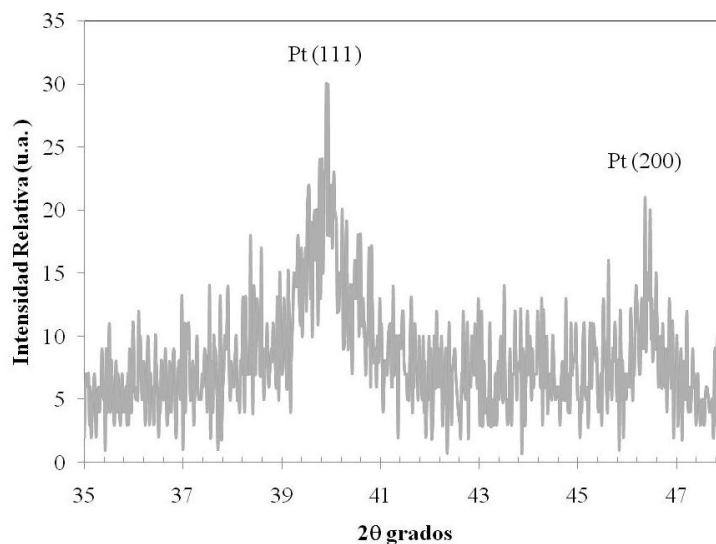


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de platino soportado en carbón Vulcan

La imagen de microscopia electrónica de barrido para el compuesto sintetizado se presenta en la Figura 2. La morfología de este catalizador consiste de aglomeraciones de diferentes tamaños que van desde 20 nm hasta 70 nm. Estos aglomerados presentan formas variables principalmente esféricas con una consistencia porosa.

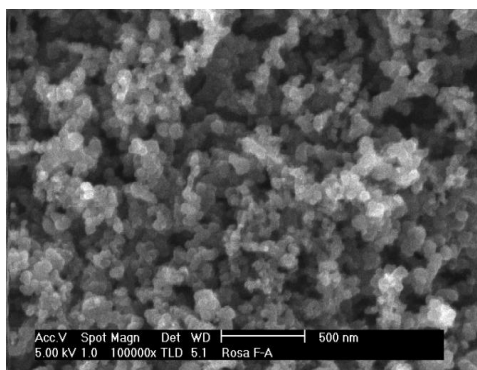


Figura 2. Imagen de microscopia electrónica de barrido correspondiente a Pt/C

La imagen 3 corresponde a la micrografía electrónica de transmisión donde se observa un tamaño de partícula homogéneo, variando entre 2-4 nm, con una buena dispersión del platino sobre el soporte. En general, la morfología de las partículas de platino es esférica, y la del carbón es cuasi-esférico con diámetros entre 40-70 nm, consistente con lo observado en SEM.

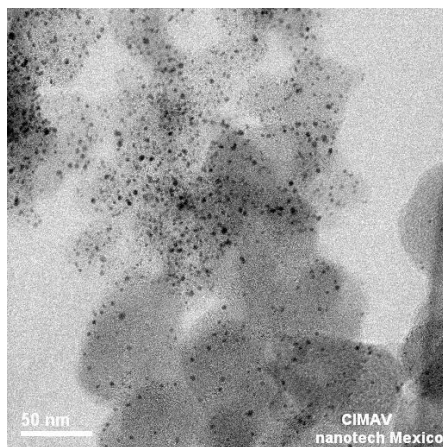


Figura 3. Imagen de micrografía electrónica de transmisión correspondiente a Pt/C

La figura 4 presenta la voltamperometría cíclica de activación del catalizador Pt/C, a 100 mV s^{-1} . El voltamperograma indica el comportamiento característico del platino, mostrando un pico de reducción de oxígeno bien definido, a 0.6 V/ENH y una zona de adsorción-desorción de protones en un rango de potencial de 0.0 V a 0.3 V .

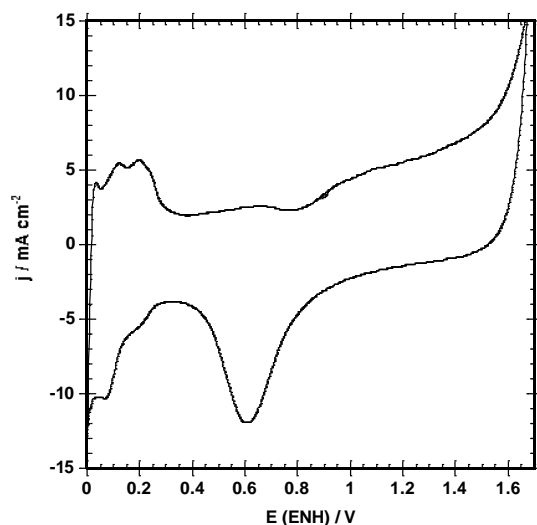


Figura 4. Voltamperograma de Pt/C utilizando fotodeposito como técnica de síntesis y acetil acetonato de platino como precursor

En la figura 5 se muestran las curvas de polarización obtenidas del EDR para el catalizador Pt/C sintetizado por fotodeposito. La transferencia de electrones y el transporte de masa en las reacciones electroquímicas son procesos consecutivos de los cuales uno se comporta como la etapa determinante de la reacción dependiendo de su velocidad relativa. En las curvas de polarización de la figura 5 se pueden apreciar tres zonas, la primera a bajos sobrepotenciales, entre 0.96 y 0.80 V/ENH , donde la transferencia de electrones es la etapa determinante ya que la densidad de corriente, j , es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, ω . La segunda zona se observa a potenciales entre 0.80 y 0.60 V/ENH , en esta zona se tiene un control mixto donde la transferencia electrónica y el transporte de masa contribuyen a la velocidad de reacción. En la tercera zona a altos sobrepotenciales, entre 0.60 y 0.10 V/ENH , se tiene una variación de la densidad de corriente limite dependiente de la velocidad de rotación debido a que el proceso está controlado por el transporte de masa. En este rango de potencial se observan mesetas horizontales bien definidas, indicando que existe una buena dispersión del catalizador sobre el soporte y la difusión del oxígeno sobre los sitios activos del

catalizador es eficiente, esto representa que la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo con la velocidad suficiente que permite al sistema tener un control total de la velocidad de reacción por medio de la difusión.

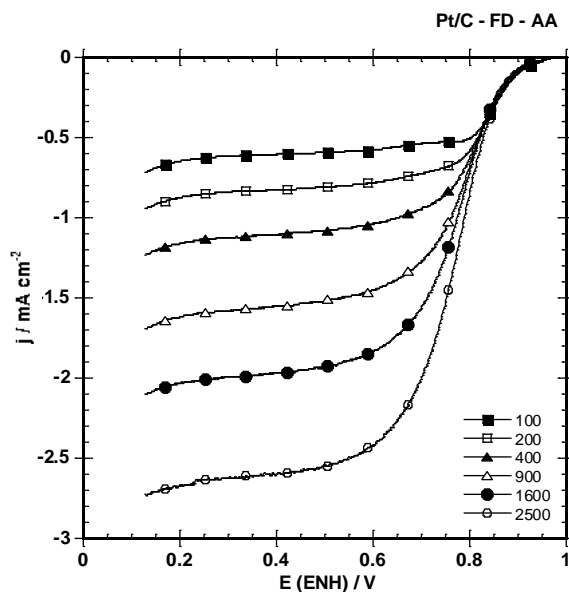


Figura 5. Voltametría lineal del catalizador Pt/C utilizando fotodeposito como técnica de síntesis y acetil acetonato de platino como precursor

En la Figura 6 se observa una relación semi-logarítmica para el compuesto en H_2SO_4 0.5 M saturado de O_2 denominada pendiente de Tafel.

La pendiente de Tafel se obtuvo realizando las correcciones a la densidad de corriente total por la contribución del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético, deducido de la Figura 5 y utilizando la ecuación 1.

$$j_k = \frac{j_L}{j_L - j} \quad (1)$$

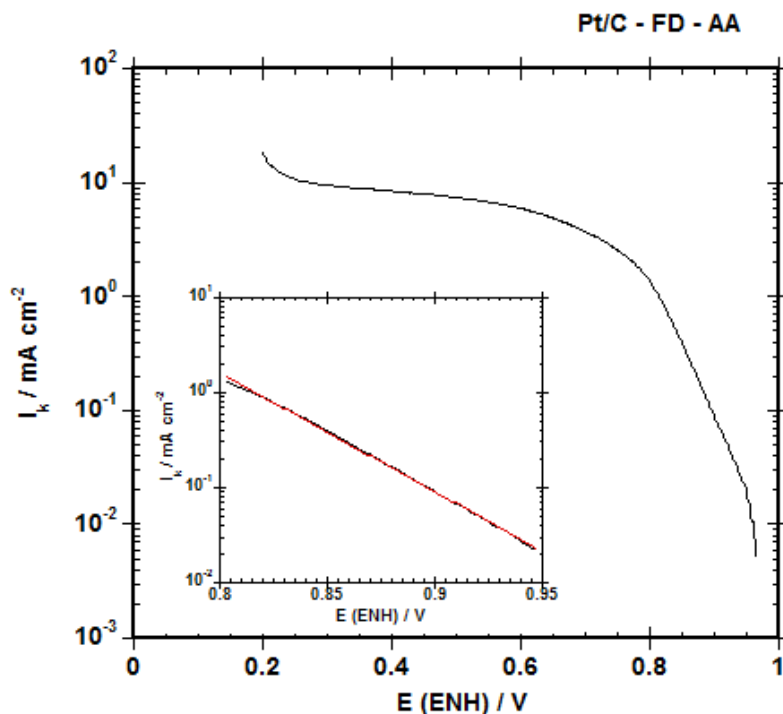
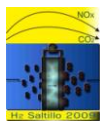


Figura 6. Pendiente de Tafel del catalizador Pt/C utilizando fotodepósito como técnica de síntesis y acetil acetato de platino como precursor

La densidad de corriente total, j , mostrada en las figura 5, generada en un electrodo preparado con una película delgada de catalizador, está compuesta por la densidad de corriente cinética, j_k , la densidad de corriente límite, j_L , y la densidad de corriente difusional en la película de Nafion, j_f . La corriente difusional en la película de Nafion no es significativa cuando se aplica una película delgada, como es el caso de este estudio (8 μ l de solución preparada con 6 μ l de Nafion líquido al 5% w en 60 μ l de alcohol), ecuación 2.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} + \frac{i}{j_f} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2)$$



La corriente cinética, j_k , es proporcional a la actividad intrínseca del catalizador. La constante B es $0.2nFCD^{2/3}v^{-1/6}$, donde 0.2 es la constante usada cuando ω esta expresada en revoluciones por minuto, C es la concentración de oxígeno en el electrolito ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D es el coeficiente de difusión del oxígeno en una solución de ácido sulfúrico ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y v es la viscosidad cinemática del ácido sulfúrico ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

El catalizador sintetizado de Pt/C muestra un potencial a circuito abierto de 0.96, una pendiente de Tafel de -73 mV dec^{-1} , un coeficiente de transferencia de 0.79, una corriente de intercambio de $5.04 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ y un potencial de 0.91 V a una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} . Los parámetros calculados están de acuerdo a lo reportado por varios autores en compuestos de platino nanoparticulado¹⁰.

4.- Conclusiones

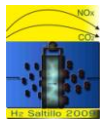
El catalizador de Pt/C sintetizado presento actividad catalítica característica de los compuestos de platino. La técnica de síntesis por fotodepósito utiliza condiciones suaves como es temperatura ambiente, y produce nanomateriales estables en medio ácido y que pueden utilizarse en una pila de combustible.

5.- Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Ref. 46094, por la beca doctoral de B. Ruiz Camacho. Se agradece al ICYTDF (Proyecto PICS08-37) y al IPN (SIP-20090433) por el financiamiento para el desarrollo del proyecto.

6.- Referencias

- ¹ Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications, vol. 3-4, 2003
- ² A. J. Appleby, *Int. J. Hydrogen Energy*. 19 (1994)175
- ³ L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, *J. Power Sources* 156 (2006) 171
- ⁴ N. Alonso Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* 40 (5) (1995) 567
- ⁵ M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo, *J. Power Sources* 163 (2007) 671
- ⁶ M. Watanabe, H. Uchida and M. Emori, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3129
- ⁷ W. B. Cicero, Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, L.B. Aldaléa Marques, E.P. Marques, H.Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* 173 (2007) 891
- ⁸ Z. Dong-Yun, M. Zi-Feng, W. Guoxiu, C. Jun, C. W. Gorden, L. Hua-Kun, *Catal Lett* 122 (2008) 111



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

⁹ C. Tao, Guo-peng W., Zhao-chi F., Jian-ying S., Gui-jun M. Pin-liang Y. Chin. Journal of Chemical Physics 20, (2007) 483

¹⁰ Kinoshita K, *Electrochemical Oxygen Technology*. John Wiley, cap. 1,4. 1992



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE ÓXIDOS DE COBALTO Y TITANIO POR ALEADO MECÁNICO Y SU RESPUESTA PARA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO

R. Basurto S¹, J. Bonifacio-Martínez, S.M Fernández

Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, s/n. La Marquesa, Ocoyoacac; C.P. 52750.

¹Tel. (55) 53297200 al 10 ext 2260, fax 55 53297301, rafael.basurto@inin.gob.mx

RESUMEN

La síntesis de los óxidos: Co_3O_4 y CoTiO_3 se realizó por la técnica de aleado mecánico y combustión. El Co_3O_4 utilizado, se obtuvo por con un molino de bolas SPEX, utilizando nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ más urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, en una relación molar 1:1 y una relación en peso de bolas de 1:4 con tiempos de molienda de 2.5 horas, en atmósfera de argón, al terminó del aleado el material obtenido se llevó a combustión a 400 °C y 500 °C, obteniéndose el óxido de valencia mixta de cobalto. Este material se mezcló con TiO_2 , en una relación en peso de 1:1 y se aleo mecánicamente, con una relación en peso de bolas de 1:8, por 2.5 horas de molienda en atmósfera de argón y llevándolo a combustión a 800 °C. La caracterización se hizo por:

Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido de Bajo Vacío y EDS El desempeño electroquímico se obtuvo en un Potenciostato-Galvanostato Princeton Applied Research modelo 273. Ambos materiales presentan actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino.



1.- Introducción

La sociedad actual demanda sistemas energéticos que presenten un daño mínimo al ambiente y a la salud, una de las propuestas mas interesantes son las celdas de combustible que utilizan hidrógeno, el cual es uno de los elementos más abundantes en el Universo. En la Tierra, este elemento no se encuentra libre sino combinado con otros elementos formando hidrocarburos, agua, etc. Por lo que se convierte en una fuente de energía secundaria, la cual puede ser aprovechada para almacenar las fuentes primarias de energía como son la eólica, solar, etc.^{1,2} la quema directa del hidrógeno produce una cierta cantidad de óxidos nitrosos, en cambio es posible utilizar celdas de combustible en las cuales por una reacción electroquímica se pueden recombinar el hidrógeno y el oxígeno produciendo agua, energía y un poco de calor.^{3,4}

Las celdas de combustible se utilizan en las naves espaciales para proporcionar energía y agua a los astronautas. Las hay de diversos tipos y cuentan con un amplio espectro de aplicación. Éstas van desde unidades destinadas a suplir energía a equipos pequeños como celulares y computadoras, hasta grandes centrales generadoras, pasando por aplicaciones en la industria automotriz para los vehículos de emisión cero⁵, para lo cual se tienen como elección las celdas de membrana intercambiadora de protones, mejor conocida como tipo PEM por las siglas en inglés de Proton Exchange Membrane las cuales trabajan en medio ácido. Dichas celdas utilizan en su gran mayoría el platino como electrocatalizador, una alternativa viable es la utilización de celdas de combustible alcalinas las cuales no necesitan de metales nobles para su funcionamiento, en esta investigación se realiza la síntesis del óxido de cobalto de valencia mixta Co_3O_4 , y del óxido de cobalto-titanio (CoTiO_3), ambos por una técnica combinada de aleado mecánico y combustión^{6,7,8} y se determina su desempeño electroquímico para la reacción de reducción de oxígeno en medio de hidróxido de potasio 10M.

2.- Condiciones experimentales

a) Obtención del Co_3O_4

El óxido de valencia mixta de cobalto se sintetizó a partir de nitrato de cobalto y urea, en una relación molar 1:1. La mezcla de ambos compuestos se colocó en el contenedor del molino de bolas, SPEX, se agregó una relación en peso de bolas de 1:4, con bolas de 6 mm de diámetro. Se cerró el contenedor y se le introdujo argón a la presión atmosférica, los tiempos de molienda fueron de 2.5 y 5 horas. Al finalizar el proceso el material obtenido se separó en dos partes, ambas se sometieron a combustión química por un tiempo de 5 minutos, la primera a 400 °C y la segunda a 500 °C.



b) Obtención del CoTiO_3

El óxido de cobalto obtenido en el proceso anterior se mezcló con óxido de titanio (1:1) y urea, la relación en peso de bolas fue de 1:8, con un tiempo de molienda de 2.5 horas, parando el proceso y limpiando, todo en atmósfera de argón, a la hora de haber iniciado el proceso. Al final del proceso se sometió a combustión química, por un tiempo de 5 minutos a 800°C Caracterización del Co_3O_4 y del CoTiO_3

La caracterización se realizó por difracción de rayos X en un Difractómetro marca Siemens D 5000, el cual utiliza la $K\alpha$ del cobre, en un intervalo de 20 a 80 grados en geometría 2θ , a un voltaje de 35 KV y una corriente de 25 mA. La morfología del compuesto y el análisis químico se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de alto vacío Philips XL-30 acoplado a un detector de rayos X de silicio-litio marca EDAX, que permite realizar el análisis elemental a partir de la energía de los rayos X generados en el decaimiento Auger. En el análisis se utilizó cinta de aluminio para evitar la presencia de carbón proveniente del soporte.

La respuesta electroquímica para la reducción de oxígeno, se hizo en una celda electroquímica de 3 electrodos: electrodo de referencia (Hg/HgO en KOH 0.5M), electrodo auxiliar (alambre de platino) y el electrodo de trabajo, para el cual se utilizó una base de acero inoxidable recubierto de nylamid como material aislante y una pasta de grafito con parafina líquida; mezclando homogéneamente una relación en peso de 5g de grafito con 3 g de parafina grado espectroscópico y se colocó aproximadamente 4/5 de la pasta en el electrodo y la parte restante se rellenó con la mezcla del óxido que se estaba evaluando a la RRO y el material de grafito.

Los electrodos fueron activados, previo al estudio de la RRO, con barridos de potencial en atmósfera de nitrógeno y al final se estableció su comportamiento en dicho medio. La reacción de reducción de oxígeno (RRO) se determinó en un Potenciostato/Galvanostato Princeton Applied Research modelo 273, utilizando una celda electroquímica de vidrio con una capacidad de 100 mL el electrodo de referencia fue $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ 0.5M y el contraelectrodo una malla de platino. El desempeño del electrodo para la (RRO) se realizó por voltamperometría lineal, utilizando un electrodo disco rotatorio EG&G modelo 636.

A velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600 900 y 1600 rpm con velocidades de barrido de potencial de 50 mVs^{-1}

3.- Resultados y discusión

La figura 1 muestra el difractograma del Co_3O_4 y allí se observa (figura 1^a) que a 2.5 h de aleado seguido por la combustión, se obtiene el compuesto de valencia mixta de cobalto y a 5 horas también, la diferencia entre ambos es el tamaño de cristal que en el primer caso es de 12.5 nm y en el segundo de 10 nm. El material obtenido de la mezcla de los óxidos de titanio y de cobalto corresponde al CoTiO_3

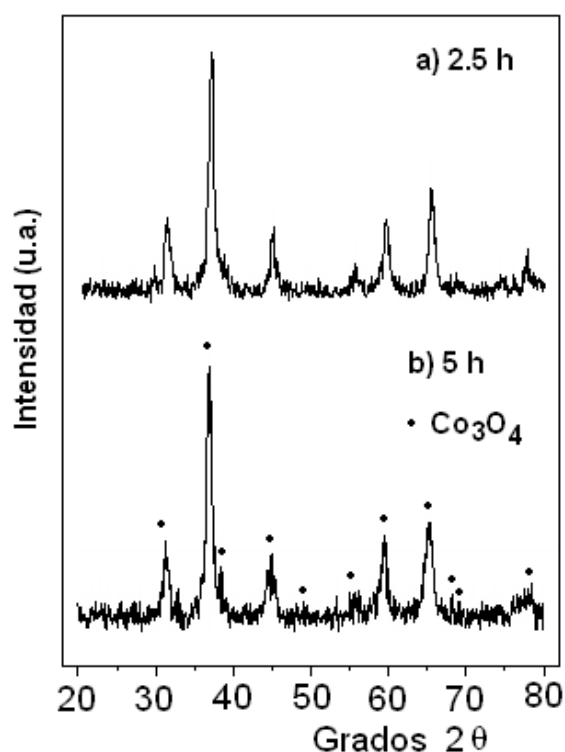


Figura 1.)Espectro de difracción de Rayos X a 2.5 horas de molienda y 400 °C de combustión b) 5 horas de molienda a 500 °C

La figura 2, muestra el difractograma del CoTiO_3 , así como el de los óxidos del cual se obtuvo, el Co_3O_4 y el TiO_2 .

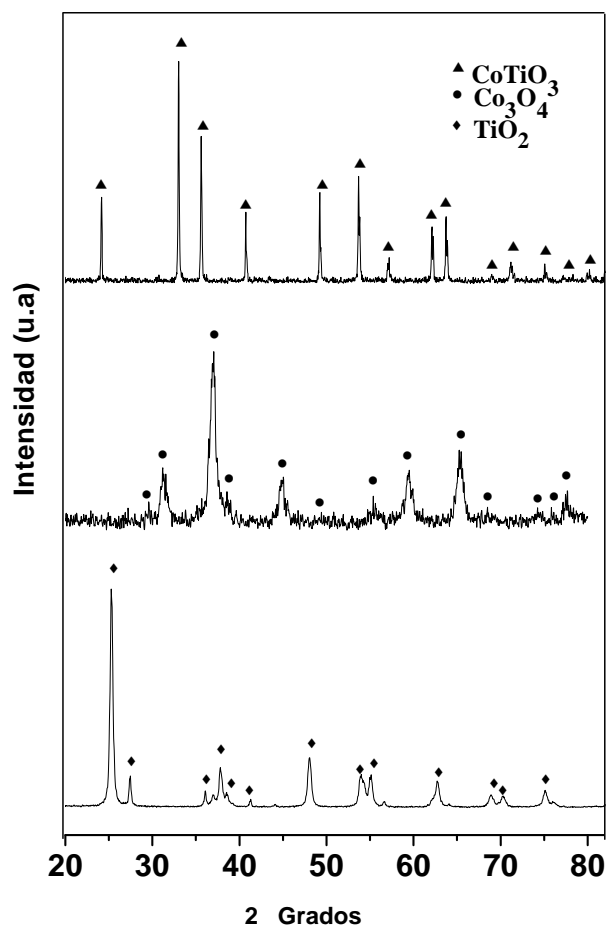


Figura 2.) Espectro de difracción de Rayos X del Co_3O_4 , del TiO_2 y del CoTiO_3 obtenido a 2.5 horas de molienda y 400 °C de combustión del CoTiO_3

La figura 3 muestra la imagen obtenida por microscopía de barrido del CoTiO_3 allí se observa que son aglomerados de partículas y la ampliación realizada en la figura 4 corresponde a uno de dichos aglomerados. El análisis de los picos de difracción de rayos X mostró cristalitas de 60-75 nm.

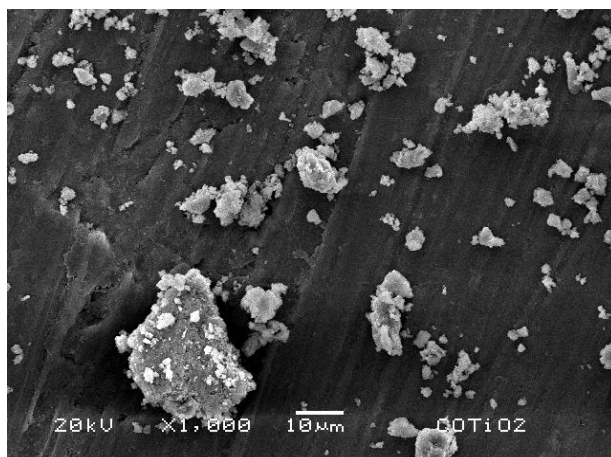


Figura 3- Microscopía del titanato de cobalto obtenido a 800 °C

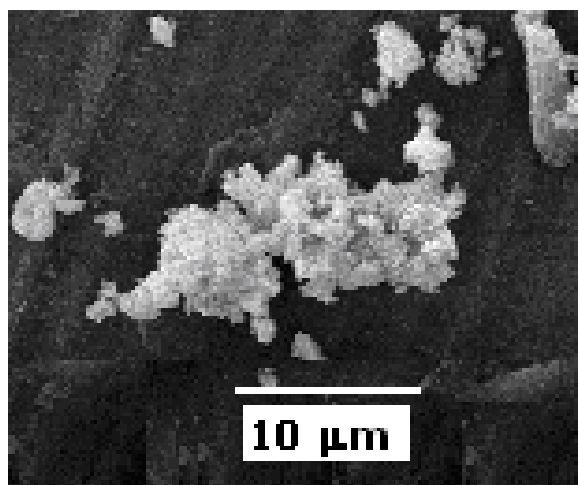


Figura 4 Amplificación de las partículas de la parte superior derecha de la microscopía

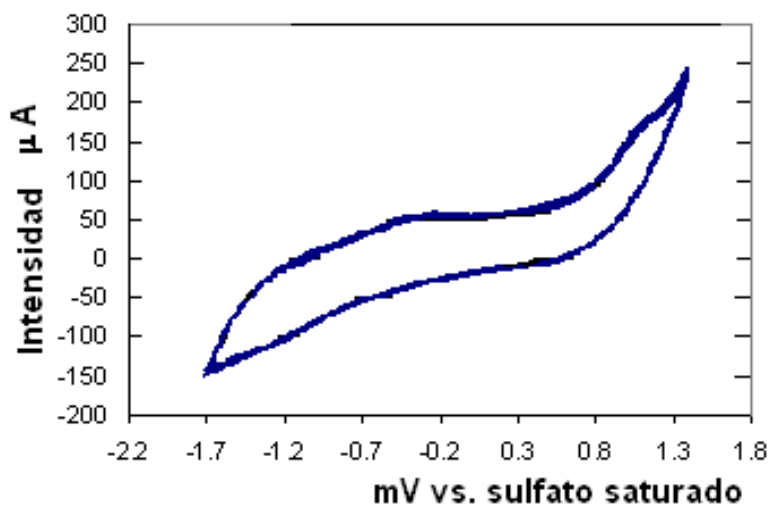


Figura 5. Voltamperometría cíclica del CoTiO_3 en medio de KOH a una velocidad de rotación de 50 mV s^{-1}

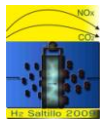
La figura 5 muestra la voltametría cíclica del CoTiO_3 . Este óxido presenta respuesta para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, y es estable.

4.- Conclusiones

La técnica de aleado mecánico modificada por combustión, permitió la obtención de los óxidos de cobalto y de cobalto titanio. El tamaño de cristal en el compuesto de oxidación mixta de cobalto fue de 10 a 12.5 nm en cambio el óxido de cobalto titanio esta formado de cristalitos del orden de 60 a 75 nm. Ambos compuestos presentan actividad en medio alcalino para la reacción de reducción de oxígeno.

5.- Agradecimientos

Esta Investigación forma parte del proyecto CB-906 del ININ. Los autores agradecen a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB-2007-01-84970.



6.- Referencias

- ¹ A Damjanovic, J O'M Bockris, Conway Be Eds.. "*Modern Aspects of Electrochemistry*", Vol. 5, Plenum, New York, pp. 369. (1969).
- ² S.M Fernández-Valverde., "*Hydrogen as energy source to avoid enviroment pollution*", Geofísica Internacional, 41 (2002) 223-228.
- ³ N. Alonso Vante.- *Materiales aspectos fundamentales y aplicaciones* e-libro.net, 1ª edición, Buenos Aires Argentina (2003).
- ⁴ J. M. J. L. Blomen & M. N Mugerwa., *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York and London (1993); Corti R. Horacio. 2000. "*Desarrollo de celdas de combustible para generación de energía distribuida o móvil*". Comisión Nacional de Energía Atómica (Chile), 77, pp. 114-130.
- ⁵ A. John Appleby. "The electrochemical engine for vehicles" *Scientific American*, july 1999. p. 56-57.
- ⁶ P. D Tsokov, V. N. Blaskov, Y. Sv. Stefanov, T. M. Dodrev, Synthesis of cobalt titanates and their stability in sulphate solutions, *J. Of Intern. Research Publications*, Volume 1 (2006), 24-30.
- ⁷ F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martinez, V.H. Lara, P. Bosch, S. Bulbulian, Cobalt sorption properties of MgO prepared by solution combustion, *Applied Surface Sciencie* 254 (2008) 4588-4694.
- ⁸ F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martinez, J. Serrano-gómez. The ball milling effect on tribasic calcium phosphate and its chromium (VI) ion sorption propierties. *J. Chil. Chem. Soc.* 54, N° 3(2009).



Pt_xRu_yIr_z COMO ELECTROCATALIZADOR BIFUNCIONAL PARA LA REACCIÓN REDOX DEL OXÍGENO EN UNA CELDA TIPO PEM

L. Morales¹, A.M. Fernández¹, U. Cano²

¹ Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México. Priv Xochicalco S/N, Temixco, Morelos. 62580, México

² Instituto de Investigaciones Eléctricas, IIE, Calle Reforma 113, Col. Palmira, C.P. 62490 Cuernavaca, Morelos, México

¹Tel: 52 (777) 362-0090 ext. 38009, mail: limos@cie.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del material ternario Pt_xRu_yIr_z, elaborado por la técnica de Reducción Química utilizando al NaBH₄. Se elaboraron dos composiciones atómicas diferentes (Muestra A y B) con el fin de observar el efecto cinético, como lo sugieren las librerías combinatorias. El objetivo principal de esta síntesis es para el estudio de la Reacción Redox del Oxígeno (RRO y REO) y su potencial uso para la construcción de un catalizador bifuncional. Así mismo, se realiza la síntesis de cada uno de los metales por separado empleando la misma técnica, con el propósito de realizar la comparación correspondiente. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por Microscopia Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X y composición mediante las técnicas de Fluorescencia y Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X. Los Resultados mostraron un desplazamiento en los picos de Difracción de Rayos X para la Muestra A en los correspondientes al Ir y Pt, y desplazamiento para la Muestra B, en los picos de Ru e Ir. Estos cambios sugieren la posible formación de una Solución Sólida por Sustitución. Se realizaron estudios de Voltamperometría Cíclica y Lineal para la Reacción de Reducción y Desprendimiento de Oxígeno por separado. El análisis electroquímico ha mostrado un mejor comportamiento cinético al combinar los tres metales bajo la composición de la muestra B.



1.-INTRODUCCIÓN

La posibilidad de almacenar Hidrógeno y Oxígeno combinada con alta eficiencia de energía de conversión en Celdas de Combustible y Electrolizadores presenta una gran oportunidad para el uso de sistema de Celdas Regenerativas (RFC por sus siglas en inglés) como dispositivo de almacenamiento. Sin embargo los sistemas RFC son complicados y costosos por que el sistema consiste de dos celdas de Membrana de Intercambio Protónico (PEM por sus siglas en inglés): Celda de Combustible y Electrolizador conectadas entre sí. En principio, una Celda de Combustible opera como una batería generando electricidad al combinar Hidrógeno y Oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión, obteniendo como subproducto agua, 100% pura. Un Electrolizador es encargado de producir Hidrógeno mediante la ruptura de la molécula del agua suministrando energía eléctrica. Actualmente se ha propuesto un sistema más compacto que trabaja como Celda y Electrolizador en un solo dispositivo, este sistema es conocido como Celda Regenerativa Unificada (URFC).

La celda URFC tiene la característica de contener los mismos componentes, Ensamble Membrana Electrodo (EME): Membrana de Intercambio Protónico, ánodo y cátodo para poder funcionar como Electrolizador y Celda de Combustible. En ambos dispositivos, tanto las Celdas de Combustible como los Electrolizadores, están formados por electrodos que deben de contener un material electrocatalítico que permita realizar las reacciones correspondientes. Los electrodos pueden elaborarse por un material electrocatalítico, ya sea combinado con otro u otros materiales que tengan las características físicas químicas correspondientes a su funcionamiento.

Una URFC tiene almacenamiento de energía a largo plazo, una densidad de energía de 400-1000Wh/kg, una durabilidad y protección al ambiente en comparación a las baterías convencionales secundarias de 220-250 Wh/kg¹. Los Sistemas de URFCs han sido diseñados y desarrollados para una variedad de aplicaciones, por ejemplo: en aviones recargables de energía solar (SRA, por sus siglas en inglés), vehículos de cero emisión (ZEVs, por sus siglas en inglés), sistemas de almacenamiento de energía híbrido/propulsión para naves espaciales.

Actualmente Proton Energy Systems Inc (por sus siglas en inglés) es la única compañía que ofrece comercialmente sistemas URFC, mientras que United Technologie Hamilton Standard Space y Sea Systems Division sirven principalmente ha aplicaciones aeroespaciales^{2,3}. Otras pequeñas compañías US como Giner



Inc⁴ y Lynntech podrían ser capaces de proporcionar ensambles membrana electrodos apropiados para una URFC⁵.

La aplicación de una URFC resulta técnicamente más ventajosa ya que con su empleo al utilizar un solo dispositivo, se reducen costos, sin embargo hay ciertas dificultades por vencer, como las siguientes:

- La mayor parte del problema se encuentra en la reducción y desprendimiento del Oxígeno. El material electrocatalítico que funge como electrodo no es estable a potenciales anódicos, se corroe.
- El Ensamble Membrana Electrodo debe contener propiedades Hidrofóbicas e Hidrofilicas balanceadas.
- Las proporciones del contenido del material para el electrodo aumentan costos y evita el paso de los gases producidos o consumidos.

La llave para el desarrollo de estos sistemas se encuentra en preparar un material bifuncional estable en el que se lleve a cabo la Reacción Redox del Oxígeno. Algunos estudios han sido enfocados a esta problemática^{6,7}. Se ha encontrado que el uso de materiales basados en metales nobles para la reacción de reducción y desprendimiento de Oxígeno por separado, el segundo está muy poco estudiado. Existen muchas variables que afectan el desarrollo electrocatalítico de una celda tipo PEM, composición, distribución del tamaño de partícula, el soporte, cantidad de material, la degradación, entre otros. Estudios en base al empleo de librerías combinatorias, método que considera permutaciones y combinaciones de metales, ha sido empleado para la obtención adecuada en la composición atómica del material^{8,9,10}. De acuerdo a estas aplicaciones, se presenta en este trabajo la síntesis de un material ternario $Pt_xRu_yIr_z$ con la técnica de reducción química utilizando como agente reductor al $NaBH_4$ a dos diferentes composiciones atómicas, con el objetivo de comparar el efecto electroquímico que tienen en la reacción redox del Oxígeno.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del Catalizador $Pt_xRu_yIr_z$

Para la preparación de los materiales electrocatalíticos se utilizaron sales de metal como el Ácido Hexacloroplatinato IV ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ marca Fluka), Cloruro de Rutenio ($RuCl_3$, marca Aldrich) y Bromuro de Iridio ($IrBr_3$ marca Aldrich). La concentración de cada uno de ellos se varió de tal forma que al final se

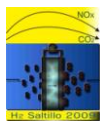


obtuviera 10 mM de los tres metales. Se elaboró un material $Pt_xRu_yIr_z$ con dos diferentes relaciones atómicas: la muestra A, contenida en una proporción mayor de Platino y menor de Iridio, sugerida por el método de librerías combinatorias y la muestra B que está compuesta de una proporción menor de Platino y mayor de Iridio; manteniendo la misma proporción de Rutenio en ambas muestras. Por otra parte se preparó una solución acuosa del 5 % de Boro Hidruro de Sodio ($NaBH_4$, marca Fermont 98%) del cual fue agregada a la disolución de los metales, con la finalidad de reducir a los metales. Obtenido un precipitado, se procedió a filtrar y a lavar con agua desionizada hirviendo. Los polvos fueron secados a $80^\circ C$, durante un tiempo de 30 minutos. Con el objetivo de conocer y referenciar las propiedades de cada uno de los elementos individualmente, se sintetizaron cada uno de ellos bajo la misma técnica descrita anteriormente. Cada sal o combinación de ambas fue diluida en agua desionizada (Milipore $18M\Omega$).

2.2 Caracterización del Catalizador $Pt_xRu_yIr_z$

Los polvos obtenidos en la síntesis mencionada fueron analizados por un Difractómetro Rigaku DMAX-2200 usando un ánodo de $CuK\alpha$ para obtener los difractogramas de los materiales sintetizados. El barrido de 2θ se realizó desde un ángulo de 20° hasta 100° , a una velocidad de $0.08^\circ/\text{min}$, y una resolución angular de 0.04° . Las fases o estructura cristalinas presentes por Difracción de Rayos X se determinaron de acuerdo a los parámetros establecidos por las tarjetas de JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Comité on Powder Diffraction Standards) para cada material. El tamaño de grano promedio presente en las muestras fue estimado mediante los cálculos que realiza el software denominado Jade 6.5, el cual se encuentra disponible en el equipo.

Los polvos resultantes de la síntesis del material ternario en sus dos composiciones, fue sometido a una emisión de Rayos X secundarios (Fluorescencia). La energía y la intensidad de esta emisión conducen a la determinación del espesor y del porcentaje de los elementos de cada material. Para ello se ocupó un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (FRXWD) Secuencial marca PHILIPS MAGIX PRO operando a una potencia máxima de 4kW con un ánodo de Rodio. Para la preparación de la muestra se sometió los polvos a un prensado con una mezcla de Tetraborato y Cera para la formación de una pastilla de 37mm de espesor con Ácido Bórico. Se utilizó el software Super Q (integrado al equipo de FRX) para el análisis cualitativo y cuantitativo de los polvos sintetizados. Se prepararon estándares con los metales de Ir, Pt y Ru para su comparación.



El análisis de la morfología de los polvos se llevó a cabo con un Microscopio modelo JEOL JSM5335 Scanning Electron, con filamento de W. Las muestras fueron fijadas con una cinta de Carbón sobre un porta muestra de aluminio. La composición elemental de los polvos electrocatalíticos se obtuvo de manera cuantitativa y fue determinada por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) Noram Voyager II Equipment.

2.3 Evaluación Electroquímica para la Reacción Redox del Oxígeno

Los cinco materiales preparados (Pt, Ru, Ir, A y B) se caracterizaron electroquímicamente con las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría Lineal. Para ello se utilizó un Potenciostato/Galvanostato 263A, marca EG&G, conectado a una PC, la cual opera dicho equipo con un software denominado Corrware (Scriber, Assoc). Se instaló un sistema electroquímico, conformado de una celda de vidrio convencional de tres electrodos utilizando como electrodo auxiliar una malla de Platino, electrodo de trabajo al Carbón Vítreo y como electrodo de referencia al Cloruro de Plata (AgCl/NaCl sat). Se llevó a cabo el experimento electroquímico a temperatura ambiente, empleando como electrolito 0.5M de H_2SO_4 .

El electrodo a caracterizar, se elaboró depositando sobre la superficie del Carbón Vítreo (0.38 cm^2) una suspensión del material electrocatalítico. Ésta se preparó mezclando Alcohol Propanol y 8 μl de Nafion (5% Aldrich) por cada mg. del material catalizador, homogeneizándolo durante 30 min en un baño ultrasónico. Se tomó 5 μl de la suspensión preparada, conteniendo 0.02 mg de catalizador y del cual fue depositado sobre la superficie del Carbón Vítreo con una micropipeta y dispersado con el método de Spin Coating.

A cada material se le realizó una prueba de Voltamperometría Cíclica, empleando un intervalo de potencial desde 0 V hasta 0.2 V, llegando a 1.2 V vs. ENH, a un barrido de 50mV/seg. Antes de cada medición se introdujo un flujo de N_2 durante 20 min, con el objetivo de eliminar el Oxígeno contenido en la media celda. De ahí, conociendo el comportamiento de cada material en potenciales anódicos y catódicos, se procedió a realizar Voltamperometrías lineales a 5mV/seg. La solución es expuesta a O_2 durante la medición a potenciales catódicos y N_2 en potenciales anódicos. Para poder observar con más detalle el desprendimiento de Oxígeno (1.23 V vs ENH) se aplicaron potenciales muy anódicos hasta poder ver el máximo decaimiento del material (corrosión – oxidación). Para la evaluación del material en la reducción del Oxígeno en condiciones reductoras se preparó un nuevo electrodo de trabajo.

3.- RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se muestra el Difractograma del material ternario en las dos composiciones propuestas, denominadas como A y B. Se observa las fases para el Iridio [JCPDS 05-0598] y del Platino [JCPDS 04-0802] desplazadas el primero a la derecha y el segundo a la izquierda respectivamente, que corresponde a la composición A. Cambiando la composición, muestra B, se identifican sólo tres picos de difracción desplazados a la izquierda del Ir y a la derecha al Rutenio [JCPDS 06-0663]. Como se resume, al cambiar la composición atómica de A a B se encuentra que los picos de Difracción de Rayos X para el Rutenio no aparecen en la muestra A, y los de Platino en la muestra B.

Como se sabe una Solución Sólida por Sustitución puede formarse por el desplazamiento de un átomo por otro con tamaños de radio muy similares. En este caso el desplazamiento que sufre el material ternario con respecto a las fases establecidas, es por la sustitución de un átomo de un metal por otro, ó debido a la introducción de un átomo dentro de la red cristalina. Un estudio de Soluciones Sólidas por Sustitución están sujetas a las reglas de Hume Rothery¹¹, de las cuales el material ternario cumple las condiciones establecidas para que sea una Solución Sólida por Sustitución. El tamaño de grano calculado es de 9 nm y 3 nm para la muestra A y B, respectivamente.

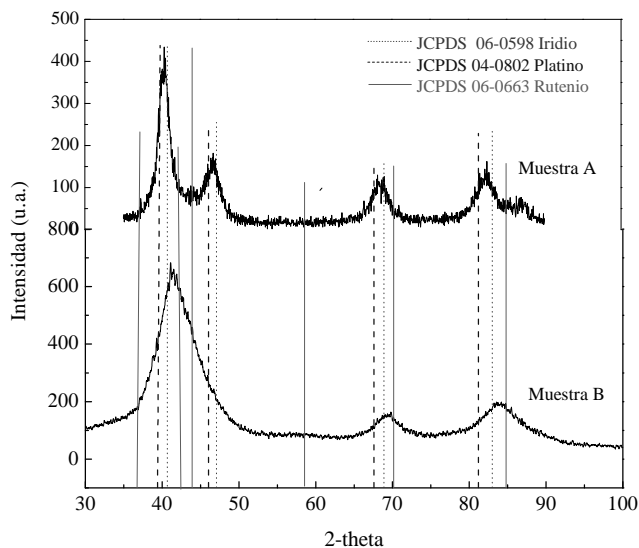


Figura 1.- Difractograma del material $Pt_xRu_yIr_z$ variando la composición atómica. La muestra A contenida en una proporción mayor de Platino y menor de Iridio, y la muestra B, menor de Platino y mayor de Iridio

Los resultados obtenidos por FRX se muestran en la Tabla I. A partir de ellos se confirma que la síntesis del material ternario en las dos diferentes relaciones, está contenida de los tres metales. La muestra A en una proporción menor del Iridio y mayor entre el Platino y Rutenio, caso contrario para la muestra B, dónde hay una proporción mayor de Iridio como se esperaba.

Tabla I. Resultados obtenidos del análisis cuantitativo de FRX

Elemento	Muestra A		Muestra B	
	% Peso	% atómico	% Peso	% atómico
Pt	36	39.54	14	13.36
Ru	43	40.9	20	20.7
Ir	21	19.48	66	65.8

La Microestructura del material ternario es mostrada en la Figura 2. De acuerdo a las Micrografías obtenidas, la muestra A, está conformado por dos aglomerados totalmente diferentes. En la muestra B se visualiza un sólo grupo de partículas, y se considera que en ésta última sólo existe una fase.

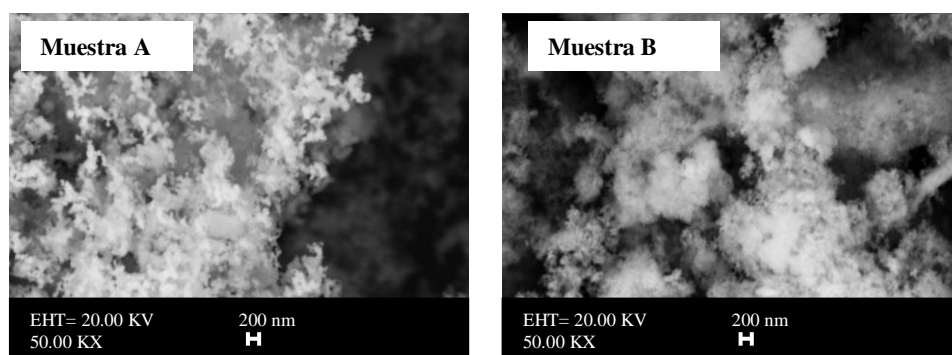


Figura 2.- Micrografías del material ternario en sus dos composiciones, 50,000 KX. La muestra A contenida en una proporción mayor de Platino y menor de Iridio, y la muestra B, menor de Platino y mayor de Iridio

Las proporciones encontradas por el análisis en EDS (Tabla II) en un análisis general, confirma una composición cercana a la propuesta.

Tabla II. Composición Química del material ternario obtenida del EDS.

	Muestra B		Muestra A	
Elemento	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Ru	29,82	44,76	27.745	41.9775
Ir	56,64	44,71	21.5725	16.6875
Pt	13,54	10,53	50.685	41.335

En la Figura 3, se muestra los Voltamperogramas obtenidos para el Platino, Iridio, Rutenio, muestra A y B. En el Voltamperograma de Platino, se observa la desorción de H_2 que ocurre en un rango de potencial de 0 a 0.2 V, de ahí a 0.3 a 0.7 V, no existe un cambio. Aplicando un potencial mayor a 1V se visualiza el inicio de un incremento del potencial, indicando la presencia de la reacción de $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$. Por el contrario, la parte catódica entre 0.9 a 0.5 V se observa una curva que es atribuida a la reducción del Oxígeno producido. En el Voltamperograma de Iridio se observa una curva de 0.7 a 1.1 V, esto podría ser atribuido a la pasivación del metal. El Rutenio, bajo las mismas condiciones, al aplicar un potencial más allá de 0.8 V se identifica un pequeño cambio en la densidad de corriente, dónde posiblemente se esté produciendo el $Ru(OH)_3$ ó $RuO_2 \cdot H_2O$ ¹². En teoría, aplicando un potencial mayor de 1.23 V vs ENH, a cada uno de éstos tres metales, se visualizaría un desprendimiento de Oxígeno, es decir, surgiría un incremento muy pronunciado al estar cerca de éste potencial, sin embargo se requiere aplicar potenciales más anódicos para presenciar dicho incremento.

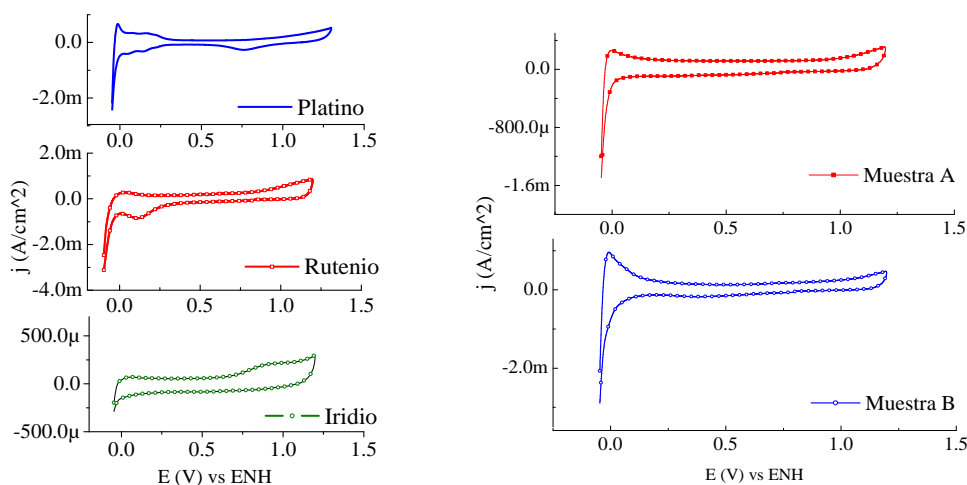


Figura 3.- Voltamperogramas Cíclicos del material Platino, Rutenio, Iridio y PtRuIr_z sintetizados por Reducción Química.

Con la unión de los tres metales (Pt, Ru e Ir), obtenemos las muestras A y B. El comportamiento a éstos potenciales es muy similar. Por otro lado, al aplicar un potencial menor a 1.2 V, para el Iridio se observa su pasivación, ya que hay un cambio en la densidad de corriente bajo estos potenciales. En la parte catódica del material ternario, no se observa la reducción del Oxígeno, como es el caso del Platino a (0.9 a 0.5 V), sin embargo esto es debido a que aún no inicia un desprendimiento de Oxígeno, por tanto no se tiene especie que reducir. En la unión de éstos tres metales no se presentan estas características de cada metal individualmente.

En la Figuras 4 (a) (b) y (c), se muestra las Voltamperometría Líneales obtenidas del Platino, Rutenio e Iridio, respectivamente, al aumentar el potencial. Se esperaría que las densidades de corriente aumenten conforme se aumenta el potencial hasta un punto límite, sin embargo va disminuyendo, esto es atribuido a la presencia de especies intermedias en el mecanismo de reacción en el electrodo, las cuales provocan la pasivación ó corrosión del metal. El Platino y el Rutenio son los menos estables a potenciales anódicos en comparación del Iridio, como es de esperarse; sin embargo el Rutenio presenta un intercambio de corriente a un potencial menor que los otros dos metales.

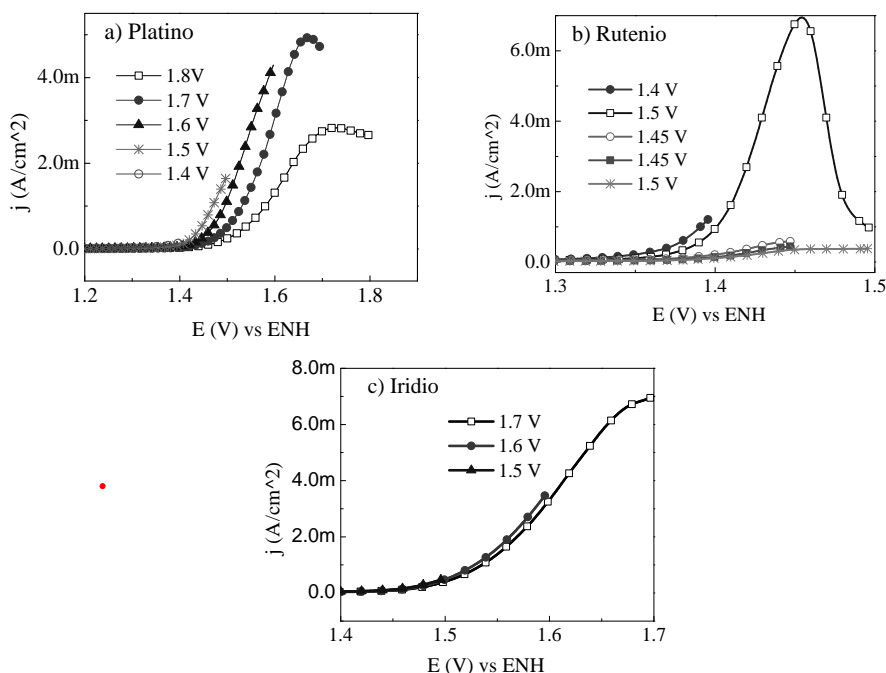


Figura 4. Voltamperogramas Lineales a potenciales anódicos para el desprendimiento de Oxígeno de los materiales Platino, Rutenio e Iridio sintetizados por reducción química

En la Figura 5(d) y (e) se muestra al material ternario en sus dos composiciones. Ambas, mantienen un incremento en la densidad de corriente antes de 1.5 V, dónde inicia el desprendimiento de Oxígeno en este material. La muestra A, presenta menos estabilidad en comparación con la muestra B, dónde ésta última mantiene una proporción mayoritaria de Iridio y menor de Platino y se obtienen densidades de corriente mucho más altas.

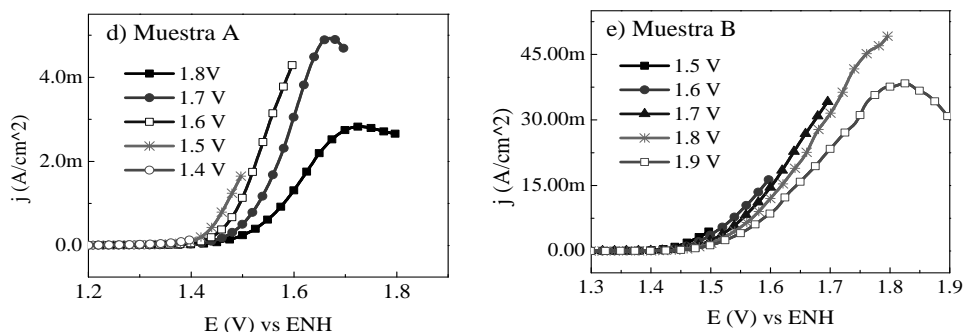


Figura 5. Voltamperogramas Lineales a potenciales anódicos para el desprendimiento de Oxígeno del material ternario.

En la Tabla III, se muestra el resultado obtenido del cálculo de la pendiente de Tafel ($\log i$ vs E), así como la densidad de corriente de intercambio obtenido de la zona de control mixto de la voltamperometría lineal para cada muestra. Se tiene reporte¹³ que una pendiente más pequeña es la más adecuada, significando menor resistencia para que surja un intercambio de corriente que lleve a cabo las reacciones. La muestra B presentó un mejor desempeño bajo estas condiciones.

Tabla III. Parámetros cinéticos para el desprendimiento de Oxígeno en 0.5 de H_2SO_4 a temperatura ambiente

Catalizador	Ba (mV/dec ⁻¹)	Io (Amp/cm ²)	Eo (Volts) vs ENH
Muestra B	55.264	7.5657E-12	0.99374
Muestra A	68.69	1.3375E-12	0.886
Ru	46.12	9.1694E-19	0.707
Ir	87.265	0.0004525	1.4959
Pt	116.44	2.8009E-9	0.87848

En la Figura 6 se muestra la comparación de los materiales anteriores ($\log j$ vs E) pero ahora para la Reducción del Oxígeno. El Platino sigue siendo el más adecuado para RRO, sin embargo, no lo es para el desprendimiento del mismo. Una de las características para un buen catalizador para la Reducción del Oxígeno es que su potencial de equilibrio debe de ser cercano a 1.23 V ENH. En la tabla IV se muestra los parámetros cinéticos obtenidos de graficar $\log i$ vs V de la zona mixta de la Voltamperometría Lineal.

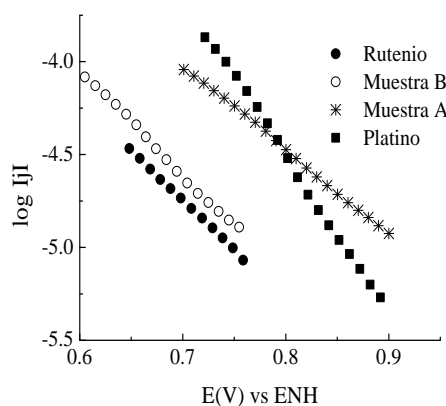


Figura 6. Voltamperogramas lineales ($\log j$ vs E) a potenciales catódicos para la RRO de las 5 muestras preparadas con la técnica de reducción química.

De acuerdo al gráfico y al cálculo de las pendientes de Tafel, el Platino y la muestra A tienen un potencial de equilibrio cercano a 1V para la reacción de Reducción, sin embargo la muestra B, a comparación de la A, se obtuvo una pendiente menor con densidades de intercambio más altas. Se considera por tanto la Muestra B, como un buen candidato para ser empleado como catalizador para la reacción Redox del Oxígeno.

Tabla IV. Parámetros cinéticos para la RRO en 0.5 de H_2SO_4 a temperatura ambiente

Catalizador	Bc (mV/dec ⁻¹)	Io (Amp/cm ²)	Eo (Volts) vs ENH
Muestra B	-179.28	2.4558E-6	0.87997
Ru	-185.17	6.0485E-6	0.7876
Muestra A	-221.55	1.7033E-6	0.8589
Pt	-117.15	2.08E-6	0.97571



4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación de un material ternario PtxRuyIrz con dos diferentes relaciones para la Reacción Redox del Oxígeno en H_2SO_4 a 0.5 M. Así mismo, se realizó la síntesis de cada uno de los metales por separado empleando la misma técnica, con el propósito de realizar la comparación correspondiente. De acuerdo al análisis electroquímico la unión de estos tres metales mejora el comportamiento catalítico. Con base en el cálculo de la pendiente de Tafel y densidad de corriente de intercambio obtenidas, la muestra B funge como un buen candidato para ser empleado como material bifuncional, en la reacción Redox del Oxígeno.

5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al M.C. Omar Novelo del IIM-UNAM por las mediciones en SEM, a la M. C. María Luisa García por DRX a M.C. Patricia Altuzar por FRX del CIE-UNAM y al proyecto PAPIIT-IN109609 por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6.- REFERENCIAS

-
- ¹ Ludwig Jörissen, *J. Power Sources* 155 (2006) 23-32
 - ² Fred Mitlitsky, Blake Myers and Andrew H. Weisberg (Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA), and Trent M. Molter and William F. Smith (Proton Energy Systems Inc, Connecticut, USA). *Fuel Cells Bulletin* No.11
 - ³ F. Mitlitsky, B. Myers, A.H. Weisberg, A. Leonida: “*Applications and development of high pressure PEM Systems*”. Portable fuel Cells conference, Luzern, Switzerland, 21-24 june 1999.
 - ⁴ O.J. Murphy: “*Internally humidified lightweight regenerative proton exchange membrane fuel cell*”. Contract NAS3-27213, for NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, july 1994.
 - ⁵ L. Swette, J.A. Kosek, et. al.: “*Development of single-unit acid and alkaline regenerative solid ionomer fuel cells*”. Proceedings of 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (IECEC), August 1993, Vol.1, pp.1227-1232
 - ⁶ J. Pettersson, et al., *J. Power Sources* 157 (2006) 28-34
 - ⁷ Ludwig Jörissen, *J. Power Sources* 155 (2006) 23-32
 - ⁸ Guoying Chen, et. al., *Catalysis Today* 67 (2001) 341-355
 - ⁹ James S. Cooper, et.al., *J. Applied Surface Science* 254 (2007) 662-668
 - ¹⁰ Erik Reddington, et. al., *Science* vol, 5370 (1998) 1735-1737



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

-
- ¹¹ Donald R., *Ciencia e ingeniería de los Materiales* 3^a edición. p.p 228-233
¹² Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria: In Aqueous Solutions*



ELECTRODOS BIFUNCIONALES BASADOS EN MEZCLAS DE ÓXIDOS DE Ir y Ru CON Pt PARA CELDAS REGENERATIVAS UNIFICADAS.

S.M. Durón-Torres¹, I.L. Escalante-García¹, J. C. Cruz² y L.G. Arriaga-Hurtado²

¹ Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Edif. 6, Km. 6 Carretera Zacatecas-Guadalajara, Ejido la Escondida, 98160, Zacatecas.

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C.P. 76703.

Tel: (492) 9256690 ext. 6202, E-mail: durosm@prodigy.net.mx

RESUMEN

Las celdas de combustible regenerativas unificadas (URFC) representan una atractiva opción para la obtención de hidrógeno y generación de energía en un dispositivo compacto. Sin embargo, la fusión de una celda de combustible (PEMFC) y un electrolizador de agua (PEMWE) sigue siendo un reto por la amplia gama de condiciones a que se sujeta un dispositivo de este tipo. Por sus características cinéticas, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en la PEMFC y la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el PEMWE son las etapas limitantes de las URFC según sea el modo de operación. La obtención de electrocatalizadores bifuncionales que se desempeñen de manera satisfactoria en ambas reacciones del oxígeno y que soporten las diferentes condiciones de trabajo encontradas en una celda de combustible y un electrolizador, es el enfoque principal de las investigaciones relacionadas con las URFC. El presente trabajo es una contribución a la investigación de electrocatalizadores bifuncionales y muestra algunos resultados preliminares del estudio electroquímico de diferentes mezclas de Pt gcc, IrO₂ y RuO₂ soportadas en Ebonex® como electrodos de oxígeno. La caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (CV), Voltamperometría lineal (LV) y Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) en H₂SO₄ 0.5 M, en ausencia y presencia de oxígeno revela que los electrodos bifuncionales IrO₂-Pt y RuO₂-Pt soportados en Ebonex® presentan propiedades electrocatalíticas razonables para las reacciones de evolución y reducción de oxígeno y presentan posibilidad para su uso en una URFC. Los electrodos basados en el óxido de Ir muestran una mayor estabilidad que los correspondientes electrodos basados en óxido de rutenio.

1.- Introducción

En el futuro, el hidrógeno podría jugar un papel muy importante como vector energético. El rápido avance en las investigaciones indican que este gas puede ser usado en aquellas aplicaciones donde los combustibles fósiles son la principal fuente de energía con la diferencia de que el empleo de hidrógeno no generaría emisiones de CO_2 al medio ambiente^{1,2}. Además, su eficiencia global de energía química a energía eléctrica resulta ser mayor comparada con la que se obtiene para la combustión de otros portadores energéticos³. Sin embargo, el hidrógeno no es una fuente de energía que se encuentre como tal en la naturaleza, este debe ser producido. En este sentido, la fuente más abundante para la obtención de hidrógeno es el agua.

Las celdas de combustible regenerativas unificadas son sistemas que combinan una celda de combustible y un electrolizador empleando un electrolito polimérico. Los sistemas URFC presentan ventajas respecto a los sistemas con celdas y electrolizadores separados, como son un menor volumen, peso y costo, además de representar dispositivos de almacenaje de energía de largo alcance y mayor densidad de energía que las baterías secundarias^{3,4}. Por otra parte las URFC representan un método atractivo para la obtención de hidrógeno a bajas temperaturas y contribuyen de manera promisorio a las tecnologías de obtención del gas a gran escala. Las aplicaciones de las celdas regenerativas unificadas incluyen su uso tanto en sistemas de baja potencia, aplicaciones militares y espaciales así como su potencial aplicación en sistemas de almacenaje estacionarios de energía que posibilitan la utilización de energías renovables tales como la fotovoltaica y la eólica⁵. Hasta la fecha se han estudiado diferentes materiales metálicos y sus óxidos como electrocatalizadores bifuncionales para las URF³⁻⁶. La tendencia general es mezclar un buen catalizador para la ORR, tal como los óxidos de Ir y Ru y un buen catalizador para la OER, como el Pt, este procedimiento sin embargo no siempre resulta en una buena combinación por las considerables diferencias de potencial a que están sujetas las mezclas y en ocasiones resulta más eficiente sintetizar catalizadores ternarios⁶.

Este trabajo presenta algunos resultados del estudio electroquímico de óxidos de Ir y Ru, obtenidos mediante una síntesis coloidal a baja temperatura que produce partículas de tamaños menores a 10 nm, y sus mezclas con Pt para la obtención de catalizadores bifuncionales como electrodos de oxígeno. Los resultados indican que el catalizador ($\text{IrO}_2 - \text{Pt}$)/Ebonex presenta una actividad catalítica adecuada para su aplicación como un electrocatalizador bifuncional en una URFC.

2.- Condiciones experimentales

2.1.- Obtención de óxidos de Ir y Ru.

Los óxidos metálicos de Ir y Ru se obtuvieron por separado a partir de un novedoso método coloidal que implica un proceso de calcinación a bajas temperaturas⁷. Posteriormente, los materiales electrocatalíticos fueron caracterizados físicoquímicamente por difracción de rayos-X (XRD) mediante un difractómetro Philips X-Pert con una fuente de radiación $\text{K}\alpha$ en la línea de cobre ($\text{Cu K}\alpha$) a 40 kV y 20 mA y, por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) usando un microscopio Philips CM12.

2.2.- Preparación de Electroodos

Los electrodos fueron preparados a partir de los polvos de IrO_2 y RuO_2 sin soporte y soportados en Ebonex (traversa) y en combinación con Pt grado celda de combustible (Strem Chemicals) ^{8,9}. En la Tabla 1 se detalla la composición de las diferentes tintas catalíticas empleadas para la fabricación de los electrodos para los estudios electroquímicos de las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.

Tabla 1. Porcentajes de los materiales electrocatalíticos empleados para la preparación de electrodos para EOR y ORR.

	Ir O2	RuO2	Pt	Ebonex
	wt %			
1	100	-	-	-
2	-	100	-	-
3	30	-	-	70
4	-	30	-	70
5	-	-	30	70
6	30	-	30	40
7	-	30	30	40

Los materiales electrocatalíticos fueron contenidos en un tubo (Eppendorf), a los cuales se les adicionó Nafion ® (5%, Aldrich), etanol y agua deionizada. La dispersión de los materiales se realizó con la ayuda de un baño ultrasónico por un tiempo de 30 min. Se depositó un volumen de las tintas catalíticas sobre la superficie de discos de carbón vítreo ($A = 0.07 \text{ cm}^2$). Posteriormente, los electrodos fueron sometidos a una temperatura de 80°C por un tiempo de 10 min con la finalidad de evaporar los solventes. Los electrodos se almacenaron en un lugar seco por 12 h y posteriormente, fueron empleados como electrodos de trabajo para realizar los estudios electroquímicos correspondientes a las reacciones del electrodo de oxígeno. La carga catalítica sobre la superficie del electrodo se determinó a partir de la medición de la densidad de las tintas preparadas.

2.3.- Caracterización Electroquímica

El estudio de las reacciones de evolución y reducción de oxígeno sobre electrodos de óxidos de Ir y Ru, y su combinación con Pt, fue realizado por las técnicas de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la cinética de la RRO fue estudiada por la técnica de electrodo disco rotatorio (RDE).

Los experimentos propuestos se llevaron a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos con doble compartimiento, donde los electrodos preparados, como se indica en la sección 2.2, fueron empleados como electrodos de trabajo, un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M ($\text{ESM} = 0.68 \text{ V (NHE)}$) como referencia y una malla de platino como contraelectrodo. Se empleó una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5 M en una atmósfera inerte de N_2 o saturada con oxígeno molecular a temperatura ambiente. Un potenciostato/galvanostato (EG&G, PAR Versastat 3) permitió realizar las mediciones electroquímicas

correspondientes y, por último, la velocidad de rotación de los electrodos fue controlada por un rotor de precisión (PINE MSRX). Los resultados reportados han sido normalizados con respecto a la masa de electrocatalizador y los datos de potencial son corregidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

3.- Resultados y discusión

3.1. – Caracterización Fisicoquímica de los óxidos de Ir y Ru.

Los polvos de IrO_2 y RuO_2 fueron estudiados por espectroscopia de difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 1 se muestran los espectros de XRD correspondientes a IrO_2 y RuO_2 sintetizados y calcinados a una temperatura de 400°C y 300°C , respectivamente. Para ambos óxidos fue posible observar un cambio estructural de una fase amorfa, previo al proceso de calcinación, a una cristalina tetragonal la cual corresponde a una fase rutilo (110); asimismo, en los espectros de XRD no es posible identificar una fase metálica de iridio y rutenio^{10,11}.

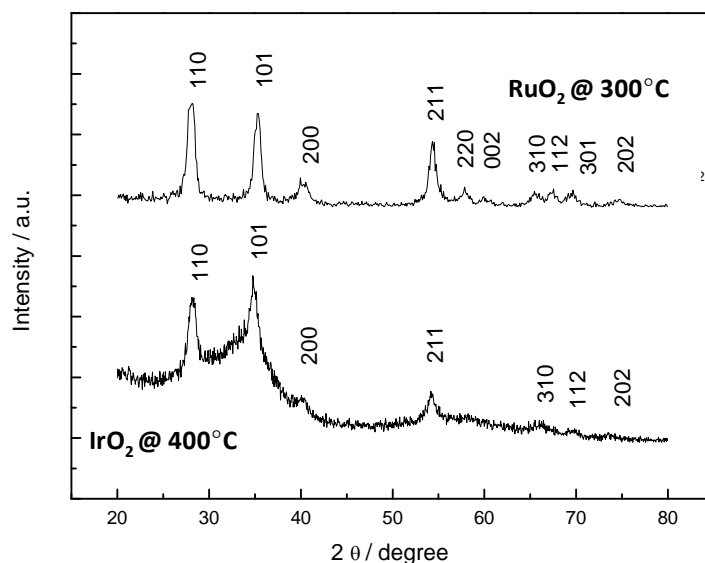


Figura 1. Espectros de Difracción de Rayos X para los óxidos de Ir y Ru sintetizados y calcinados.

A partir de la información de los espectros de XRD y empleando la ecuación de Debye – Scherer fue posible calcular el tamaño de partícula de los óxidos de Ir y Ru, asimismo, fueron comparados con aquellos determinados por TEM, Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de partícula para IrO_2 y RuO_2 calcinados a 400°C y 300°C , respectivamente.

Técnica	RuO_2/nm	IrO_2/nm
XRD	10.7	7.0
TEM	8.6	2.5

De esta tabla, se aprecia que para el óxido de Ru no existe una diferencia considerable en la evaluación del tamaño de partícula; sin embargo, para el óxido de Ir la discrepancia es mayor, lo cual se asocia a que las partículas de IrO_2 revelan no ser tan cristalinas como lo son las de RuO_2 , Figura 1.

3.2.- Evaluación de las mezclas de IrO_2 y RuO_2 con Pt por Voltamperometría cíclica (CV)

Los electrodos preparados, como se indica en la Tabla 1, fueron evaluados electroquímicamente por CV en H_2SO_4 0.5 M en una atmósfera de N_2 en una ventana de potencial desde 0 V hasta un potencial anódico previo al inicio de la reacción de evolución de oxígeno (OER), $E \approx 1.45$ V. De estos resultados se observó que los electrodos de IrO_2 y RuO_2 sin soportar y soportados en Ebonex exhiben un comportamiento semejante entre ellos, Figura 2a y Figura 2b, la diferencia radica en que cuando el óxido metálico es soportado en Ebonex® hay una disminución del 70% de la carga catalítica lo que, obviamente, se ve reflejado en una reducción en corriente. Fue posible evaluar la capacidad que tiene el Ebonex® para dispersar el material electrocatalítico y, de acuerdo a los CVs presentados, se da una mayor dispersión cuando el RuO_2 es soportado, un argumento adicional, es que debido a su tamaño de partícula y cristalinidad del óxido presenta un mayor número de sitios activos haciéndolo más selectivo para la REO¹².

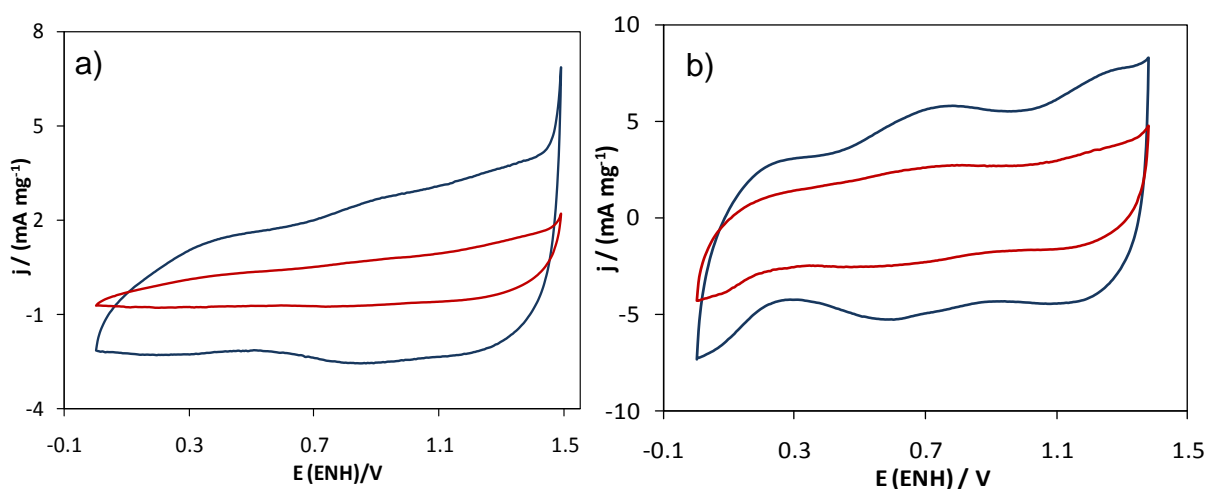


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos para: **a)** IrO_2 (—) y $\text{IrO}_2/\text{Ebonex}$ (—); **b)** RuO_2 (—), y $\text{RuO}_2/\text{Ebonex}$ (—) en H_2SO_4 0.5 M. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, Atmósfera de N_2 y $T = \text{ambiente}$.

Es importante señalar que, independientemente de la reducción de carga catalítica, el potencial al cual ocurre la OER coincide para un material sin soportar y soportado en Ebonex. Por ejemplo, la OER sobre IrO_2 sucede

a potenciales cercanos a 1.5 V y para RuO_2 a un potencial de 1.4 V, Figura 2, lo que indicaría en primera instancia que el RuO_2 es más electroactivo para esta reacción que el IrO_2 ^{10,12-14}.

Por otro lado, los resultados obtenidos para los electrodos bifuncionales de IrO_2 – Pt y RuO_2 – Pt revelan fácilmente la incorporación de Pt gcc, ya que es posible identificar cada uno de los procesos asociados a una superficie de Pt: formación de óxidos en un intervalo de potencial de 0.9 V a 1.5V; reducción de los óxidos de Pt entre 0.9 V a 0.4 V, en sentido catódico y, finalmente, la adsorción/desorción de hidrógeno entre 0.3 V y 0.0 V, como previamente se reportó¹⁵. No obstante, no es posible localizar una región asociada al cargado de la doble capa, ya que los óxidos metálicos estudiados presentan una región muy capacitiva en la misma región de potencial que un electrodo de Pt puro. Finalmente, el Pt no limita el proceso de evolución de oxígeno, aún y cuando es reconocido que el Pt no es un buen electrocatalizador para la electrolisis del agua¹⁶.

3.3.- Estudio electrocinético de IrO_2 y RuO_2 con Pt como electrodos bifuncionales para la EOR y ORR.

La cinética del mecanismo de reacción de la OER fue estudiada sobre los electrodos de IrO_2 y RuO_2 y en combinación con Pt, para ello se obtuvieron curvas I – E por VL en un intervalo de 1 V a 1.65 V a una $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de O_2 . Los parámetros cinéticos fueron calculados a partir de gráficos de Tafel construidos a partir de las curvas I – E corregidas por la caída óhmica (IR) debida a la solución (R_s). La resistencia de la solución fue evaluada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), como se describe en la siguiente sección, encontrando que para H_2SO_4 0.5 M la $R_s \approx 1.63 \Omega$. El procedimiento para la corrección de las curvas I-E se ha reportado previamente¹

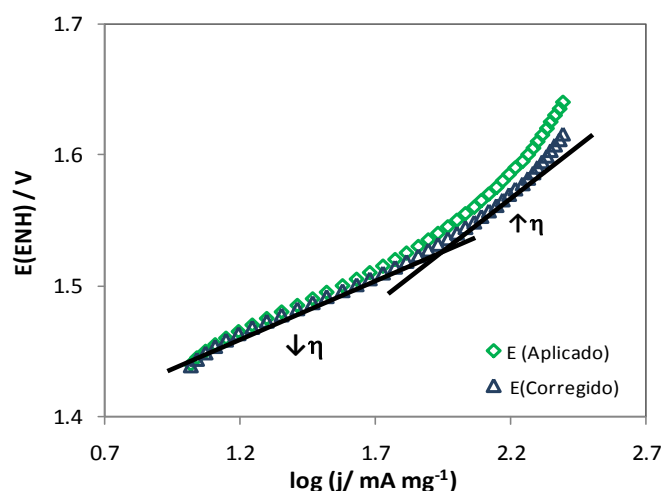


Figura 3. Gráficos de Tafel para la EOR sobre IrO_2 sin soportar corregidos por caída óhmica.

En la Figura 3 se muestra un gráfico de Tafel para la OER sobre un electrodo de IrO_2 sin soportar corregido por R_s . En el gráfico de Tafel es posible identificar dos pendientes atribuidas a una pendiente de Tafel, b, a bajos sobre potenciales y otra a altos sobrepotenciales (η), de las cuales se obtuvieron otros parámetros

cinéticos como el coeficiente de transferencia de carga, α . En la Tabla 3 se presentan los parámetros cinéticos calculados para cada uno de los electrodos estudiados para la REO, así como los potenciales a los cuales se inicia la electrolisis del agua.

Tabla 3. Parámetros de la EOR en H_2SO_4 0.5 M sobre electrodos de IrO_2 y RuO_2 y mezclas con Pt gcc.

Electrodo	E (ENH)/V	$j / (\text{mA mg}^{-1}_{\text{cat}})$ @ 1.5 V	$b / (\text{mV dec}^{-1})$		$\alpha @ b a \uparrow \eta$
			$\downarrow \eta$	$\uparrow \eta$	
100% wt. IrO_2	1.30	51	61	127	0.47
30% wt. IrO_2	1.40	42	67	123	0.48
100% RuO_2	1.25	64	55	131	0.45
30% wt. RuO_2	1.25	43	57	116	0.51
30% wt. IrO_2 – 30% wt. Pt	1.30	42	65	135	0.44
30% wt. RuO_2 – 30% wt. Pt	1.25	69	57	105	0.56
100 % wt. IrO_2 (Spectrum)	1.40	11	109	-	-

De acuerdo a la Tabla 3, las pendientes de Tafel proporcionan información acerca del mecanismo de reacción de la EOR sobre los óxidos metálicos. En general, a bajos sobrepotenciales se tiene una b cercana a 60 mV dec^{-1} , lo que indica que en esta región de potencial la etapa limitante de la EOR es un reacomodo de las especies oxigenadas sobre la superficie del electrodo. Por otro lado, el valor de b a altos sobrepotenciales indica que la etapa limitante de la EOR es la primera descarga del agua sobre la superficie del electrodo^{10,13,18-21}. De los valores de b a $\uparrow \eta$ fue posible determinar un coeficiente de transferencia de carga aparente, α , el cual oscila entre un valor de 0.5 e indica que a pesar de que no se tiene una superficie plana e ideal, tal como lo predice la teoría, un electrodo rugoso presenta mayor área electroactiva y puede facilitar la transferencia de carga como consecuencia de la disminución de la barrera energética¹⁰.

En la Tabla 3 se muestran también los valores de potencial al cual se estima se origina la EOR. De los resultados se identifica que los electrodos preparados a partir de RuO_2 son los que presentan un menor sobrepotencial con respecto al valor de potencial termodinámico de la reacción del oxígeno (1.23 V vs. ENH), tal como era esperado, ya que el RuO_2 presenta mayor actividad electrocatalítica para la OER que el IrO_2 . En adición, en la Tabla 3 se reporta la lectura de los valores de densidad de corriente, j , generada en la OER sobre los diferentes electrodos estudiados a un $E = 1.5 \text{ V}$, de aquí se señala que el material que resulta ser mas electroactivo para la reacción en cuestión es el de RuO_2 -Pt soportado en Ebonex. De este resultado se puede suponer que existe un efecto sinérgico entre el RuO_2 y el Pt que en lugar de que el Pt limite la OER ayuda, posiblemente a una rápida desorción de las especies sobre el RuO_2 y ocurra más rápida la transferencia electrónica del primer electrón en la electrolisis del agua, aunado a que, debido a la cristalinidad del RuO_2

proporciona mayor sitios activos para la reacción^{17,22}. Sin embargo, existe la desventaja de que el RuO_2 se corre muy fácilmente a las condiciones de operación de un electrolizador.

Por otro lado, la actividad electrocatalítica respecto a la reacción de reducción de oxígeno sobre los diferentes electrodos de IrO_2 y RuO_2 fue estudiada por la técnica de electrodo disco rotatorio (RDE) en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturada con O_2 . De esta técnica electroquímica se obtuvieron curvas $j - E$ a una $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ a 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm. En la Figura 4 se muestran un grupo de curvas de polarización obtenidas para la ORR sobre un electrodo de 30 % wt. IrO_2 - 30% Pt soportados en Ebonex. De acuerdo al incremento de la densidad de corriente con respecto a mayores velocidades de rotación se observa un aumento de la densidad de corriente catódica para la reacción en estudio, lo que indica que los electrodos preparados a partir de IrO_2 y Pt son buenos electrodos para la RRO.

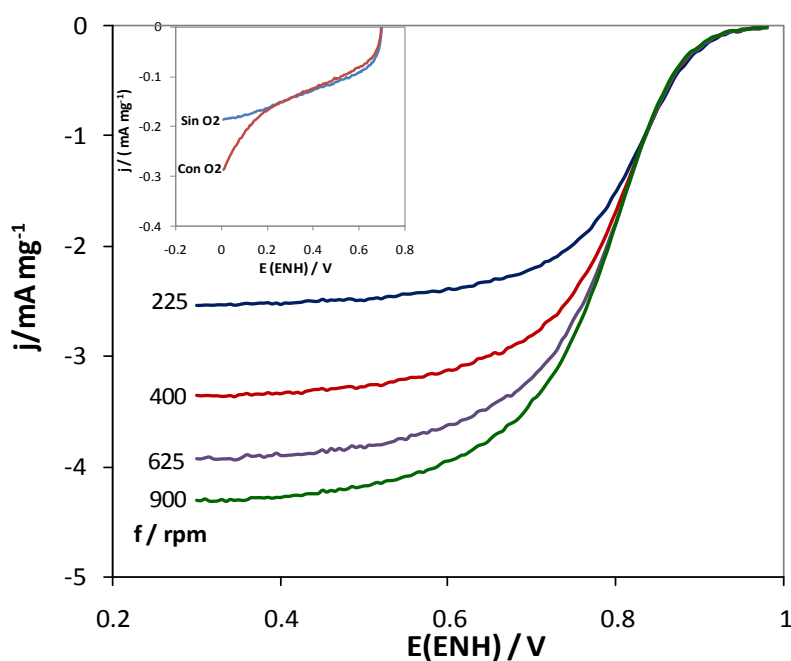


Figura 4. ORR sobre $(\text{IrO}_2\text{-Pt})/\text{Ebonex}$ en 0.5 M H_2SO_4 sat. con O_2 a diferentes velocidades de rotación. Inserto: ORR sobre $\text{IrO}_2/\text{Ebonex}$ en 0.5 M H_2SO_4 . Con y sin O_2 a una $f = 225 \text{ rpm}$.

La actividad catalítica que se observa en los electrodos bifuncionales se le atribuye completamente al Pt, ya que el gráfico insertado en la Figura 4 muestra los resultados obtenidos para la ORR sobre un electrodo de 30% wt. IrO_2 soportado en Ebonex en ausencia y presencia de oxígeno a una velocidad de rotación de 225 rpm, y evidencia, claramente que el IrO_2 no es un electrocatalizador para la ORR. Resultados semejantes se obtuvieron para los electrodos preparados a partir de RuO_2 ¹⁷. Los parámetros cinéticos para la ORR se obtuvieron a partir de las curvas $j-E$ mediante el análisis de Koutecky-Levich, para así obtener gráficos de Tafel corregidos por transferencia de masa. De los gráficos de Tafel se obtuvieron las pendientes de Tafel, b ,

para la ORR sobre los electrodos bifuncionales de $(\text{IrO}_2\text{-Pt})/\text{Ebonex}$ y $(\text{RuO}_2\text{-Pt})/\text{Ebonex}$. De acuerdo al análisis matemático reportado por Durón y col.^{23,24}, se obtuvieron gráficos $dE/d(\log j_k)$ vs. E contruidos a partir de las curvas EDR mostradas en la Figura 4 y de los cuales, fácilmente, se identificaron las pendientes de Tafel, b ¹⁶.

Los gráficos $dE/d(\log j_k)$ vs. E revelan que los valores de b sobre los electrodos bifuncionales se encuentran entre -60 y -70 mV dec⁻¹. De acuerdo a estos resultados, la etapa limitante en el mecanismo de reacción de reducción de oxígeno sería una etapa de adsorción previa a la transferencia del primer electrón, lo cual coincide con reportes de estudios electrocinéticos sobre Pt para la ORR²⁵. Por lo tanto, las propiedades electrocatalíticas de los electrodos bifuncionales de óxidos metálicos y Pt para la ORR son atribuidas al Pt gcc.

3.4.-Estudios de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para la EOR

La reacción de evolución de oxígeno se estudio mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) sobre los electrodos de IrO_2 y RuO_2 , y sus mezclas con Pt, en un rango de potencial desde 1 V, donde no se presenta la OER, hasta un potencial de 1.5 V, potencial al cual se da una gran generación de O_2 . Los parámetros para la obtención de los espectros de EIS se realizaron en un intervalo de frecuencias (ω) de 100 kHz a 10 mHz, con una amplitud de potencial de 10 mV, obteniéndose 10 puntos por década de frecuencia. De esta forma, en la Figura 5 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en 0.5 M H_2SO_4 en ausencia de O_2 a diferentes valores de potencial.

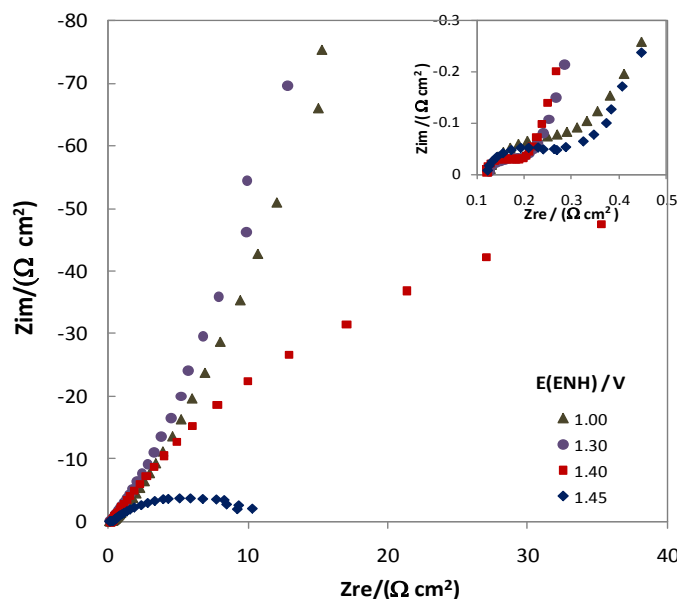
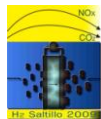


Figura 5. Diagramas de Nyquist para la OER sobre un electrodo de IrO_2 sin soportar a diferentes valores de potencial en 0.5 M H_2O_4 en ausencia de O_2 . Inserto: ampliación de la región del diagrama de Nyquist a altos valores de frecuencia.

De acuerdo a esta figura obtenida podemos observar que a medida que se acerca al potencial de formación de oxígeno, (aproximadamente 1.4 V), el diagrama de impedancia comienza a formar un semicirculo achatado



indicando la predominancia a estos potenciales de un proceso de transferencia de carga asociado al proceso de evolución de oxígeno, mientras que a potenciales menores a 1.4 V la línea aproximadamente recta obtenida podría corresponder a un fenómeno de transferencia de masa o alguna reacción adicional de los centros metálicos no relacionada con las reacciones de oxígeno. Actualmente se realizan estudios adicionales de EIS para obtener los parámetros cinéticos de la REO a partir de los semicírculos formados y ahondar en el mecanismo del proceso.

Por otra parte, en la región de altos valores de frecuencia, mostrada en el inserto, podemos apreciar una convergencia del diagrama al eje de las abscisas, de donde se pudo obtener la resistencia del electrolito y corregir así los resultados obtenidos por la caída óhmica. Se puede apreciar también al ampliar el detalle a frecuencias altas, la formación de otro pequeño semicírculo, el cual está asociado al comportamiento de la capa de óxido del material catalítico.

4.- Conclusiones

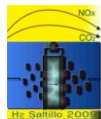
Los óxidos de Ir y Ru y sus mezclas con Pt fueron estudiadas respecto a la electrocatálisis de las reacciones del oxígeno. El RuO_2 presentó el mejor desempeño para la REO, aunque se sabe que el rutenio es inestable cuando está sujeto por tiempo prolongado a los potenciales anódicos de evolución del O_2 . El IrO_2 presenta un sobrepotencial mayor para la REO, aunque su resistencia a la corrosión lo haría un candidato más adecuado como ánodo en una URFC. Ninguno de los materiales es adecuado para la RRO. En las mezclas de los óxidos con Pt se observó que aunque los óxidos no reducen al oxígeno, su presencia no altera el desempeño del platino para la RRO. Mayores estudios son necesarios para elucidar el mecanismo combinado en las reacciones del oxígeno de los materiales estudiados como electrocatalizadores bifuncionales. Sería conveniente también realizar estudios que reemplacen o disminuyan la cantidad del Pt empleado en las mezclas electrocatalíticas.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Zacatecas, Proyecto 81728 por el soporte financiero para este trabajo. También se reconoce el apoyo obtenido a través del Proyecto P/PIFI 2007-33-07.

6.- Referencias

- ¹ F. Barbir, *Solar Energy* 78 (2005) 661.
- ² M. Momirlan, T. N. Veziroglu, *Int J of Hydrogen Energy* 30 (2005) 795.
- ³ Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 400.
- ⁴ T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2018.
- ⁵ L. Ma, S. Sui, Y. Zhai, *J. Power Sources* 177 (2008) 470.
- ⁶ V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, *Electrochim Acta* **52** (2007) 3794.
- ⁷ J. C. Cruz-Argüelles, Tesis de Maestría, CIDETEQ S. C. Junio 2009, Queretaro, México.
- ⁸ L. M. Vračar, N. V. Krstajić, V. R. Radmilović, M. M. Jakšić, *J. Electroanal. Chem.* 587 (2006) 99.



- ⁹ E. Slavcheva, V. Nikolova, T. Petkova, E. Lefterova, I. Dragieva, T. Vitanov, E. Budevski, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5444.
- ¹⁰ L. Ma, S. Sui, Y. Zhai, *J. Power Sources* 177 (2008), 470.
- ¹¹ S. D. Yim, W. Y. Lee, Y. G. Yoon, Y. J. Sohn, G. G. park, T. H. Yang, Ch. S. Kim, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 713.
- ¹² J. Jirkovský, H. Hoffmannová, M. Klementová, P. Krtíla, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) E111.
- ¹³ M. H. P. Santana, L. A. de Faria, J. F. C. Boodts, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 915-924.
- ¹⁴ T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), 2018.
- ¹⁵ A. Damjanovic, A. T. Walsh, D. B. Sepa, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1967.
- ¹⁶ I. L. Escalante-García, S. M. Durón-Torres, J. C. Cruz y Arriaga-Hurtado L.G., Extenso 105, Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 31 Mayo – 5 junio de 2009, Puerto Vallarta, Jal, Mex.
- ¹⁷ S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4955.
- ¹⁸ M. H. P. Santana, L. A. De Faria, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3578.
- ¹⁹ J. M. Hu, J. Q. Zhang, Ch. N. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 791.
- ²⁰ V. V. Kuznetsov, S. A. Chepeleva, M. M. Goldin, V. N. Kudryavtsev, V. N. Fateev, A. G. Volkov, *Russian J. of Electrochem* 41(9) (2005) 933.
- ²¹ S. Fierro, T. Nagel, H. Baltruschat, Ch. Comninellis, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 1969.
- ²² M. P. Gurrola, D. S. Torres-Amaya, I. L. Escalante-García, S. M. Durón-Torres y L.G. Arriaga-Hurtado Extenso 134, Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 31 Mayo – 5 junio de 2009, Puerto Vallarta, Jal, Mex.
- ²³ C. A. Ramos-Velasco, S. M. Durón-Torres, P. Ibarra-Castro, Artículo en Extenso 58, Memorias del XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Ensenada B.C., México (2008).
- ²⁴ C. A. Ramos-Velasco, M. Galván-Valencia, S. M. Durón-Torres, *ECS Transactions* 15 (1) (2008) 17.
- ²⁵ S. L. Gojković, S. K. Zečević, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3713.



ELECTROCATALIZADORES DE Pt, PtCo Y PtNi PREPARADOS POR ALEADO MECÁNICO PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MEDIO ALCALINO.

M.A. García-Contreras¹, S.M. Fernández-Valverde¹, J.R. Vargas-García²

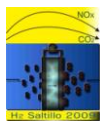
¹Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, s/n. La Marquesa, Ocoyoacac; C.P. 52750, Edo. Méx., México.

²Departamento de Ing. Metalúrgica, ESIQIE-IPN, C.P. 07300, México D.F.
Tel. 53297200 Ext. 2280; Fax 53297301; miguel.garcia@inin.gob.mx

RESUMEN

Se prepararon electrocatalizadores de Pt, PtCo y PtNi por aleado mecánico y se investigó su actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en KOH 0.5 M utilizando las técnicas de Voltametría cíclica y Electrodo de Disco Rotatorio. Los electrocatalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, Microscopía electrónica de Barrido, de Transmisión y análisis químico por dispersión de rayos X. La caracterización física indicó que todos los electrocatalizadores son aleaciones formadas de partículas aglomeradas, compuestas de nanocristales. El análisis químico mostró la presencia de hierro en las aleaciones. Para la evaluación electrocatalítica se obtuvieron curvas de polarización, gráficas de Koutecky-Levich y de Tafel para determinar los parámetros cinéticos de los electrocatalizadores en estudio. En las mismas condiciones experimentales, el PtCo presentó el mejor desempeño electrocatalítico con la densidad de corriente de intercambio más alta.

Palabras Clave: Electrocatalizadores; reacción de reducción de oxígeno; aleado mecánico; materiales nanoestructurados



1.- Introducción

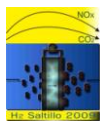
Una celda de combustible es un dispositivo que convierte directamente la energía química de un combustible en electricidad. En una celda de combustible la energía química se provee por un combustible y un oxidante almacenados fuera de la celda, en la cual se realizan las reacciones electroquímicas. Las celdas de combustible de baja temperatura requieren electrocatalizadores para acelerar las reacciones catódica y anódica, reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno, respectivamente. En una celda de combustible, la reacción catódica, reducción de oxígeno (RRO), es de máxima importancia por el consumo energético que involucra, del orden de 4 veces la reacción anódica, oxidación de hidrógeno. La cinética lenta de la RRO es un parámetro fundamental en el funcionamiento de las celdas de combustible. Las celdas de combustible trabajan con alta eficiencia y con niveles de emisión de contaminantes, muy por debajo de las normas más estrictas ¹. Actualmente, el platino es el metal líder como electrocatalizador para la RRO, pero debido a su elevado costo y relativa poca abundancia se han realizado grandes esfuerzos en las últimas décadas para sustituirlo tanto como sea posible y se ha propuesto una variedad de electrocatalizadores, los cuales se han probado con resultados relativamente alentadores e incluyen calcogenuros, macrociclos, complejos, bimetálicos (2 metales sobre un mismo soporte pero sin formar aleación), aleaciones ordenadas (compuesto intermetálico), aleaciones desordenadas (soluciones sólidas) y otros. El cobalto y el níquel tienen propiedades catalíticas interesantes debido a sus vacancias en el orbital 5d y se han utilizado varios de sus compuestos en aplicaciones electroquímicas ²⁻⁵ y para la RRO en medio ácido ⁶⁻⁸ o en medio alcalino ⁹⁻¹¹. La cantidad de métodos de preparación de los electrocatalizadores para la RRO es considerable y diversa. Se han ensayado procesos tales como: impregnación, precipitación, reducción, deposición, descomposición, disolución, formación de complejos, adsorción, sinterización, fusión, electrodeposición, sputtering, tratamiento térmico, aleado mecánico o molienda de alta energía, depósito químico en fase vapor (térmico o con plasma) y otros.

El Aleado mecánico (AM) es un proceso de mezclado y molienda de partículas de polvos (diferentes metales o aleaciones, compuestos) a temperatura ambiente, que origina transferencia de material, generándose una aleación homogénea y consiste en soldar, fracturar y re-soldar hasta obtener fases en equilibrio o fuera de éste ¹²⁻¹⁴, se han reportado varios electrocatalizadores preparados por este proceso ¹⁵⁻¹⁷.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad para la RRO en medio alcalino de electrocatalizadores de Pt, Co, y Ni, preparados por aleado mecánico.

2.- Condiciones experimentales

Para realizar el AM se utilizaron polvos metálicos, Pt < 0.5 μm , 99.9% (Aldrich), Co 1 μm > 99% (Merck) y Ni 10 μm > 99% (Merck). Los polvos metálicos, junto con bolas de acero de 6.3 mm de diámetro se



colocaron en un vial de acero para realizar AM en un molino de alta energía SPEX 8000. La relación peso de bolas a peso de polvos fue 10:1. Los polvos metálicos se colocaron en los viales de acero dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón y se agregó 1 ml de metanol como agente de control de proceso, el vial de acero se selló herméticamente con un anillo tipo O de vitón. Se realizó AM por 20 horas en todos los casos. Las composiciones iniciales en peso de los polvos metálicos en cada vial fueron: Pt 100 %, PtCo 70-30 %, PtNi 70-30 %. Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y recirculación.

Los electrocatalizadores preparados por AM se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D-5000 equipado con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$. El tamaño de partícula se calculó con el ancho del pico a media altura de acuerdo al procedimiento descrito por Cullity¹⁸. La morfología superficial se observó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6300, habilitado para realizar análisis químico elemental por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), para determinar la composición de los electrocatalizadores. Para reforzar el cálculo del tamaño de partícula, tener una visión más profunda de la morfología y verificar la cristalinidad de los electrocatalizadores sintetizados, se obtuvieron micrografías con un microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL JEM 2000 FXII.

Los polvos procesados por AM fueron soportados en pastas de grafito y Vulcan XC-72 (Cabot) para preparar los electrodos de trabajo. Se utilizaron cilindros de teflón con un barreno concéntrico como soportes para los electrodos de trabajo. La parte media baja de la cavidad de los cilindros de teflón se rellenó con pasta de grafito y la mitad superior de la cavidad se rellenó con pasta de Vulcan.

Se utilizó una celda electroquímica típica de 3 electrodos a temperatura constante, con baño termostatzado. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Hg/HgO (0.194 V vs. ENH); una malla de Pt se utilizó como contra electrodo. Los experimentos electroquímicos se realizaron en solución de KOH 0.5 M utilizada como electrolito. Antes de las mediciones electroquímicas, el electrolito fue desoxigenado burbujeando N_2 durante 30 min. Se realizó voltametría cíclica para activar los sitios catalíticos de los electrodos a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} hasta que los voltamogramas ya no mostraron cambios. Antes de los experimentos para la RRO, se burbujeó O_2 para saturar el electrolito. Se realizó voltametría lineal con el electrodo de disco rotatorio (EDR) para evaluar la actividad electrocatalítica para la RRO. Las densidades de corriente se normalizaron al área geométrica superficial de los electrodos de trabajo. Un potenciostato / galvanostato EG&G Modelo 273A y una unidad de control de velocidad de rotación (EG&G Modelo 636), se emplearon para realizar los experimentos electroquímicos.

3.- Resultados y discusión

La figura 1 presenta los difractogramas de polvos de Ni, PtNi y Pt después de 20 h de AM. El difractograma de la solución sólida de PtNi 20 h exhibe una estructura fcc con posiciones de las reflexiones ubicadas entre las de Pt 20h y Ni 20 h, aunque se han reportado 3 fases termodinámicamente estables Pt_3Ni , PtNi y PtNi_3 ¹⁹ (tarjetas Powder Diffraction File no disponibles). Este comportamiento del Pt y el Ni para formar soluciones sólidas coincide con lo reportado por Toda et. al.²⁰, quienes reportaron haber obtenido soluciones sólidas de Pt y Ni ($\text{Pt}_{100-x}\text{Ni}_x$) por sputtering. Las reflexiones de los 3 difractogramas se observan ensanchadas, este efecto se atribuye a la reducción del tamaño de cristalito y acumulación de esfuerzos en la matriz del metal, los cuales surgen por el apilamiento de fallas y concentración de defectos²¹.

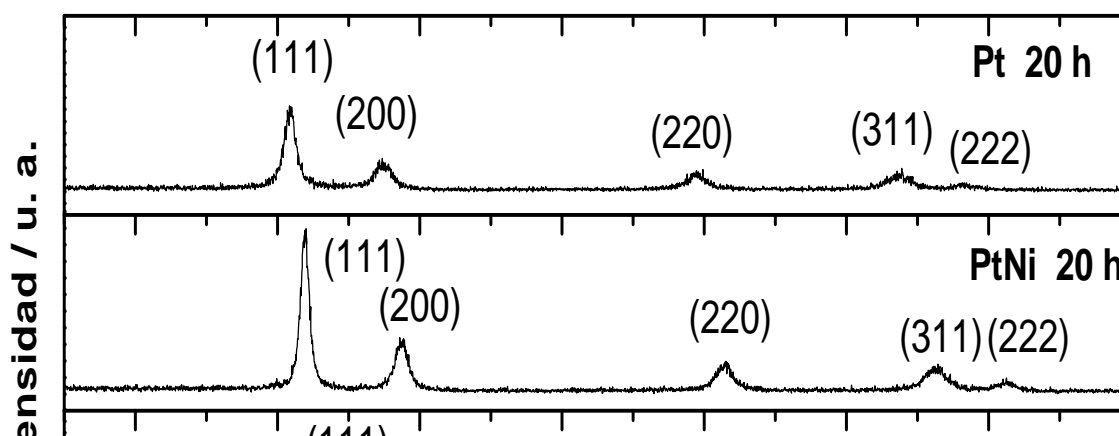


Figura 1. Difractogramas de Ni, PtNi y Pt con 20 h de AM en el SPEX 8000.

Utilizando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de partícula para los electrocatalizadores preparados en esta investigación, obteniéndose valores en el intervalo de 10-30 nm.

También se realizó análisis químico por EDS. La figura 2 presenta el espectro EDS para la aleación PtCo 70-30%, después de 20 horas de AM., pueden observarse adicionalmente picos de hierro debido a la contaminación con este elemento debido al desprendimiento del mismo de las bolas de acero y de los contenedores por las colisiones, propias del proceso de AM.

La tabla 1 presenta la composición determinada por análisis químico EDS de los electrocatalizadores preparados por AM en este estudio.

Tabla 1. Composición de electrocatalizadores preparados por AM determinada por EDS después de 20 h de molienda

Electrocatalizador	C o m p o s i c i ó n / % peso				
	Co	Ni	Pt	O	Fe
Pt			99.1		0.9
PtCo 70-30%	28.39		68.5		3.11
PtNi 70-30%		27.87	68.28	0.92	2.93

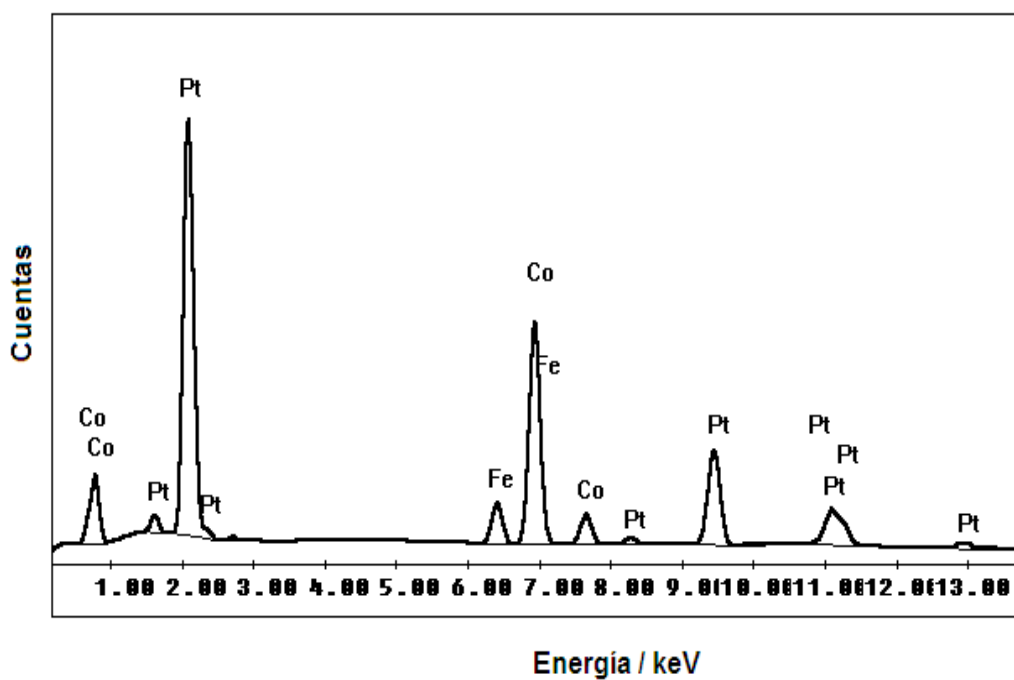


Figura 2. Espectro EDS de PtCo 70-30% con 20 h de AM.

La figura 3 presenta la imagen obtenida en MET de la aleación PtCo después de 20 horas de AM. En esta imagen pueden observarse aglomerados de tamaños entre 70 y 300 nm. La escala en la imagen permite visualizar el carácter nanométrico de las partículas que conforman esos aglomerados. En el recuadro de la figura 3 se presenta el patrón de difracción que muestra anillos concéntricos continuos, indicando que la aleación es también policristalina.

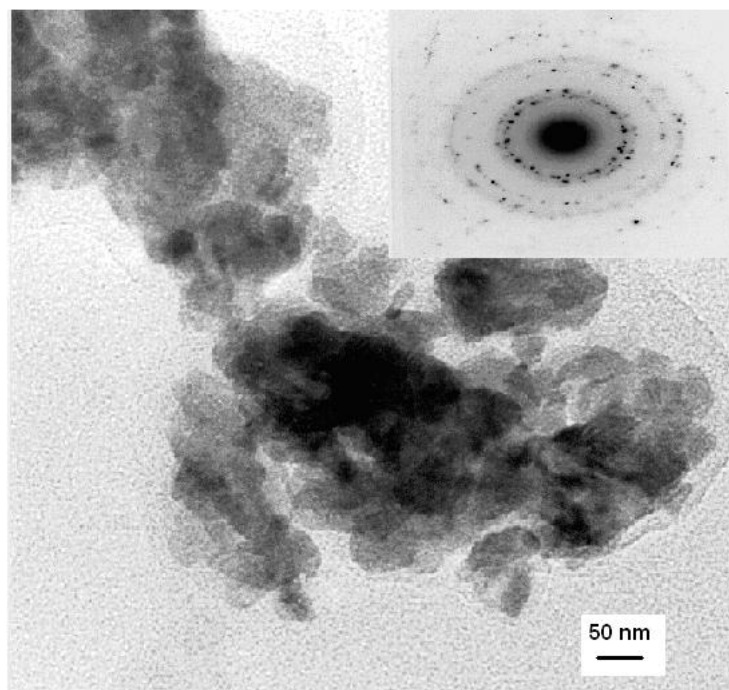


Figura 3. Imagen obtenida por MET de la aleación PtCo después de 20 h de AM.

Para realizar la evaluación electrocatalítica se prepararon voltamogramas cíclicos, voltamogramas lineales, gráficas de Koutecky-Levich, gráficas de orden de reacción y curvas de Tafel para cada uno de los electrocatalizadores sintetizados. La figura 4 presenta las curvas de polarización para la RRO sobre el electrodo de PtNi 20 h en KOH 0.5 M. El potencial de circuito abierto es 0.255 V ENH, con un sobre potencial respecto al potencial reversible de 0.146 V. En las curvas de polarización de la figura 4 se distinguen solamente dos zonas de respuesta en corriente, una a bajos sobrepotenciales entre 0.2 y -0.15 V / ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante del proceso global. A potenciales más

catódicos, el efecto de transporte de masa es cada vez más importante y se observa un control mixto, manteniéndose hasta el final de las curvas.

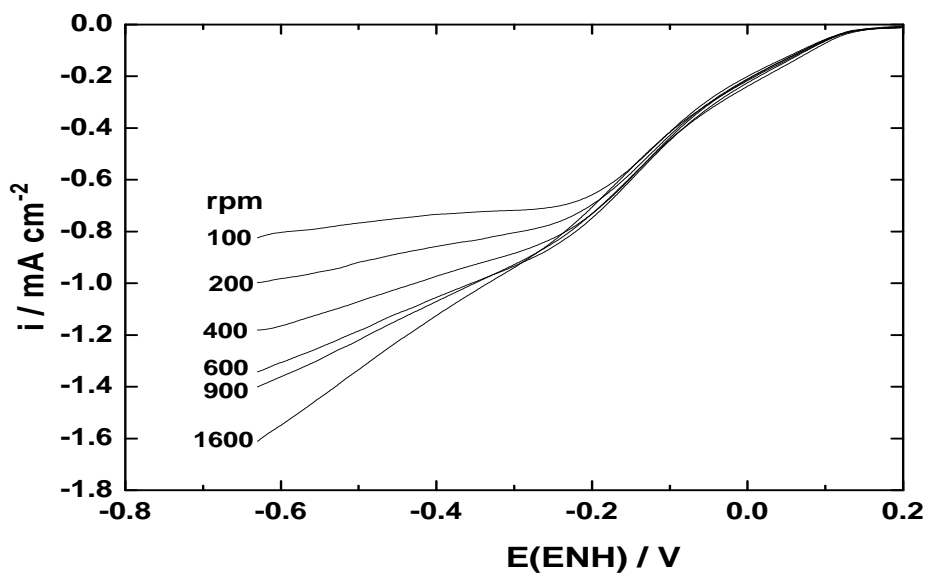
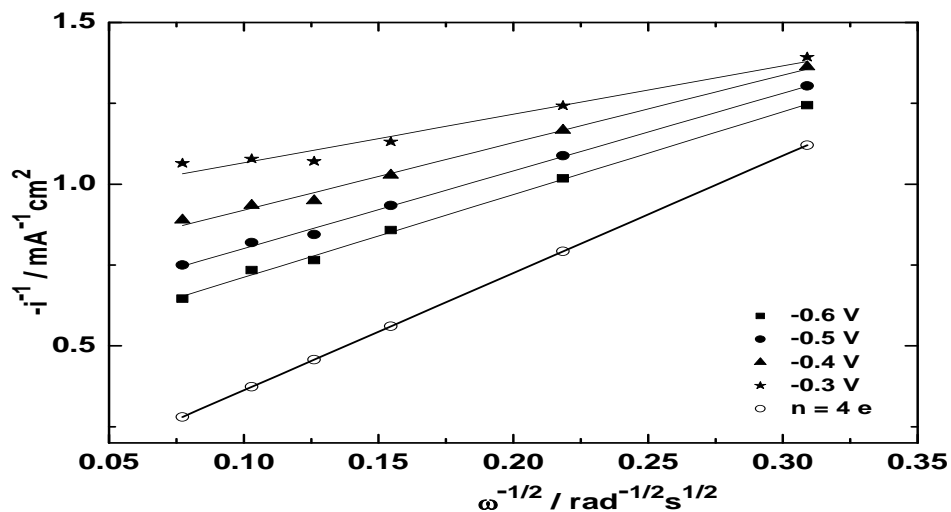


Figura 4. Curvas de polarización para la RRO sobre PtNi 20 h en KOH 0.5 M.



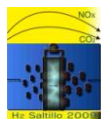


Figura 5. Gráfica de Koutecky-Levich de la RRO sobre PtNi 20 h en KOH 0.5 M.

En la figura 5 se presenta la gráfica de Koutecky-Levich para el electrodo de PtNi 20 h obtenida a partir de la figura 4. Se observa linealidad entre i^{-1} y $\omega^{-1/2}$, lo que sugiere en primera instancia una cinética de primer orden. Las pendientes de las rectas son menores a la pendiente de la recta teórica de $4e^-$.

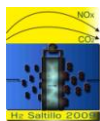
Se realizó el estudio cinético para los electrocatalizadores preparados por AM y evaluados en medio alcalino. Se calcularon los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel b , coeficiente de transferencia α y corriente de intercambio I_o . La Tabla 2 presenta los parámetros cinéticos de la RRO sobre electrodos preparados por AM y evaluados en KOH 0.5 M a 25 °C. El PtCo presenta la mayor corriente de intercambio y el menor sobre potencial, esto es, el potencial más cercano al valor termodinámico de la RRO en medio alcalino de 0.401 V. Se observa en la tabla 2 que la corriente de intercambio es PtCo > Pt 20 h > PtNi. Los valores de I_o son mayores que para otros electrodos de Pt y PtCo también en medio alcalino²². Sin embargo, para el PtCo la pendiente de Tafel es más alta que el valor deseado de 120 mV dec⁻¹, igual a $2RT/F$, cuando la etapa determinante del mecanismo de la RRO es la correspondiente a la transferencia del primer electrón. Los altos valores de pendiente de Tafel pueden atribuirse a la presencia de óxidos en la superficie o a la reducción del peróxido formado, haciendo que la RRO tenga una cinética más lenta²³

Tabla 2. Parámetros cinéticos de la RRO sobre electrodos preparados por AM, en KOH 0.5 M a 25 °C

Electrocatalizador	E_{ca} V/ENH	b V dec ⁻¹	α	I_o mA cm ⁻²	Potencial / V @ $i = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$
Pt 20 h	0.334	0.122	0.482	2.22×10^{-2}	0.052
PtCo	0.251	0.270	0.219	4.08×10^{-2}	0.090
PtNi	0.255	0.155	0.510	1.33×10^{-3}	-0.04

4.- Conclusiones

Utilizando el proceso de AM en la presente investigación se prepararon aleaciones compuestas de nanopartículas de Pt, PtCo y PtNi que se evaluaron como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, los materiales sintetizados tuvieron un tamaño de cristalito entre 10 y 30 nm. El análisis químico realizado por EDS indicó la presencia de Fe en los tres electrocatalizadores preparados,



como resultado de la contaminación generada por los impactos entre las bolas de acero con los viales utilizados para el proceso de AM.

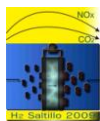
El PtCo presentó la mayor corriente de intercambio y el menor sobre potencial, esto es, el potencial más cercano al valor termodinámico de la RRO en medio alcalino de 0.401 V. También, el PtCo tuvo una pendiente de Tafel para la RRO mayor a 120 mV dec^{-1} , esto puede atribuirse a la presencia de óxidos en la superficie, detectados por DRX y EDS y/o a la formación de peróxido como producto intermedio haciendo que la RRO tenga una cinética más lenta.

5.- Agradecimientos

Este trabajo se realizó como parte de las actividades del proyecto CB-606 en el ININ y en el IPN como parte del proyecto IPN-SIP-20070781. Los autores agradecen el apoyo técnico con imágenes de MEB de L. Carapia, espectros de DRX e imágenes de MET de M. Espinosa e I. Martínez.

6.- Referencias

- ¹ K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, (1996).
- ² V. Rashkova, S. Kitova, I. Konstantinov, T. Vitanov, *Electrochim Acta.* 47 (2002) 1555.
- ³ B. Chi, J. Li, Y. Han, Y. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 605.
- ⁴ Y. Zhang, X. Cao, H. Yuan, W. Zhang, Z. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 529.
- ⁵ EB Castro, CA Gervasi, JR Vilche, *J. Appl. Electrochem* 28 (1998) 835.
- ⁶ WE Mustain, J. Prakash, *J. Power Sources* 170 (2007) 28.
- ⁷ V Raghuvver, A. Manthiram, AJ Bard, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22909.
- ⁸ E. Antolini, JRC Salgado, ER Gonzalez, *J. Electroanal. Chem* 580 (2005) 145.
- ⁹ M. Kullapere, K. Tammeveski, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1196.
- ¹⁰ MD Obradovic, BN Grgur, LJM Vracar, *J. Electroanal. Chem.* 548 (2003) 69.
- ¹¹ Y. Kiros, *J. Electrom. Soc.* 143 (1996) 2152.
- ¹² JS Benjamin, *Mat. Sci. Forum* 88-90, (1992) 1.
- ¹³ M Sherif El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for fabrication of advanced engineering materials*, Noyes Publications (2001).
- ¹⁴ C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker (2004).
- ¹⁵ P. Kedzierzawski, D. Oleszak, M. Janik-Czachor, *Mat. Sci. Eng. A* 300 (2001) 105.
- ¹⁶ G. Lalande, MC Denis, P. Gouérec, D. Guay, JP Dodelet, R. Schulz, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 3 (2000) 185.
- ¹⁷ SD De la Torre, D.Oleszak, A.Kakitsuji, K. Miyamoto, H. Miyamoto, SR Martinez, CF Almeraya, VA Martinez, JD Rios, *Mat. Sci. Eng A* 276 (2000) 226.
- ¹⁸ B. D.Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, cap. 3, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, (1978).
- ¹⁹ CE Dahmani, MC Cadeville, JM Sánchez, JL Morán., *Phys. Rev. Lett.* 55, (1985)1208.
- ²⁰ T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M.Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999) 3750.
- ²¹ JS Benjamin, TE Volin, *Met. Trans.* 5, (1974) 1929.
- ²² Y.Kiros, *J. Electrochem. Soc.*;143 (1996) 2152.
- ²³ DB Sepa, MV Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 1491.



EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ DEPOSITADO SOBRE S4400 POR EL PROCESO HVOF PARA PLACAS DE FLUJO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM

M. Rendón Belmonte¹, J.T. Pérez Quiroz¹, J. Porcayo Calderón², G. Orozco³

¹Instituto Mexicano del Transporte, Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, 76703 México

²Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Reforma 113, Palmira, CP 62490, Cuernavaca, Morelos, México.

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
S. C. Parque Sanfandila S/N, Pedro, Escobedo, CP. 76703, Querétaro, México.

¹Tel (442) 2169777 ext. 3016, Fax (442) 2169777 ext 3090, marielarb17@hotmail.com

RESUMEN

En esta investigación se estudió el comportamiento del recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$, depositado sobre S4400 mediante el proceso de proyección térmica HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel). Previo a la aplicación del recubrimiento, la placa fue preparada superficialmente mediante ráfaga de granalla cerámica de acuerdo con la norma NACE No. 1/ SSPC-SP 5, limpiada con acetona y en esta condición se procedió a la aplicación del recubrimiento. El electrolito empleado fue una solución de H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm F^- a temperatura ambiente, como electrodo de referencia se empleó un electrodo de sulfato mercurioso (Hg_2SO_4) y como contraelectrodo una barra de grafito. Para estudiar el comportamiento electroquímico se realizaron curvas de polarización con una velocidad de barrido de 0.15 mV/s de acuerdo a las normas ASTM G5 y ASTM G59. Previo a los ensayos se midió el E_{corr} con un multímetro de alta impedancia (10^6). El aspecto morfológico del recubrimiento evaluado fue analizado por MEB (microscopía electrónica de barrido). Con base en los valores obtenidos de i_{corr} $1.7 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ por un período de 576 hrs, podemos afirmar que este recubrimiento cumple con los criterios de resistencia a la corrosión requeridos por el DOE (Departamento de Energía de Estados Unidos) para considerar su uso en placas de flujo de una celda de combustible PEM.

1.- Introducción

El hidrógeno es una excelente fuente de energía con propiedades únicas, es un combustible más eficiente y más limpio que los combustibles fósiles, además mediante procesos electroquímicos puede transformarse a electricidad mediante celdas de combustible que tienen mayor eficiencia que los combustibles fósiles (ver Figura 1). Este trabajo se enfoca al estudio de materiales para las placas de flujo de una celda de combustible tipo PEM, considerado como el elemento que da mayor volumen a una celda. Estos materiales desempeñan múltiples funciones tales como: son el soporte mecánico del ensamble membrana electrodo (MEA), simultáneamente conectan eléctricamente las celdas adyacentes en un stack, distribuyen los gases reactivos a los electrodos a través de los canales de flujo y por estos mismos se desaloja el agua generada en el cátodo. Para lograr dichas funciones, requieren de las siguientes características: alta resistencia a la corrosión ≤ 0.016 mA/cm², buena conductividad eléctrica (≥ 10 S/cm), buena conductividad térmica (≥ 20 W/cm K), fuerza de compresión > 22 lb/in², ligero, fácil de maquinar con espesores mínimos y económicos¹.

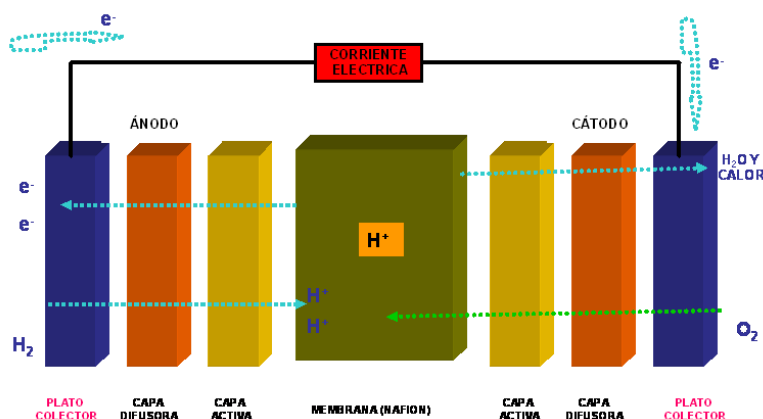


Figura 1. Elementos de una celda de combustible tipo PEM.

El primer criterio que se consideró para evaluar el recubrimiento fue la resistencia a la corrosión, ya que si el sistema no tiene una alta resistencia a la corrosión no es trascendente determinar los demás parámetros, como por ejemplo el valor de ICR y capacidad de humectación.

La principal causa que origina la corrosión es la degradación de la membrana polimérica (electrolito) durante el proceso electroquímico que genera energía eléctrica, produciendo iones tales como: F^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HSO_4^- , HSO_3^- y HCO_3^- , quienes en conjunto con la humedad generada durante la reacción favorecen la formación de

Una disolución ácida con valores de pH= 1-4, provocando problemas de corrosión en la placa de flujo y en consecuencia la eficiencia de la celda disminuye ². Una posibilidad de combatir este problema es utilizar metales nobles, aceros inoxidables y recubrimientos de aleaciones ricas en Cromo, Níquel, Nitruros y Carburos manteniendo una buena relación costo/desempeño ^{1, 3, 4, 5}. Se han estudiado diferentes tipos de acero ⁶⁻¹² y se ha determinado que las placas de flujo construidas con acero inoxidable permiten una potencia eléctrica aceptable como para ser usados en celdas comerciales. Por lo anterior se considera que aceros con mayor contenido de Cr (316, 349 etc.) son los únicos viables para construir las placas de flujo, no obstante, para un mejor desempeño es necesario recubrirlos con un material conductor, ya que la capa pasiva que protege estos aceros contra la corrosión puede generar una alta resistencia eléctrica.

Con base en lo expuesto anteriormente, se propone en esta investigación evaluar el recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$, depositado sobre S4400 mediante el proceso de proyección térmica HVOF, dicho estudio permitirá contribuir a determinar la factibilidad técnica de utilizar este recubrimiento.

2.- Condiciones experimentales

La aleación $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ fue aplicada sobre placas de 10x10x3 cm de acero inoxidable S4400 mediante el sistema HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel) con un equipo marca Sulzer-Metco modelo DJ2700, con una flama generada por la combustión de una mezcla oxígeno-propano (Figura 2). Previo a la aplicación de los recubrimientos, las placas fueron preparadas superficialmente mediante ráfaga de granalla cerámica de acuerdo con la norma NACE No. 1/ SSPC-SP 5 ¹³ limpiadas con acetona y en esta condición se procedió a la aplicación del recubrimiento.

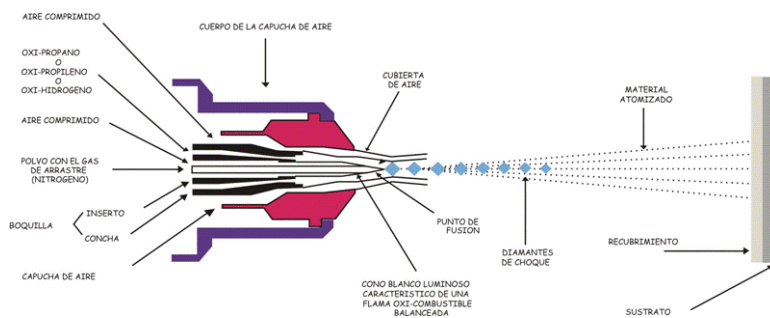


Figura 2. Aplicación del recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ mediante el sistema HVOF

El electrolito empleado fue una solución de H_2SO_4 0.5 M + 2 ppm F^- , como electrodo de referencia se empleó un electrodo de sulfato mercurioso (Hg_2SO_4) y como contraelectrodo una barra de grafito. Los experimentos se realizaron en condiciones ambientales (Figura 3).

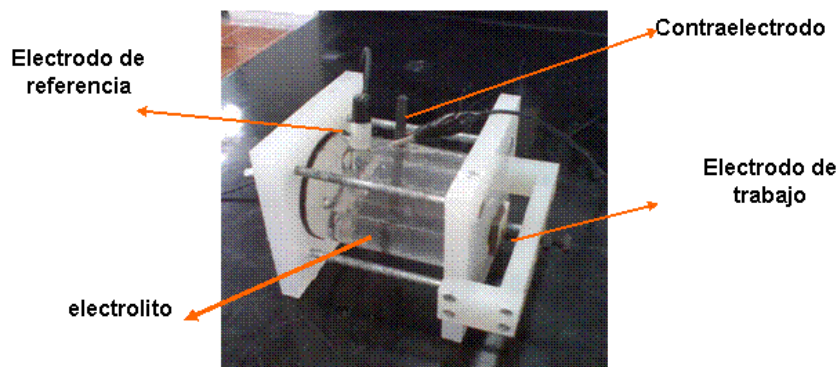


Figura 3. Celda empelada para la evaluación electroquímica del recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$

Para estudiar su comportamiento electroquímico se emplearon curvas de polarización, con una velocidad de barrido de 0.15 mV/s de acuerdo a las normas ASTM G5 y ASTM G59^{14,15}, utilizando un potenciostato marca Gamry. Previo a los ensayos se midió el E_{corr} con un multímetro de alta impedancia (10^6) marca Proam. Los aspectos morfológicos del recubrimiento fueron analizados por MEB (microscopía electrónica de barrido) antes y después de los ensayos electroquímicos y la composición de la aleación fue determinada por espectroscopia de absorción atómica

3.- Resultados y discusión

La composición química de la aleación determinada por espectroscopia de absorción atómica, se reporta en la Tabla I y II.

Tabla I. Composición química de la aleación $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$

Sustrato	Aleación	Cr_3C_2	NiCr
S4400	$\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$	80	20

Tabla II. Composición química de las fases de la aleación $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$

Aleación	Cr	Ni	C	Fe	otros
Cr_3C_2	86.16	-	13.3	0.3	0.24
NiCr	20.4	78	-	0.2	1.05

En la Tabla III se presentan las corrientes y velocidades de corrosión obtenidas a partir de curvas de polarización del acero SS 441 recubierto con una aleación $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$, expuesto a un medio que simuló las condiciones de operación del lado del colector donde se suministra oxígeno en una celda de combustible.

Tabla III.- Resultados del SS 441 recubierto con la aleación $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$

Tiempo (hrs)	E_{corr} vs SHE (V)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
24	0.48	1.73 e-4	8.46 e-3
144	0.49	2.12 e-4	0.010
336	0.51	1.68 e-4	8.21e-3
384	0.52	2.95 e-4	0.014
576	0.57	2.20 e-4	0.010

A partir de los datos reportados en la Tabla III, se observa en la Figura 4 que los valores de i_{corr} oscilan entre 1.7 y 2.95 10^{-4} mA/cm², manteniéndose en este orden durante 576 hrs (24 días), si comparamos este valor con el orden reportado en literatura para materiales estudiados ^{1,16} este material cumple con el criterio $i_{\text{corr}} \leq 0.016$ mA/cm² establecido por el DOE (Departamento de Energía de Estados Unidos) ¹².

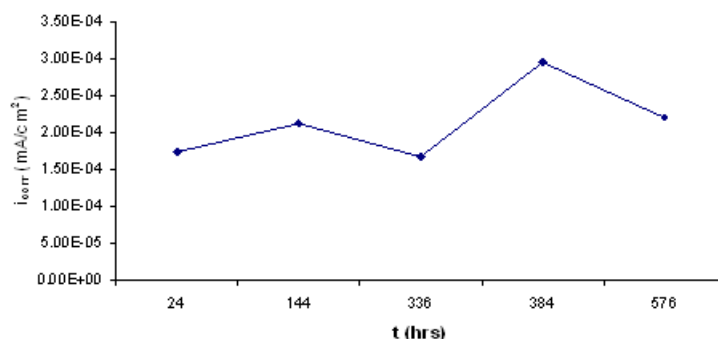


Figura 4. Comportamiento del SS 441 recubierto con $Cr_3C_2(NiCr)$ en H_2SO_4 0.5 M + 2 ppm F^-

Es importante ubicar los potenciales de funcionamiento de una celda de combustible. En la Figura 5 se muestra los potenciales de las reacciones que se llevan a cabo del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno y del lado del colector de flujo donde se suministra hidrógeno. Estos potenciales fueron determinados experimentalmente por Shores¹⁷ respecto a un electrodo de referencia. El E_{celda} será la distancia entre las curvas anódica y catódica. En la Figura 5 se aprecia que al incrementar la corriente de la celda el potencial aumenta del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno y el potencial del lado del colector de flujo donde se suministra hidrógeno disminuye. Si la celda de combustible opera a 0.5 V vs SHE se alcanza la mayor producción de corriente ($0.65 A/cm^2$). Para lograrlo, el potencial del lado del colector de flujo donde se suministra hidrógeno deberá estar a 0.15 V vs SHE y del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno deberá estar a 0.65 V vs SHE.

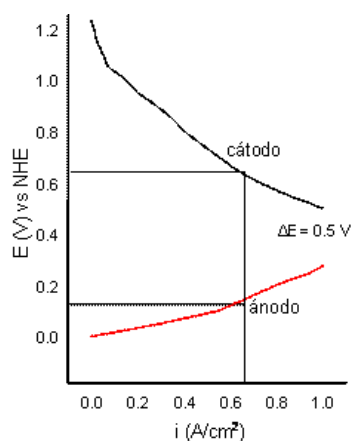


Figura 5. Representación aproximada del potencial de cada electrodo de una celda tipo PEM determinada por Shores¹⁷

Es importante mencionar que el potencial del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno, incluye las caídas de potencial de las interfases; plato colector/capa difusora, capa difusora/capa activa y capa activa/membrana (ver la Figura 6).

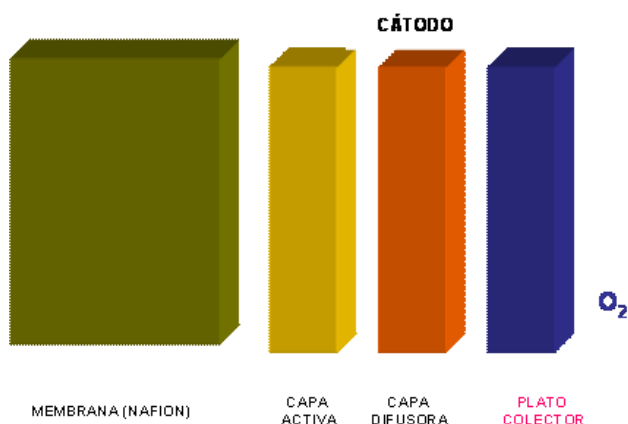


Figura 6. Representación aproximada del potencial del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno determinada por Shores¹⁷

Sin embargo, en esta investigación se estudió la interfase; plato colector/membrana (ver la Figura 7) situación severa para el colector de flujo debido a la degradación crítica de la membrana y permeabilidad en la capa activa y difusora de los iones originados.

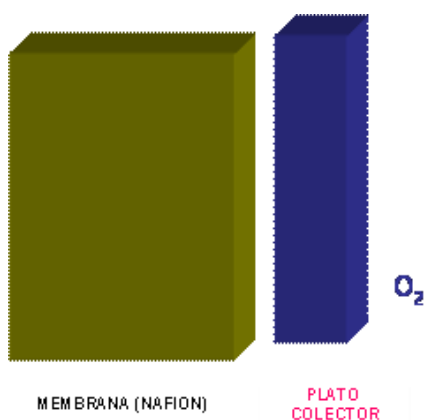


Figura 7. Representación de la interfase estudiada

Considerando el potencial generado, del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno que corresponde de 0.5 a 1.2 V vs SHE de acuerdo a la Figura 5, en esta investigación se emplearon curvas de polarización para ver el comportamiento dentro de este rango de potencial.

Si se observan las curvas de polarización (Figura 8 y 9), el $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ muestra una zona de pasivación entre potenciales de 0.7 y 1.1 V vs SHE. Considerando que el rango de potencial va de 0.5 a 1.2 V vs SHE, para el lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno, vemos que los valores de potencial de pasivación de este material están dentro de este rango. Por lo tanto, de acuerdo a los valores de i_{corr} y rango de pasivación obtenidos, consideramos que el SS 441 recubierto con $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ puede ser utilizado como plato colector de flujo del lado donde se suministra oxígeno.

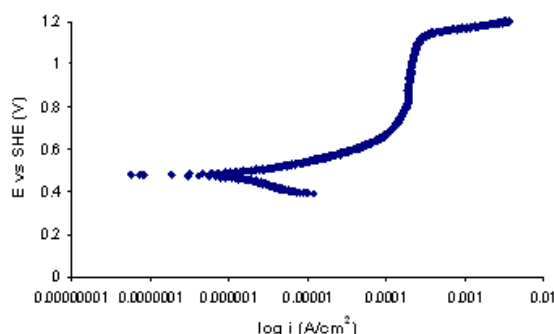


Figura 8. Curva de polarización del SS 441 recubierto con $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ después de 0.08 hrs de exposición en H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm F^-

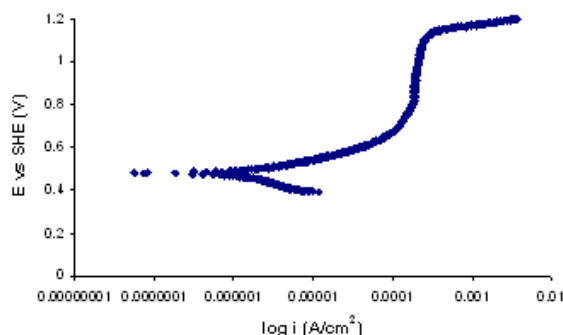


Figura 9. Curva de polarización del SS 441 recubierto con $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ después de 576 hrs en H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm F^-

La Figura 10, muestra el aspecto del acabado superficial del recubrimiento en su condición tal como fue depositado (as-deposited). El aspecto corresponde a las características típicas de un recubrimiento depositado por el proceso HVOF, con una rugosidad superficial correspondiente al tamaño de partícula usado para deposición ($\approx 37 \mu\text{m}$)¹⁸. Este aspecto es una variable importante, ya que hay que tomar en cuenta que el área superficial real del recubrimiento es mucho mayor que la empleada para el cálculo de la velocidad de corrosión.

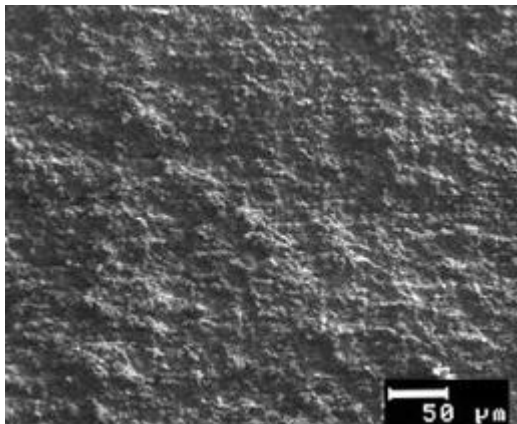


Figura 10. Micrografía a 200X del aspecto superficial del recubrimiento $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ depositado sobre el acero SS 441.

La Figura 11, corresponde al aspecto típico de un recubrimiento depositado por el proceso HVOF, debido a las características de este proceso, los recubrimientos poseen una alta densidad y una porosidad menor a 1%¹⁸, ya que la velocidad de proyección de las partículas es mayor a los 500 m/s y debido a la alta energía cinética al momento del impacto de las partículas se generan recubrimientos con alta densidad y baja porosidad. La porosidad aparente observada en la Figura se debe al desprendimiento de partículas de carburo de cromo durante el proceso de preparación metalográfica de la muestra. La adherencia de los recubrimientos al sustrato se debe principalmente a fuerzas de enlace mecánico debido al incrustamiento de las partículas que se deforman al momento del impacto con la aspereza superficial del sustrato.

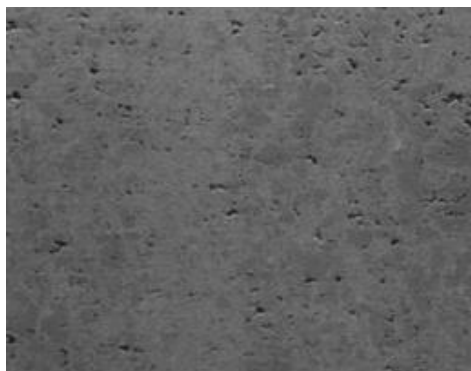


Figura 11. Micrografía a 500X del aspecto en sección transversal, del recubrimiento $Cr_3C_2(NiCr)$ depositado sobre el acero SS 441.

El espesor del recubrimiento obtenido es de aprox. 223 μm , como muestra la Figura 12.

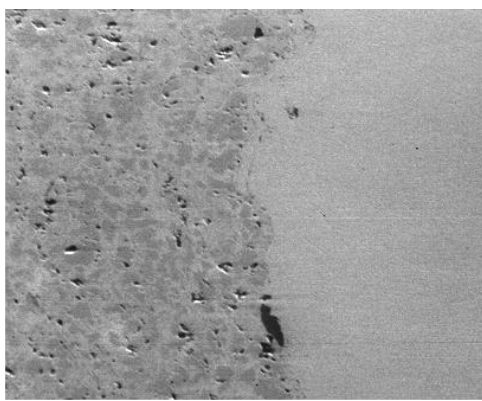
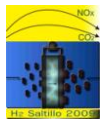


Figura 12. Micrografía a 500X del aspecto de la interfase recubrimiento $Cr_3C_2(NiCr)$ –sustrato.

Y. Hung ¹⁹ estudió placas de aluminio cubiertas con una aleación de carburos y placas de compuestos de grafito como platos colectores para celdas PEM, evaluadas en una celda a 70 °C, burbujeando oxígeno e hidrógeno durante 1000 hrs, reporta que la celda construida con platos de aluminio recubiertos con carburos consumió menos cantidad de hidrógeno por Watt que la celda construida con compuestos de grafito, calculan que existe un 22 % de ahorro de Hidrógeno utilizando celdas construidas con platos de aluminio recubiertas. Esto se atribuye al alto elevado poder de salida de los platos de aluminio debido a su bajo volumen y resistencia eléctrica de contacto, comparado con las placas de compuestos de grafito.



De acuerdo a análisis de MEB y difracción de rayos X que realizó a los platos bipolares recubiertos con carburos, determinó que el elemento que se encuentra en mayor cantidad es el Cromo. Análisis de difracción de rayos X de la MEA (ensamble membrana-electrodo) reporta la presencia de Pt, F y C, y pequeñas cantidades de cromo en el análisis de la MEA en el sitio catódico. Sin embargo el electrocatalizador no reaccionó con el cromo para formar PtCr, de acuerdo a los resultados obtenidos. También analizó el agua generada durante la operación de la celda, mediante la técnica de espectroscopia de emisión de masas, la cual mostró la presencia de Al, Cr, Pt, Fe y Ni en niveles muy bajos (menores a 1 ppm). Estas concentraciones son menores a las observadas de 5-10 ppm de iones metálicos, cuando existe una contaminación considerable de la membrana. Y. Hung ¹⁹ no reporta el método de aplicación del recubrimiento, pero concluye que esta aleación es candidata para usarse en placas de flujo o colectores.

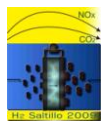
En nuestra experimentación se utilizó la técnica HVOF para obtener el recubrimiento de Cr_3C_2 (NiCr), por características como su versatilidad ²⁰⁻²¹ y bajo costo, comparada con otras técnicas como PVD. Con base en los resultados obtenidos en esta investigación consideramos que la aplicación de recubrimientos de carburos para platos bipolares podría ser una opción prometedora.

4.- Conclusiones

El recubrimiento Cr_3C_2 (NiCr) mostró un buen comportamiento debido al alto contenido de cromo. Con base en los resultados obtenidos, podemos afirmar que este recubrimiento del lado de la placa de flujo donde se suministra oxígeno, cumple con los criterios de resistencia a la corrosión, siendo este uno de los criterios para ser considerado su uso en placas de flujo.

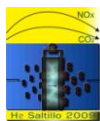
5.- Agradecimientos

El primer autor agradece al CONACYT por el apoyo financiero otorgado durante sus estudios, a CIDETEQ por su formación profesional, al Instituto Mexicano del Transporte (IMT) por permitirle realizar parte experimental en sus instalaciones y al M.C. J.T. Pérez Quiroz por todo su apoyo durante el desarrollo de este trabajo.



6.- Referencias

- ¹ Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, Priscila Spagnol. *Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1297-1302.
- ² TIAN Rujin, SUN Juncal and Wang Jianli. *Rare Metals* 25 (2006) 229
- ³ H. Tawfik, Y. Hung, D.Mahajan. *Journal of Power Sources* 163 (2007) 755-767.
- ⁴ J. Wind, R. Spah, W. Kaiser, G. Bohm. *Journal of Power Sources* 114 (2003) 181.
- ⁵ Neil Aukland, Abdellah Boudina, David S. Eddy, Joseph V. *Journal Materials Research Society* (2004) p.1723-1729.
- ⁶ Sandra Virginia Rivas Gándara. Tesis de Maestría, *Diseño y Construcción de una Stack de Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones*, CIDETEQ 2004.
- ⁷ S. V. Rivas, M. E. Hernández, A. A. Ortiz, E. Castaño, H. Ruiz, G. Orozco. *Desarrollo de platos bipolares de acero inoxidable para una celda de combustible tipo PEM*, Memorias del XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica 2004.
- ⁸ Sandra Rivas Gándara, Merith Esperanza Hernández, Alondra Anahí Ortiz, Germán Orozco. *Platos bipolares de acero inoxidable para una celda de combustible tipo PEM*, Memorias del IV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. México 2004.
- ⁹ Sandra V. Rivas Gandara, Edgar Cuara Díaz, Federico Manríquez Guerrero, Iván R. Terol Villalobos, Germán Orozco Gamboa. *Evaluación de aceros como materiales para construir Platos Bipolares*, Memorias del VI Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. México 2006.
- ¹⁰ Edgar Cuara Díaz. Tesis de maestría, *Evaluación de aceros e encóneles como materiales para construir platos bipolares*, CIDETEQ 2006.
- ¹¹ S. Rivas, E. Cuara, F. Manríquez, I. R. Terol, G. Orozco. *Corrosion Performance of Stainless Steel and Inconel in Simulated Fuel-Cell Media*, XXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México 2006.
- ¹² DOE Hydrogen Program. *Next Generation Bipolar Plates for Automotive PEM Fuel Cells*. (2007) 722-725.
- ¹³ Joint Surface Preparation Standard NACE No. 1/SSPC-SP 5. White Metal Blast Clearing
- ¹⁴ ASTM G5 – 94 (2004), *Standard reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*.
- ¹⁵ ASTM G59 – 94 (2004).
- ¹⁶ K. RoBberg, V. Trapp. Graphite-based bipolar plates, in *Handbook of fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm A (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 26, Volume 3.
- ¹⁷ D. A. Shores, G. A. Deluga. Basic materials corrosion issues, in *Handbook of fuel cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm A (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 23, Volume 3, 556 pp.
- ¹⁸ Lech Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons Ltd, (Second edition) 2008.
- ¹⁹ Y. Hung, H. Tawfik , D. Majan. *Journal of Powers Sources* (2008).
- ²⁰ V. Higuera, F.J. Belzunce, J.A Carriles. *Boletín Español de Cerámicos* 43 (2004) 307-310.
- ²¹ M. Rendón Belmonte Tesis de Maestría, *Evaluación de aceros inoxidables recubiertos para platos bipolares*, CIDETEQ 2009.



TRANSPORTE DE MASA EN UNA PILA A COMBUSTIBLE TIPO PEMFC UTILIZANDO COMBINACIONES DE PLATOS MONOPOLARES Y MEDIOS DE DIFUSION DE REACTIVOS.

M. G. Araceli Rosas Paleta¹, C. Moisés Bautista Rodríguez^{2*}, J. Antonio Rivera Marquez¹, Nancy Tepale Ochoa¹.

¹ BUAP. Facultad de Ingeniería Química. Av. San Claudio y 18 Sur - CU. CP. 72590 Puebla, Puebla.

² Alter-Energías Grupo. Tepetitlán No. 63, Col. Lomas del Sur. CP 72470 Puebla, Puebla.

* Domicilio Actual del Autor correspondiente: UHDE Engineering de México S.A. Av. Paseo las Palmas No. 405. CP. 11000 Lomas de Chapultepec México DF. Tel. (55) 5284 0200 Ext. 8036. E-Mail: celso.bautista@thyssenkrupp.com

RESUMEN

La eficiencia de una pila a combustible tipo PEMFC es limitada por diversos fenómenos de transporte de masa presentes durante su funcionamiento. La fuerza electromotriz de la pila a combustible tipo PEM está relacionada con la generación de gradientes de concentración los cuales se dan como resultado de la distribución de los reactivos sobre los sitios activos del electrodo. Los gases reactivos suministrados a una PEMFC se distribuyen sobre la capa de difusión de los electrodos por medio de los canales de las placas polares, posteriormente difunden hacia la capa activa donde se llevan a cabo las semi-reacciones. Otro aspecto importante es la presencia de las moléculas de agua, producto de la reacción, que al acumularse cubren la porosidad de los electrodos implicando la reducción del flujo de los reactivos, incluso a altos valores de densidad de corriente se combina con los fenómenos de difusión involucrados, ocasionando; el cese total en el funcionamiento de la PEMFC. Los parámetros críticos para los fenómenos de transporte son la porosidad, el diámetro del poro en la capa de difusión y las características de distribución de reactivos. El presente trabajo comprende un diseño experimental entre dos medios de distribución y dos medios de difusión de gases reactivos en una PEMFC, implicando tres casos de estudio. Los resultados obtenidos muestran interacciones notablemente significativas entre el diámetro de poro, el tipo de capa de difusión aplicada y el tipo de distribuidor aplicado. La combinación en el segundo caso reduce significativamente las resistencias óhmicas y moderadamente las resistencias por difusión mientras la combinación del caso tres incrementa notablemente las resistencias óhmicas sin embargo reducen las resistencias por difusión de forma importante.

Palabras Clave: PEMFC, Distribuidor polar, Transporte de Masa, Difusión de Reactivos, Electrodos Porosos.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la adquisición de energía para satisfacer las necesidades del hombre proviene de la quema de combustibles fósiles, lo que ha provocado graves problemas ambientales. Adicionalmente, el exceso en la explotación de recursos naturales por la sociedad mundial ha ocasionado que se encuentren en peligro de extinción. Una alternativa viable es reemplazar la obtención de energía eléctrica desarrollando nuevas tecnologías limpias y eficientes que permitan generarla y almacenarla. Una respuesta a la problemática para generar energía eléctrica son las pilas a combustible con membrana a intercambio protónico (PEMFC). Esta tecnología retoma su interés a principios del tercer milenio como una alternativa eficiente para minimizar la explotación de los recursos naturales, debido a que las pilas a combustible tipo (PEMFC) ofrece tasa cero de contaminación y altos rendimientos energéticos, normalmente utiliza Hidrógeno como combustible y Oxígeno como comburente, operando a temperaturas máximas reportadas a 120°C y presiones en el intervalo de 1 a 5 atmósferas.

Una pila a combustible tipo PEMFC es un dispositivo electro-químico que convierte la energía química de la reacción de hidrólisis inversa transformándola directamente en energía eléctrica, teniendo solo agua como producto de reacción y desecho, desprendiendo una cantidad de calor.^{1-2, 4-7}. Así, una monocelda PEMFC (Figura 1) está constituida por; una membrana conductora de protones pero no de electrones (comúnmente Nafion), los electrodos tipo poroso (ánodo y cátodo) con carga catalítica (normalmente Platino), los platos polares ó placas de distribución (grafito ó metal) y los soportes mecánicos. Fundamentalmente, el principio de funcionamiento de la PEMFC se centra en los electrodos y en el electrolito, elementos ensamblados por termo-presión en el orden Electrodo-Membrana-Electrodo (EME) y se ubican entre los platos polares.^{3, 8}.

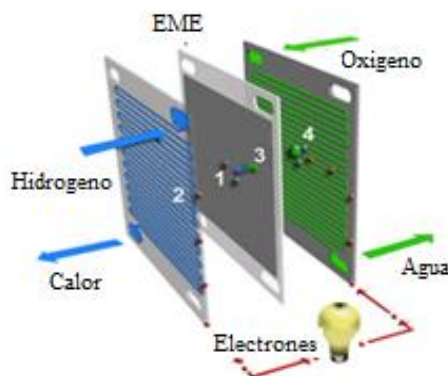


Figura 1. Esquema de una pila a combustible tipo PEMFC.

Los electrodos comercialmente utilizados, son de tipo poroso y comúnmente están constituidos en tres etapas (Figura 2): i) la capa de difusión la cual está formada por aglomerados de carbón con alguna resina conductiva como aglutinante, ii) una tela de carbón ó PTFE es utilizada en la segunda etapa como soporte mecánico flexible y iii) la capa activa, la cual está formada por aglomerados de carbón con carga catalítica (normalmente Platino) y film Nafion como aglutinante.

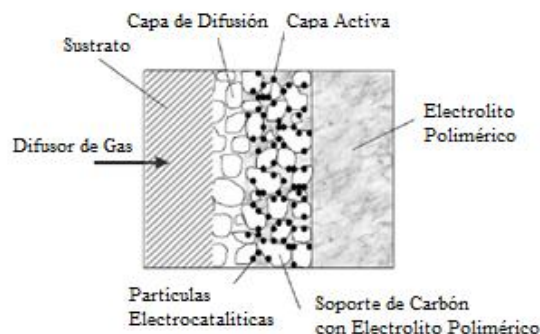


Figura 2. Esquemático de un electrodo poroso utilizado en PEMFC.

Una mayor eficiencia en la PEMFC se encuentra limitada por diversos fenómenos cinéticos y de transporte, como son: i) la cinética electroquímica, de forma precisa la reacción de reducción de oxígeno, ii) el transporte de materia; difusión de especies (H_2 , O_2 y N_2 si se utiliza aire) en fase gas por los poros de los electrodos, así como la disolución de especies en la membrana electrolítica, además la migración de especies iónicas (H^+) y electrónicas (e^-), finalmente iii) la gestión del agua producto de la reacción.^{2, 9-13}

El desempeño de la pila PEMFC se ve limitada por la cinética electroquímica, el transporte de los protones a través de la membrana, las resistencias eléctricas (ohmicas) y el transporte de masa. Los problemas típicos en una PEMFC ocasionados por los fenómenos de transporte, se clasifican en cuatro categorías: i) inundación por agua o presencia de agua líquida atrapada en los electrodos, ocasionando interrupción en el flujo de gases y especies de reacción; ii) dilución de la concentración del oxidante (cuando se utiliza el oxígeno del aire); iii) gradientes de concentración de reactivos a lo largo de los canales de distribución en las placas polares; iv) distribución de reactivos no uniforme sobre la capa activa de los electrodos debido a las condiciones mecánicas entre los canales de distribución y la capa difusiva, lo cual origina una distribución de corriente y potencial heterogéneo sobre el área del electrodo, siendo particularmente grave en dispositivos de gran superficie.^{14, 19} La inundación por agua es la principal causa de caídas en el desempeño de la PEMFC a

altas densidades de corriente, debido a las barreras de transporte que ocasiona el agua líquida atrapada en los poros de los electrodos, estas barreras llegan a ocasionar zonas muertas sobre el área activa de los electrodos reduciendo el área de reacción efectiva. Por otra parte, el uso de oxígeno del aire como comburente representa una dilución en la concentración de oxígeno en el flujo de gas debido a su consumo constante, desarrollando una baja presión parcial de oxígeno, lo cual reduce la reacción de reducción de oxígeno e impacta la eficiencia y la potencia desarrollada por la PEMFC. Finalmente, el diseño ineficaz de campos de flujo para los gases reactivos, puede provocar una disminución en la utilización de los reactivos y un ineficiente sistema de drenado de productos, ambos factores reducirán el área activa del electrodo por generación de gradientes de concentración.^{5-16, 20}

Un modelo para medir la resistencia al transporte de masa ha sido propuesto por Beuscher.²¹ El modelo propone que la resistencia total al transporte está compuesta por diversas resistencias en serie (Figura 3). Los resultados muestran que menos del 50% de la resistencia total al transporte de masa se debe a la suma de las resistencias en: los canales de distribución, el medio de difusión de gas (capa de difusión) y la capa activa de los electrodos. Además, describe gradientes de concentración de gases reactivos a través del medio difusivo, lo cual genera una distribución heterogénea sobre la capa activa de los electrodos. Otro factor importante es la longitud de la capa de difusión la cual depende del espesor del difusor, del canal y su ancho; lo que representa el 19% de la resistencia total, esto significa que el difusor aporta solo una parte de la resistencia al transporte de masa.

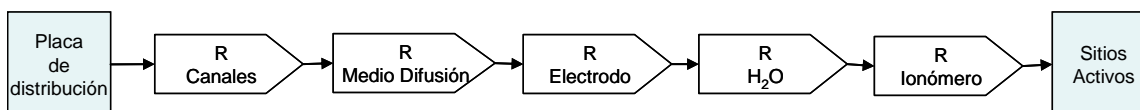
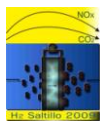


Figura 3. Esquema de resistencias al transporte de masa en serie para la difusión²¹

La eficiencia del transporte de los gases reactivos depende de varios factores. Dutta y colaboradores han propuesto un modelo matemático tridimensional para entender el flujo del gas y el transporte de los mismos, los factores que considera son: la capa de difusión, el diseño del canal y el ancho del mismo. Los pronósticos de este estudio muestran que la capa de difusión crea una menor y más uniforme densidad de corriente considerando otros casos que carecen de la misma, el diseño del canal permite una distribución adecuada del agua en el ánodo y cátodo y la migración de los gases a la entrada y el agua a la salida están en función del ancho del canal.²³ Las pérdidas óhmicas entre las placas y el EME reducen de manera significativa el desempeño de la pila, estas pérdidas se producen a nivel de las partículas catalíticas. Por otra parte, Bultel y



colaboradores proponen un modelo que permite disminuir el espesor de la capa activa y por lo tanto también disminuye la cantidad de catalizador en la capa activa para reducir las pérdidas óhmicas y las limitaciones de la capa de difusión.

En el medio difusivo se presentan resistencias al transporte debido a: el tamaño de poro, el cual se define a partir de los datos particulares para cada estudio, los resultados de Kong y colaboradores, hacen estudios de difusión, mencionando los tres tipos de poros; los macroporos presentan un diámetro aproximado de 5-20 μm los cuales permiten la disminución de la tensión de la pila a altas densidades de corriente lo que sugiere un tamaño de macroporo óptimo, ellos encontraron un rango entre 5 y 10 μm de tamaño de poro el cual se obtuvo después de un tratamiento ácido y utilizando Li_2CO_3 , los resultados permiten observar un mejor desarrollo del electrodo y por lo consiguiente el desempeño de la pila. Los microporos cuentan con diámetro aproximado de 0.03-0.06 μm y en los mesoporos el diámetro aproximado es de 0.06-5 μm .¹⁵ Knudsen establece que la difusión de agua en los poros de menor tamaño entrapa los sitios activos y quedan cerrados a cualquier transporte lo que presenta un desempeño no óptimo de la pila.²¹ En el presente trabajo se compara un diseño PEMFC convencional y un distribuidor de gases reactivos de tipo poroso como placa monopolar con el propósito de conocer su efecto sobre el funcionamiento de una PEMFC, principalmente a altas densidades de corriente.

2. EXPERIMENTAL.

2.1 Diseño en Serpentin.

La preparación del primer ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME) para la pila PEMFC se constituye de electrodos comerciales E-TEK (figura 4), los principales componentes de este electrodo son: i) una tela de carbón, la cual proporciona resistencia mecánica y conductividad eléctrica, su espesor es de 0.26 mm y la densidad es 0.49 g/cm^3 , ii) contiene polvos de carbón tipo Vulcan XC-72, iii) una película de Nafion® equivalente a 0.7 mg/cm^2 ó contenido de PTFE del 20%.^{9, 16, 23, 24} y iv) una carga de catalizador en este caso platino (Pt) de 0.4 mg/cm^2 . Para caracterizar la pila se utiliza el ensamble que se presenta en la figura 5 y un par de placas polares manufacturadas en grafito con diseño de serpentin (Figura 6). Para la obtención de la microscopía óptica se utilizó un microscopio NIKON ECLIPSE MA 100 con una cámara digital Sigmy Ds-Fi 1, y aumentos de 20 X 0.45 y 50 X 0.8.

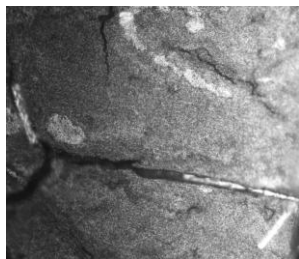


Figura 4. Capa de difusión Electrodo E-TEK. con aumento de (20 X 0.45).

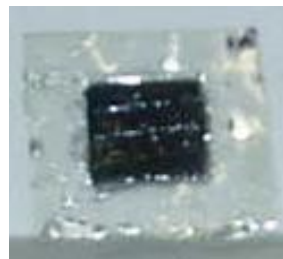


Figura 5. Presenta el ensamble de electrodos E-TEK.

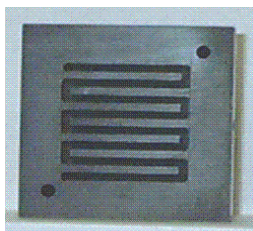


Figura 6. Placa monopolar con diseño en serpentín.

2.2 Diseño experimental

Este dispositivo combina un medio poroso (Figura 7) en grafito comercial como distribuidor de gases reactivos con la aplicación de papel grafitado (toray paper TGPH-090) como medio difusivo sobre el funcionamiento de una PEMFC, aplicando en forma común un ensamble a membrana con recubrimiento catalítico (EMRC) como electrodo. Este tipo de electrodos son desarrollados por el Departamento de Química del CINVESTAV, en el ánodo se utiliza 0.8 mg/cm^2 de catalizador (platino), en 10% en peso de carbón (E-TEK), en ambos casos se utiliza papel grafitado (Figura 8) además utilizan una tinta preparada con 2.5 mg de platino (E-TEK), mezclada con 1 mg de carbón en polvo (Vulcan XC-72, Cabot) en una solución al 5% de etanol en Nafion® líquida, la solución se *esprea* con aire comprimido sobre la membrana Nafion®, distribuyéndose uniformemente sobre el área determinada y el ensamble se somete a termopresión²⁵. La carga de Nafion y catalizador solo se presentan en la capa activa (en contacto con el electrolito).

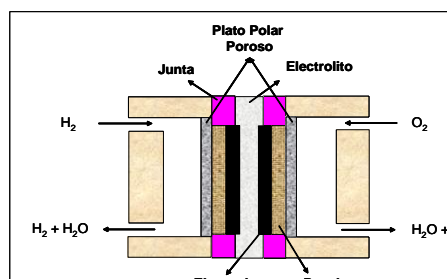


Figura 7. Esquema de la PEMFC experimental.

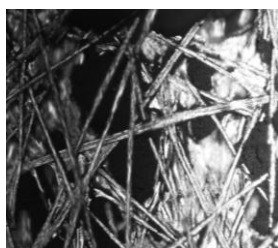


Figura 8. Papel Grafitado, con aumento de (20 X 0.45).

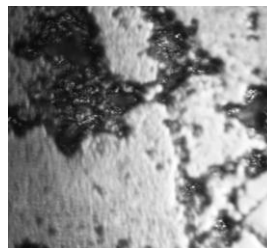
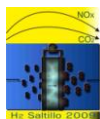


Figura 9. Distribuidor poroso en grafito, con un aumento de (50 X 0.8).

El área activa utilizada corresponde a 2 cm² (1.414 x 1.414 cm). Las membranas electrolíticas utilizadas son Nafion® 115 y Nafion® 112 con espesores aproximadamente de 100 µm y 50.8 µm respectivamente, 3, 9, 10. El área de electrolito utilizado es de 25 cm² (5 x 5 cm). El gas combustible alimentado a la PEMFC fue de alta pureza (H₂, 99% Infra), así como el oxidante (O₂, 99% Infra). La caracterización de las PEMFC se realizó en un banco de pruebas tipo "Fuel Cell Test System Globe Tech Compu-Cell GT-890-B. Las condiciones experimentales impuestos sobre la PEMFC para el presente estudio se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación en la PEMFC para el estudio.

Variables (unidades)	Ánodo	Cátodo
Flujo de Gases (cc/min)	50	50
Presión (Psi)	4,5	5,10,14,15 y 20
Temperatura de Humidificación (°C)	35	35



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Temperatura de la Pila (°C) Ambiente Ambiente

En estudios anteriores²² se ha reportado que el material para las placas polares puede ser de metal o grafito no poroso, los cuales deben poseer; una conductividad eléctrica suficiente, soportar el ensamble (EME) y proveer el transporte de los gases dentro de la pila mediante un diseño adecuado de los canales. Los distribuidores de gas se presentan en la figura 9. El material utilizado para este medio fue grafito sometido a temperaturas moderadas (600°C) con las siguientes características, su porosidad permite el transporte de los gases reactivos directamente a los sitios activos de los electrodos además permite remover el agua y, presenta resistencia a la corrosión. En la tabla 2 se presentan los casos de estudio para este trabajo.

Tabla 2. Diseño Experimental para el estudio.

	Combinación 1	Combinación 2	Combinación 3
Distribuidor	Difusor de Grafito	Placas polares (Serpentín)	Placas polares (Serpentín)
Electrodos	EMRC	EMRC	E-TEK
Membrana	112	112	115

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 10 A se observa un efecto de las diferentes combinaciones aplicadas para este estudio sobre la funcionalidad de la PEMFC a 10 psi de presión catódica. Es notable el incremento de la eficiencia de la pila cuando se aplica la combinación 2 en comparación con la combinación 1, efecto que puede explicarse por mejores condiciones en la difusión de los gases reactivos sobre los sitios activos de los electrodos. Por otra parte, son notables las interacciones de la funcionalidad en la PEMFC aplicando las placas polares (combinación 2) con el ensamble EMRC y la combinación 3 con electrodos E-TEK, en el primer caso se aprecia un incremento en la densidad de corriente a casi el doble alcanzado por el otro tipo de ensamble. El ensamble EMRC muestra la perdidas por activación alrededor de 0.1 A/cm^2 , las perdidas óhmicas se encuentran en el intervalo de 0.1 a 1.6 A/cm^2 , y la zona de difusión puede apreciarse a partir de 1.6 A/cm^2 , esto puede ser atribuible a las características propias del papel grafitado. La figura también muestra el desempeño de la pila cuando trabaja con un medio de difusión como la placa difusora (combinación 1), la zona de activación se presenta alrededor de 0.7 A/cm^2 , la zona de perdidas óhmicas se presenta entre 0.7 y 1.4 A/cm^2 , la zona de difusión no se aprecia fácilmente debido a que la curva se presenta de forma lineal, esto puede ser atribuible a la forma de distribución de los gases a través del medio difusor de forma constante por medio del poro, además se observa la linealidad característica del macroporo de los resultados de Kong y colaboradores, sin embargo también se observan mayores pérdidas óhmicas las cuales pueden ser atribuibles

al diámetro de poro. Para el caso de utilizar un ensamble con electrodos comerciales, la máxima densidad de corriente se presenta en 1.28 A/cm^2 , la zona de activación catalítica se presenta en 0.17 A/cm^2 , las pérdidas óhmicas se pueden apreciar en el intervalo de 0.17 y 1.05 A/cm^2 , y la zona de activación se observa a partir de 1.05 A/cm^2 .

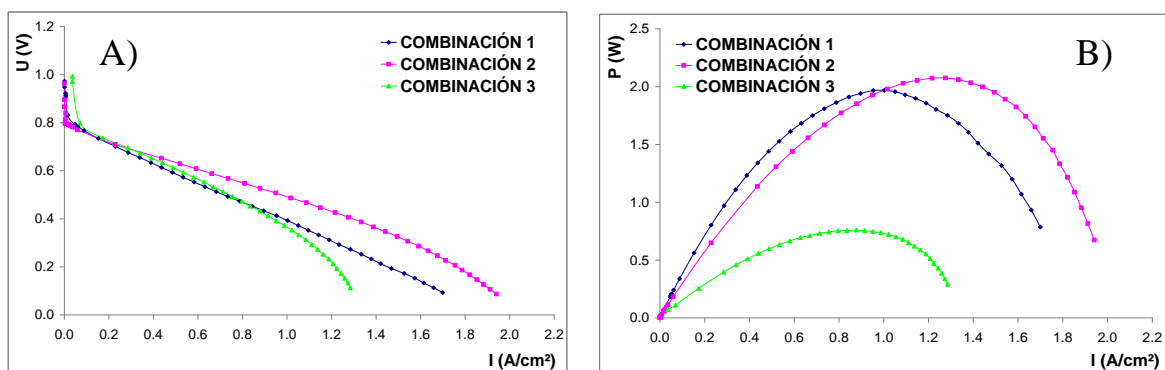


Figura 10. Funcionalidad de la curva I - U (A) y Potencia (B) para la PEMFC utilizando los diferentes medios de distribución y una presión de 10 psi: a) Combinación 1, b) Combinación 2 y c) Combinación 3.

Las curvas de potencia correspondientes al caso antes descrito se presentan en la figura 10 B donde se observa un valor sobresaliente equivalente a 2.07 W para la combinación 2 Serpentin-EMRC en comparación con el Difusor-EMRC (combinación 1) y su homóloga Serpentin-E-TEK (combinación 3). La potencia mostrada por la combinación o el arreglo 2 muestra una ventaja de 0.17 W sobre los valores del arreglo 1, además estos dos arreglos muestran valores altos en comparación con los resultados obtenidos por el arreglo 3. En general se observa nuevamente un efecto de las condiciones en estudio sobre la funcionalidad de la PEMFC.

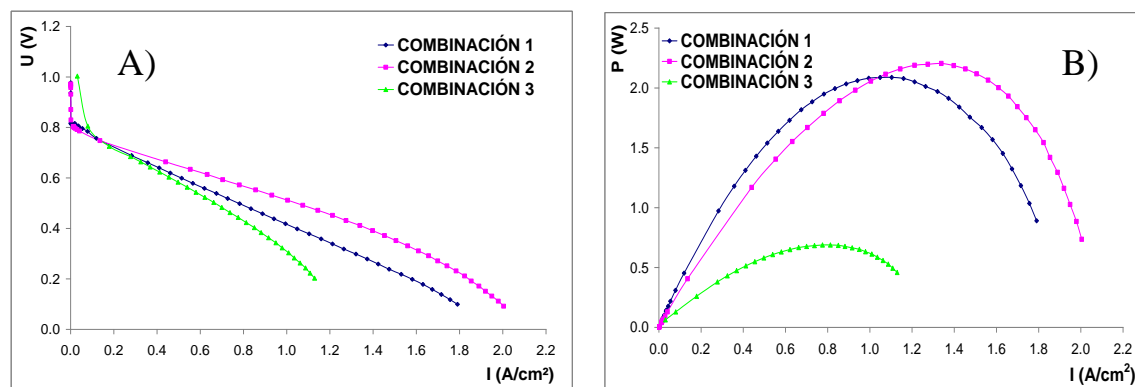


Figura 11. Funcionalidad de la curva I - U (A) y Potencia (B) para la PEMFC utilizando los diferentes medios de distribución y una presión de 15 psi: a) Combinación 1, b) Combinación 2 y c) Combinación 3. La curva de funcionalidad de la PEMFC de los diferentes medios difusivos en estudio y 15 psi de presión catódica, se muestran en la figura 11 A dónde se observan cambios importantes. En la combinación 2 (Serpentin-EMRC), la curva alcanza mayores niveles de corriente comparando con los otros arreglos 1 y 3. La zona de activación se presenta en 0.12 A/cm^2 , las pérdidas óhmicas se observan entre 0.12 y 1.6 A/cm^2 , y la zona de difusión se aprecia a partir de 1.6 A/cm^2 . En el arreglo 1 se aprecia la zona de activación catalítica alrededor de 0.1 A/cm^2 , la zona de pérdidas óhmicas se encuentra entre 0.1 y 1.7 A/cm^2 , sin dejar de presentarse como una curva en forma lineal y la zona de difusión se puede observar a partir de 1.7 A/cm^2 ; sin embargo, como puede observarse esta zona no se presenta prominente como en el arreglo 2, lo cual puede ser consecuencia de un tamaño de poro demasiado grande en el medio de difusión porque nuevamente se presenta mayores pérdidas óhmicas, pero deja como supuesto que encontrando un tamaño de poro adecuado se puede alcanzar mayores niveles de corriente. Finalmente para el último arreglo la zona de activación se da en 0.11 A/cm^2 , las pérdidas óhmicas se encuentran en el intervalo de 0.11 a 0.95 A/cm^2 , y la zona de difusión se aprecia a partir de 0.95 A/cm^2 . En general se puede observar un efecto significativo al incrementarse la intensidad de corriente al mismo tiempo que aumenta la presión.

La gráfica 11 B pone en evidencia el efecto predominante de la presión catódica favorable a la funcionalidad de la PEMFC para la combinación 2 (Serpentin-EMRC), para la combinación 1 (Difusor- EMRC) el efecto ya no es favorable y el comportamiento para la combinación 3 (Serpentin-E-TEK) se observa desfavorecido, además, el desplazamiento máximo se presenta a 0.6 W de potencia con una densidades de corriente igual a 1.16 A/cm^2 .

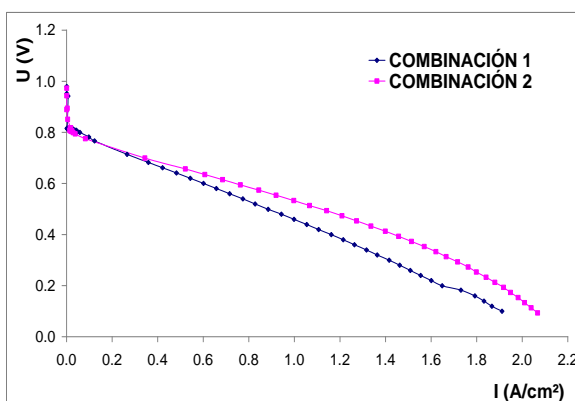


Figura 12. Funcionalidad de la curva I-U para la PEMFC utilizando los diferentes medios de distribución y una presión de 20 psi. a) Combinación y, b) Combinación.

En la figura 12 se observa la curva de polarización para la combinación 1 y 2, la cual muestra nuevamente un comportamiento favorable para el arreglo 2 porque se alcanza mayor densidad de corriente alrededor de 2.15 A/cm^2 . El comportamiento que presenta el arreglo 1 es favorable a estas condiciones de operación comparando con los casos anteriores, aquí puede observarse una reducción en las pérdidas óhmicas; sin embargo, la zona de activación se muestra favorecida pero sin dejar alcanzar menores valores de corriente aproximadamente 1.9 A/cm^2 , lo cual puede suponerse que un tamaño óptimo de poro permitirá un mayor alcance de corriente en la pila.

4. CONCLUSIONES

El presente estudio aplicó dos medios de transporte para la distribución de los gases a los sitios activos del electrodo: las placas polares en forma de serpentín y dos tipos de medio poroso durante el funcionamiento PEMFC.

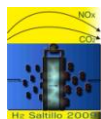
El desempeño de la PEMFC aplicando como medio de distribución la placa difusora presenta una mayor linealidad en la curva lo cual con base en los resultados de Kong y Col; el diámetro de poro es el óptimo para presiones menores e iguales a 5 Psi, lo que permite mejorar los fenómenos de transporte de masa en la capa de difusión. En el caso de la combinación 2 donde se utiliza como medio de distribución las placas polares en forma de serpentín y el electrodo EMRC se observa un comportamiento similar que el caso anterior; esto es, al trabajar con presiones catódicas menores e igual a 20 Psi el desempeño de la pila es favorecido lo que permite suponer una mejor difusión de los gases reactantes. Para el tercer caso (combinación 3) se utiliza nuevamente las placas polares pero con el ensamble de electrodos comerciales (E-TEK), sin embargo, el desempeño de la pila no es muy favorable por no alcanzar mayores densidades de corriente.

Sin embargo encontrar un tamaño óptimo de poro en un electrodo tipo poroso es de suma importancia para mejorar el desempeño de la pila, esta característica permite también minimizar los problemas de inundación por agua.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Grupo Alter-Energías por el financiamiento parcial de este estudio y también agradecemos al Departamento de Química del CINVESTAV por materiales y laboratorio.

6. REFERENCIAS



- ¹ Kordesch K., G. Simader, *Fuels Cells and Their Applications*, Ed. VCH (1996).
- ² Costamagna P., Srinivasan S. *Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960's to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects*. J. of Power Sources 102 (2001)242.
- ³ Lawton R Bash JF Barnett SM, *Marine applications of fuel cells*, Oceans/'02 MTS/ IEEE 3(2002)1784.
- ⁴ Tae-Young Oh and Seok-Lyong Song, *Present status and future of fuel Cell Development in Hyundai Heavy Industries*, 1st International Forum on Strategic Technology, (2006)209.
- ⁵ Bautista M. These Doctoral (2004). *Etude des phénomènes de transfert et transport dans une pile à combustible PEMFC en fonctionnement*, Institut National Polytechnique de Grenoble (2004).
- ⁶ Marchand M. Thèse Doctoral *Gestion de L'eau Dans les Piles a Combustible*, Institut National Polytechnique de Grenoble (1998).
- ⁷ Jarvis L. P; Cygan P. J; Roberts M. P; *Hybrid power source for man portable applications*, IEEE Aerospace Electronic Systems Magazine, 18(2003)13.
- ⁸ Ebesui A. M; Boccuzzi C. V; Ett. G; Janolio, G; Saiki G. Y.; Jardini J.A; Ellem M; Ett V; Development and test of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) for stationary generation, Transmission and Distribution Conferences and Exposition Latin America IEEE /PES, (2004)605.
- ⁹ Fuel Cell Handbook. EG&G Services, Parsons Inc. 5th Edition, 2000
- ¹⁰ S. Bagotzky, N. V. Osetrova and A. M. Skundin. Russian Journal of Electrochemistry, V.39, No. 9 (2003) 919-934.
- ¹¹ J. Larminie and A. Dicks. Fuel Cell Systems Explained. Ed. Wiley 2nd edition, 2003.
- ¹² Ton van der Does. Journal of Power Sources 61 (1996) 49-51
- ¹³ D. L. Wood III, J. S. Yi and T. V. Nguyen. Electroquímica Acta V. 43, No. 24 (1998) 3795-3809.
- ¹⁴ P. Costamagna, S. Srinivasan. Journal of Power Sources 102 (2001) 253-269.
- ¹⁵ Ch. S. Kong, D-Y Kim, H-K Lee, Y-G Shul, T-H Lee. Journal of Power Sources 4725 (2002) 1-7.
- ¹⁶ C. Boyer, S. Gamburzev and A. J. Appleby. Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999) 1095-1102.
- ¹⁷ K-H Choi, D-H Peck, Ch. S. Kim, D-R Shin, T-H Lee. Journal of Power Sources, 86 (2000) 197-201.
- ¹⁸ J. J. Baschuk, Xianguo Li. Journal of Power Sources 86 (2000) 181-196
- ¹⁹ V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez. Journal of Power Sources 70 (1998) 55-58.
- ²⁰ D. R. Sena, E.A. Ticianelli, V.A. Paganin, E. R. Gonzalez. Journal of Electroanalytical Chemistry 477 (1999) 164-170.
- ²¹ Uwe Beuscher. Journal of the Electrochemical Society, 153, 9 (2006) A1788-A1793.
- ²² C. Moisés Bautista-Rodríguez, Araceli Rosas-Paleta, Andrés Rodríguez-Castellanos, J. Antonio Rivera-Márquez, Omar Solorza-Feria, J. Antonio Guevara-Garcia, J. Ignacio Castillo-Velázquez. *Study of the Flow Fluids and Design Engineering Under PEM Fuel Cell Working Conditions*. Int. J. Electrochem. Sci., 2 (2007) 820 – 831
- ²³ S. DUTTA, S. SHIMPALEE and J.W. VAN ZEE. *Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry 30: 135±146, 2000.
- ²⁴ <http://www.etek-inc.com>
- ²⁵ K. Suárez Alcántara, O. Solorza Feria. “Comparative study of oxygen reduction reaction on Ru_xMySe_z (M= Cr, Mo, W) electrocatalysts for polymer exchange membrane fuel cell”. Journal of Power Sources 192 (2009) 165–169



ANÁLISIS POR IMPEDANCIA DE LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE Au.

G. Vázquez-Huerta¹, G. Ramos-Sánchez¹, R. Antaño-López², O. Solorza-Feria¹

¹ Cinvestav-IPN. Depto de Química. Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. Parque Tecnológico Querétaro-Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C. P. 76703

¹Tel (55) 57473800 ext 4473, fax 57473389, mail: gervazkez@gmail.com

RESUMEN

Partículas de Au con tamaño nanométrico (~5nm) fueron sintetizadas a partir de la reducción química del AuCl₃ con NaBH₄. Las partículas de Au fueron analizadas con difracción de rayos X (XRD), se encontró que las partículas son altamente cristalinas, con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Los espectros de impedancia obtenidos en solución 0.5M H₂SO₄ saturada con O₂, a potenciales mayores de 0.38 V vs NHE muestran una sola constante de tiempo, asociada a la reducción de O₂ sobre las partículas de Au, dando como producto peróxido de hidrógeno (O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ = H₂O₂). A potenciales menores de 0.38 V aparece una segunda constante de tiempo, asociada a un segundo proceso, *i.e.* la reducción del H₂O₂ a H₂O.

1. Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) ha sido extensamente estudiada y discutida, el efecto del electrocatalizador sobre el mecanismo de reacción también ha sido ampliamente investigado¹. Sin embargo, la RRO continua siendo de gran interés en la electroquímica moderna debido a su importancia tecnológica en las celdas de combustible. La RRO es una reacción lenta, incrementar la rapidez de reacción requiere del conocimiento del mecanismo de reacción, así como de la cinética. Muchos modelos han sido propuestos en la literatura para describir la RRO en electrolitos acuosos, los modelos involucran varios pasos elementales en rutas serie-paralelo con diferentes pasos determinantes¹, de entre los modelos propuestos el modelo de Damjanovic (figura 1) es el más útil en el presente estudio, ya que es aplicable en la toda la región de potencial analizada.

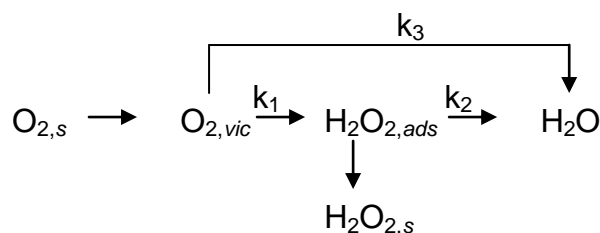


Figura 1. Modelo de Damjanovic para la reacción de reducción de oxígeno.

Donde los subíndices: *ads* representa las especies adsorbidas en la superficie; *vic*, en la vecindad de la superficie del electrodo y *s* en el seno de la solución.

En la figura 1 puede observarse que la RRO es una reacción multielectrónica, las moléculas de O_2 son reducidas irreversiblemente a H_2O , con una transferencia de 4 electrones (con una constante de reacción k_3) ó a través de un mecanismo de 2 electrones con una constante de reacción k_1 . El H_2O_2 formado puede ser reducido a H_2O , a través de un mecanismo de 2 electrones (constante de reacción, k_2) o disolverse químicamente hacia el seno de la solución.

1.1 Efecto de la estructura del catalizador y del pH.

En la literatura se ha encontrado que la RRO es sensitiva a la estructura del catalizador y del pH, por ejemplo el Au policristalino y las superficies Au(111) en medios ácidos, reducen al O_2 principalmente por la vía de 2 electrones³⁻⁷, dando como producto el H_2O_2 . En contraste, se ha encontrado que únicamente la superficie Au(100) en medio alcalino, favorece la reducción de O_2 , mediante un mecanismo directo de 4 electrones y la formación de H_2O ⁸⁻¹⁰. Por medio de la ATR-SEIRAS, Shao y Adžić¹¹ identificaron algunos intermediarios formados durante la RRO sobre películas delgadas de Au en solución ácida y alcalina. Los resultados de Shao y Adžić¹¹, en solución alcalina muestran una banda dependiente del potencial a 1268 cm^{-1} , la banda fue asignada a la vibración del enlace antisimétrico del OOH del HO_2^- adsorbido. La asignación fue corroborada por experimentos con intercambio de isótopos. El HO_2^- adsorbido es un intermediario en el mecanismo de 4 electrones. Por otro lado, en solución ácida, hay una banda muy débil en la misma posición, indicando la rápida protonación del HO_2^- adsorbido¹¹. De estos resultados, los autores infieren que la interacción entre el HO_2^- y el Au debe ser muy débil en solución ácida, por lo que la rápida protonación del HO_2^- lleva a la formación del H_2O_2 , lo cual esta en acuerdo con el mecanismo de reacción del Au en medio ácido.

1.2 Efecto del tamaño de partícula.

El aumento de la actividad debido al tamaño de partícula se ha relacionado principalmente con una mayor fracción del número de átomos en la partícula asociados con sitios activos. Por esta razón, la actividad de la superficie en átomos de partículas pequeñas puede diferir grandemente de aquella en la superficie de átomos en el bulto. El estudio de la RRO sobre Au en medio ácido es particularmente interesante para estudios cinéticos debido a la escasa habilidad del Au para adsorber oxígeno, por lo que la superficie del Au esta casi completamente libre de óxidos, en el intervalo de potencial de la RRO. El objetivo en este trabajo es sintetizar partículas de Au de tamaño nanométrico y determinar los parámetros cinéticos de la RRO en $0.5M\ H_2SO_4$. El estudio se lleva a cabo utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La microscopia de transmisión electrónica y la difracción de rayos X se usaron con el fin de investigar el tamaño y morfología de las partículas de Au sintetizadas.

2.- Condiciones experimentales

2.1 Síntesis del electrocatalizador y preparación del electrodo de trabajo.

Las partículas de Au con tamaño nanométrico se sintetizaron a partir de la reducción de AuCl_3 (Aldrich 99% purity) con NaBH_4 (Aldrich, pureza 98%), en Tetrahidrofurano (THF), a temperatura ambiente. El polvo de Au se mezcló con una cantidad apropiada de Carbon Vulcan XC-72 para obtener un catalizador al 20% en peso. A esta mezcla se le agregó etanol en una proporción 1:30 y Nafión ionómero (1:30). La suspensión (tinta) fue colocada en un baño con ultrasonido por 10 minutos hasta lograr una solución homogénea; 4 μL de la tinta se aplicaron sobre un electrodo de carbono vítreo (con área geométrica = 0.126 cm^2) y se dejó secar por 24h.

2.2 Caracterización electroquímica.

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda típica de 3 electrodos, como electrodo de referencia se utilizó $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (~ 0.68 V vs NHE). En este trabajo los potenciales están referidos versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE). Como contraelectrodo se utilizó una malla de platino. Antes de cualquier experimento, se realizaron 10 ciclos usando la voltamperometría cíclica, iniciando en el potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en dirección negativa, con el fin de reducir cualquier óxido que pudiera haberse formado. La solución de trabajo se preparó con agua desionizada y H_2SO_4 (Aldrich), antes de los experimentos la solución se burbujeó con O_2 durante 15 minutos. Los experimentos se realizaron en un Voltalab modelo PGZ402.

2.3 Caracterización por impedancia.

Los espectros de impedancia se obtuvieron inmediatamente después de la aplicación de un pulso potencioestático (E) de 120 s, la caracterización se realizó al mismo valor de E. Durante todo el experimento el electrodo se mantuvo rotando a 1000 rpm. El pulso potencioestático (E) de 120 s y la rotación del electrodo de trabajo se aplican con el fin de establecer un estado pseudo-estacionario antes de la adquisición de los datos. Los espectros de impedancia se obtuvieron a diferentes valores de E (ie., 0.63 V, 0.58 V, 0.53 V, 0.43 V, 0.38 V, 0.28 V, 0.18 V y 0.08 V vs NHE), la amplitud de la señal de perturbación es de ± 10 mV.

2.4 Caracterización morfológica.

Los polvos de Au obtenidos de la reducción de AuCl_3 con NaBH_4 , fueron caracterizados morfológicamente antes de ser soportados en Carbon Vulcan XC-72, usando las técnicas de TEM y XRD. En la caracterización

por TEM se utilizó un equipo Philips XL 30, para la obtención de los difractogramas se utilizó un equipo Brucker 2000 diffractometer, con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

3.- Resultados y discusión

3.1 Caracterización morfológica.

En la figura 2a, se muestra la imagen TEM del electrocatalizador de Au sintetizado, se observa que los polvos están constituidos por aglomerados de partículas de 60-70nm aproximadamente; el tamaño de las partículas de Au tienen un tamaño aproximado de 5 nm.

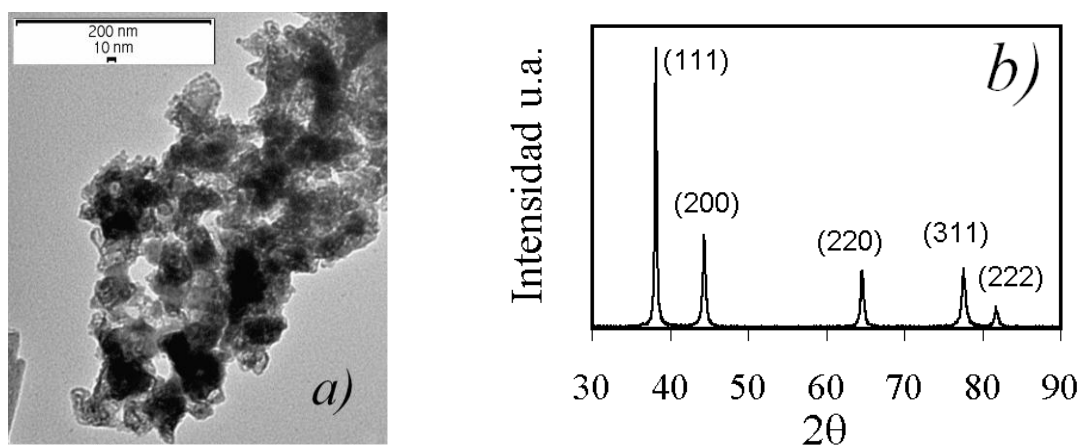


Figura 2. a) Imagen TEM del electrocatalizador sintetizado de Au. b) difractograma del electrocatalizador sintetizado de Au, las etiquetas corresponden a los planos cristalográficos.

En la figura 2b, se muestra el difractograma del electrocatalizador de Au. Se observan picos bien definidos y agudos, lo cual muestra la alta cristalinidad de las partículas de Au. Del difractograma se logró identificar los planos Au(111), Au(200), Au(220), Au(311) y Au(222), con la tarjeta JCPDS 04-0784, correspondiente a una celda cúbica centrada en las caras (fcc). Con el fin de obtener los parámetros cinéticos de la RRO sobre las nanopartículas de Au, se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Los espectros de impedancia se adquirieron después de la aplicación de un pulso de potencial, E , la caracterización se realizó al mismo valor de E . Los espectros obtenidos en las soluciones saturadas con O_2 se muestran en la figura 3. Los diagramas de impedancia de la interfase Au/solución muestran dos comportamientos dependientes del E aplicado. En el caso *i*) los diagramas de impedancia adquiridos en potenciales mayores de 0.38 V muestran la presencia de una constante de tiempo (figuras 3a y 3b), cada uno de los diagramas de Nyquist en este intervalo de potencial muestra un solo bucle. En la figura 3a se observa la disminución de las componentes real e imaginaria conforme el potencial aplicado es más negativo. En los diagramas de fase correspondientes (figura 3b), el ángulo de fase disminuye conforme el potencial aplicado es más negativo, sin embargo siempre muestran una constante de tiempo. En el caso *ii*) a potenciales menores de 0.38 V vs NHE, los diagramas de Nyquist muestran dos constantes de tiempo, manifestadas por la aparición de dos bucles (figura 3c), de manera similar, los diagramas de fase correspondientes muestran dos constantes de tiempo (figura 3d). El primer bucle se manifiesta en frecuencias intermedias y el segundo ocurre a frecuencias bajas. De acuerdo con lo reportado en la literatura ³⁻⁷, el primer bucle puede ser asociado a la reducción de O_2 y formación de H_2O_2 . La segunda constante de tiempo a su vez, puede asociarse a la reducción del H_2O_2 , una vez que el suficiente sobrepotencial para reducir el H_2O_2 se ha alcanzado y antes de que el H_2O_2 se disuelva químicamente hacia el seno de la solución. De acuerdo con lo informado en la literatura, la reducción directa de O_2 via 4 electrones sólo ocurre en medio alcalino, en superficies Au (100) ⁸⁻¹⁰. En la presente investigación, los resultados de XRD en la figura 2b no muestran evidencia del plano Au (100), entonces, aún cuando el pH local se incrementara debido a la aplicación de potenciales muy negativos, no hay la superficie adecuada para soportar el mecanismo directo de 4 electrones. Este hecho permite simplificar el mecanismo de Damjanovic de la figura 1, donde el O_2 es reducido a H_2O_2 , con la subsecuente reducción del H_2O_2 a H_2O .

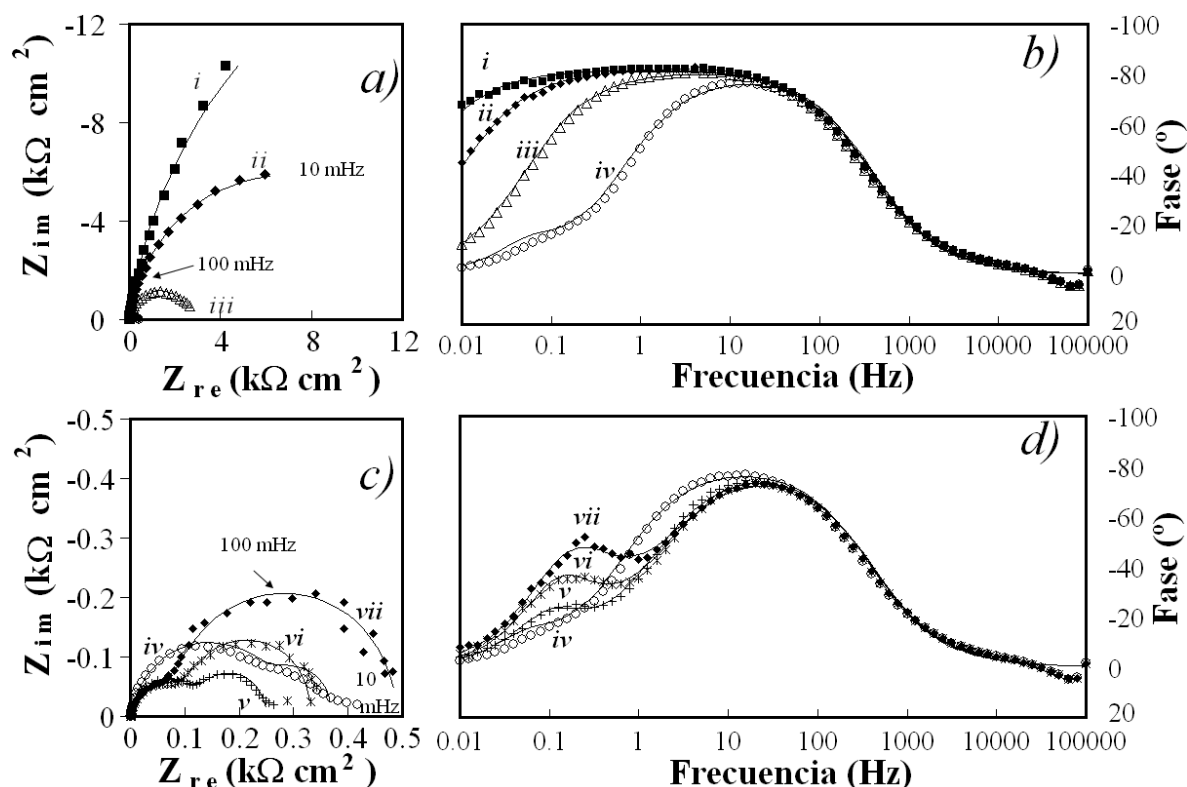


Figura 3. Espectros de Nyquist y de Bode del electrocatalizador de Au, en una solución saturada con O_2 en $0.5M H_2SO_4$, aplicando diferentes potenciales vs NHE. i) $0.63V$, ii) $0.58V$, iii) $0.53V$, iv) $0.38V$, v) $0.28V$, vi) $0.18V$ y vii) $0.08V$. Los espectros en líneas representan los correspondientes espectros simulados.

Con el fin de obtener información cuantitativa de los espectros en la figura 3, dos circuitos equivalentes (EEC) fueron empleados (figura 4). El EEC de la figura 4a se utilizó para simular la respuesta de impedancia de los espectros con $E > 0.38V$, mientras que el EEC de la figura 4b se utilizó para aquellos con $E < 0.38V$. En la figura 4, la R_s representa la resistencia de la solución. La impedancia del CPE_1 se define como $Z_{CPE1} = 1/[(j\omega)^{n_1}Q_1]$, donde: Q_1 esta relacionada con la capacitancia de la doble capa, n_1 compensa la no homogeneidad del sistema, j es el número imaginario y ω la frecuencia angular. R_{tc1} es la resistencia a la transferencia de carga del proceso de reducción de O_2 a H_2O_2 ; mientras que C_2 y R_{tc2} son la capacitancia y la resistencia de la transferencia de carga asociada al proceso de reducción de H_2O_2 a H_2O .

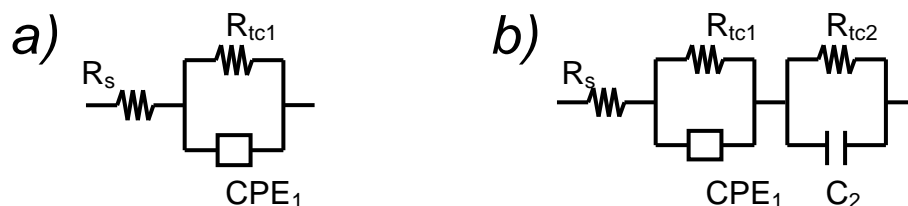


Figura 4. Circuitos eléctricos equivalentes empleados en la simulación de los espectros de impedancia de la figura 3.

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos del proceso de ajuste de los espectros de impedancia y los EEC, utilizando el programa Boukamp¹². Ambos EEC's permiten un buen ajuste ($\chi^2 \sim 10^{-3}$ - 10^{-4}).

Tabla 1. Valores obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia de la figura 2.

E vs NHE	R_{tc1}	C_1	n_1	R_{tc2}	C_2
	$\Omega \text{ cm}^2$	F/cm^2		$\Omega \text{ cm}^2$	F/cm^2
0.63	40646	3.93E-04	0.910	-	-
0.58	13959	4.01E-04	0.911	-	-
0.53	2812	4.18E-04	0.910	-	-
0.43	479	3.97E-04	0.896	-	-
0.38	286	4.09E-04	0.907	96	6.88E-02
0.28	140	3.99E-04	0.904	119	2.74E-02
0.18	112	3.90E-04	0.895	231	1.27E-02
0.08	91	4.11E-04	0.888	417	4.73E-03

$$R_s = 0.8 \Omega \text{ cm}^2$$

En la tabla 1, los valores de C_1 fueron obtenidos siguiendo el procedimiento descrito por Hsu y Mansfield¹³, debido a que los valores de n_1 no son muy cercanos de 1, por esta razón CPE_1 no puede ser descrito como un capacitor ideal de placas paralelas y su valor debe ser corregido. Los valores de C_1 en la tabla 1 son mayores que los que se obtienen típicamente en electrodos metálicos pulidos a espejo ($\sim 20 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$)¹⁴, esto es atribuido a la rugosidad de las partículas de Au soportadas en Carbon Vulcan XC-72. Los valores de n_1 indican una dispersión de la capacitancia asociada a la rugosidad del electrodo de Au. Por otro lado, los valores de R_{tc1} están relacionados con los valores de la transferencia de carga del proceso de reducción de O_2

a H_2O_2 vía 2 electrones. Los valores de R_{tc1} disminuyen conforme E se vuelve más negativo, como se espera para un proceso activado. Contrariamente, los valores de R_{tc2} aumentan conforme E se vuelve más negativo, este comportamiento puede deberse a la adsorción de protones u otras especies intermediarias, las cuales bloquean los sitios activos y compiten con el proceso de reducción de H_2O_2 a H_2O . Esto también puede ser la causa de los grandes valores de C_2 . Los valores de R_{tc1} pueden utilizarse para determinar los parámetros cinéticos de la RRO en Au, similarmente como una gráfica de Tafel. La figura 5 muestra el comportamiento del sobrepotencial η , definido como $\eta = E - E_{\text{OCP}}$, donde E_{OCP} es el potencial de circuito abierto ($\sim 0.84\text{V}$ vs NHE) vs $\text{Log } 1/R_{tc1}$. La pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia de carga obtenidos, se encuentran informados en la tabla 2.

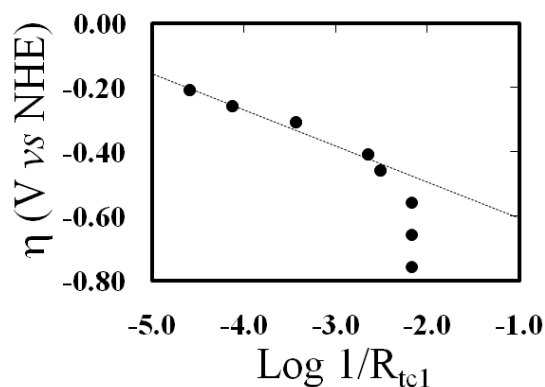


Figura 5. Variación del sobrepotencial (η) vs $\text{Log } 1/R_{tc1}$ de las partículas de Au en una solución 0.5M H_2SO_4 saturada con O_2 .

Tabla II. Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno sobre nanopartículas de Au obtenidos de los espectros de impedancia.

-b	a
V dec-1	A cm-2
0.111	0.53



4.- Conclusiones

La reducción de AuCl_3 con NaBH_4 en THF forma partículas de Au altamente cristalinas, con estructura centrada en las caras (FCC) y tamaño aproximado $\sim 5\text{nm}$. Los diagramas de Nyquist y Bode de las nanopartículas de Au a $E > 0.38\text{ V}$ vs NHE muestran una sola constante de tiempo, asociada a la reducción del O_2 a H_2O_2 . Los espectros de impedancia a $E < 0.38\text{ V}$ muestran una segunda constante de tiempo, la cual es asociada a un segundo proceso, *i.e.* la reducción de H_2O_2 a H_2O . Los valores de R_{tc1} obtenidos del proceso de ajuste con circuitos equivalentes, se utilizaron para calcular la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga obteniéndose $-b=0.111\text{ V/dec-1}$, $\alpha=0.53$.

5.- Agradecimientos

G. Vázquez y O. Solorza agradecen el apoyo financiero del ICYTDF (Ref OCF-OSF), GRS agradece también el apoyo del CONACYT a través de la beca de doctorado.

6.- Referencias

- ¹ K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley-Interscience Publication, New York, (1992).
- ² A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O`M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4057.
- ³ R. Adžić, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH (Chapter 5), New York, (1998).
- ⁴ J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 415.
- ⁵ R.R. Adžić, S. Strbac, N. Anastasijević, *Mater. Chem. Phys.* 22 (1989) 349.
- ⁶ M. Alvarez-Rizatti, K. Jüttner, *J. Electroanal. Chem.* 144 (1983) 351.
- ⁷ J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.* 458 (1998) 175.
- ⁸ B. B. Blizanac, C. A. Lucas, M. E. Gallagher, M. Arenz, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 625.
- ⁹ A. Prieto, J. Hernández, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 599.
- ¹⁰ A. Sarapuu, K. Tammesveski, Toomas T. Tenno, Väino Sammelselg, K. Kontturi, D. J. Schiffrin, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 446.
- ¹¹ M. H. Shao, R.R. Adžić, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16563.
- ¹² B. Boukamp, *Equivalent Circuit*, University of Twente, The Netherlands (1989).
- ¹³ C.S. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion*, 57 (2001) 747.
- ¹⁴ F. Di Quarto, A. Di Paola, C. Sunseri, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1016.



SINTESIS Y EVALUACION DE MEMBRANAS BASE POLIESTIRENO PARA USO EN CELDAS A COMBUSTIBLE

R. Benavides¹, M.M.S. Paula², L. Da Silva², M. Fiori², J.C. Coronetti², W.F. Silvano², B.M. Huerta¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México, Tel. (84)438 9830 xt. 1322, e-mail: robertob@ciqa.mx (estancia sabática en UNESC-Brasil)

²Lasicom, Universidade do Extremos Sul Catarinense (UNESC), Av. Universitaria 1105, Bairro Universitario, Criciuma, S.C. Brasil

RESUMEN

Se prepararon membranas poliméricas mediante la copolimerización en masa del estireno/ácido acrílico en proporciones de 90/10, 92/8 y 94/6 % en peso, al mismo tiempo que se utilizó el monómero entrecruzante divinilbenceno (DVB) en proporciones de 0.1 y 0.001 % en peso, para mejorar sus propiedades mecánicas. Los copolímeros obtenidos fueron sulfonados con ácido sulfúrico concentrado durante periodos de tiempo de 0, 30, 85 y 120 minutos para mejorar su capacidad de intercambio iónico. Se caracterizaron los materiales mediante espectroscopía infraroja, análisis térmicos (TGA y DSC), nivel de entrecruzamiento mediante % Gel y función ácida mediante titulación con hidróxido de sodio. Los espectros IR de las membranas antes de sulfonar muestran la existencia de bandas tradicionales de los polímeros utilizados con dos señales de los homopolímeros que se pierden y dos nuevas que aparecen, corroborando las reacciones de copolimerización. La termogravimetría muestra una temperatura de descomposición mayor para las membranas entrecruzadas con el DVB, mientras que el DSC no es muy útil para observar transiciones debido a la higroscopicidad de las membranas. Finalmente, el porcentaje de gel esta efectivamente relacionado con la cantidad de DVB utilizado y la acidez de las membranas es mayor con el contenido de ácido acrílico, con el tiempo de sulfonación y el porcentaje de DVB; aunque este valor depende mucho de la facilidad de solubilizar el material. Las propiedades iónicas de las membranas con mejores propiedades mecánicas fueron evaluadas en un prototipo de celda a combustible.

Palabras clave: Poliestireno, ácido acrílico, celda a combustible, polielectrolito.



1.-Introducción

Los sistemas de celdas a combustible se presentan como una alternativa limpia e lucrativa para la generación de energía eléctrica. En comparación con los sistemas convencionales de producción de energía, son más eficientes por que suceden reacciones electroquímicas y no hay combustión involucrada, redundando en un mejor rendimiento y una menor emisión de contaminantes. Las celdas a combustible son en principio, baterías de funcionamiento continuo que producen corriente continua mediante la oxidación de un combustible gaseoso, generalmente hidrógeno.¹

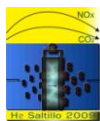
Una de las tecnologías de celdas a combustible más tradicionales e investigadas en todo el mundo son las PEMFC (proton exchange membrane fuel cells). Esta tecnología utiliza una membrana polimérica para transportar protones del ánodo al cátodo, y tiene una grande aplicación en sistemas estacionarios, vehiculares y portátiles. Actualmente, uno de los materiales más utilizados como membranas en PEMFC contiene una estructura basada en ácidos perfluorosulfónicos y es conocido como Nafion®.² Estos materiales preparados en forma de membranas son excelentes conductores protónicos y ofrecen alta durabilidad para aplicación en celdas a combustible, de aproximadamente 10 años.³ Por otro lado, las membranas basadas en Nafion tienen algunas desventajas importantes, como limitación en la temperatura de trabajo y un alto costo, lo cuál ha estimulado el desarrollo de nuevos materiales poliméricos para aplicaciones en PEMFC.⁴

Nuestro grupo de trabajo ha estado trabajando en investigación de materiales poliméricos para aplicaciones como sensores y como electrolitos para celdas a combustible.⁵⁻⁷ En este trabajo describimos la síntesis e caracterización de copolímeros de poli(estireno co-ácido acrílico) sulfonados y reticulados con divinil benceno. El objetivo es identificar cuál es la mejor condición de reacción/composición para preparación de películas poliméricas con propiedades electrolíticas, térmicas y mecánicas adecuadas para su utilización en celdas a combustible.

2.- Condiciones experimentales

Materiales

Los comonómeros y reactivos fueron adquiridos de diferentes proveedores y utilizados sin purificación adicional. Estireno, ácido acrílico y divinil benceno fueron de Aldrich Chemical Co., el peróxido de benzóilo se obtuvo de Vetec Química Fina y el ácido sulfúrico de Carlo Erba.



Síntesis

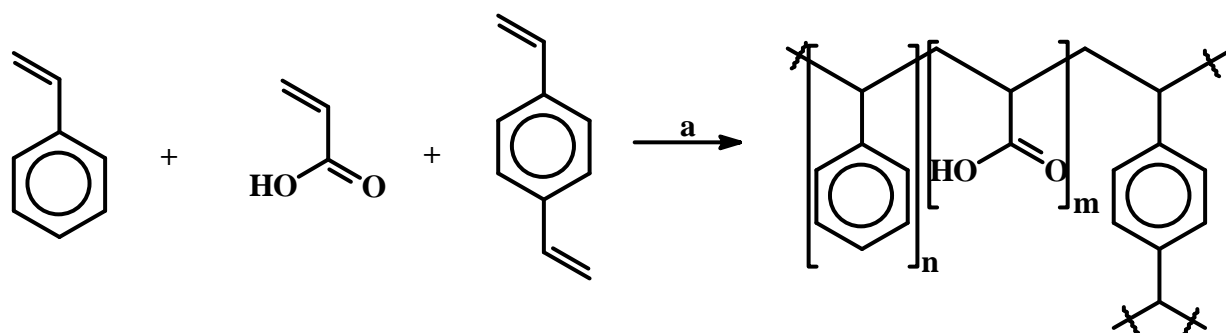
Los copolímeros fueron sintetizados en tres relaciones molares diferentes de estireno/ácido acrílico y reticulados con dos relaciones de divinil benceno (DVB) a tres diferentes tiempos de sulfonación. La Tabla 1 presenta las relaciones de los copolímeros sintetizados.

Tabla 1.- Copolímeros preparados y caracterizados

Estireno:ácido Acrílico (% molar)		DVB (% molar)	Tiempo de sulfonación (min.)
90:10	0,1	30, 85 y 120	
	92:08	0,1	30, 85 y 120
	94:06	0,1	30, 85 y 120
	90:10	0,001	30, 85 y 120
	92:08	0,001	30, 85 y 120
	94:06	0,001	30, 85 y 120

Procedimiento de Síntesis

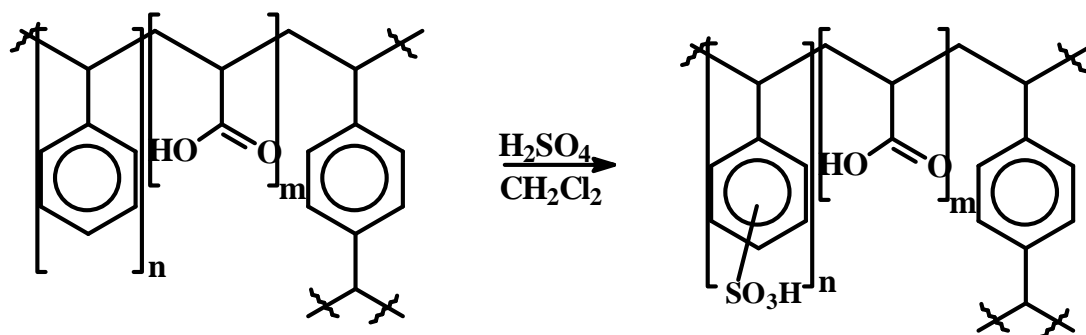
En un reactor de vidrio de 150 ml equipado con calentamiento, agitación mecánica y condensador de reflujo se adicionaron las cantidades correspondientes de estireno, ácido acrílico y DVB. La mezcla con agitación fue calentada hasta 100°C para luego adicionarse 0.05 g de peróxido de benzoilo y mantener las condiciones durante dos horas, para finalmente dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Después del enfriamiento se adicionaron 200 ml de acetona y se continuó la agitación hasta completa disolución. La solución fue vertida en 600 ml de metanol y manteniendo agitación. El sólido blanco precipitado fue filtrado y secado en estufa de vacío. El esquema 1 muestra la ruta de síntesis de los copolímeros preparados.



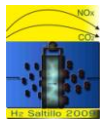
Esquema 1. Esquema de reacción utilizado en la preparación de los copolímeros utilizados en este trabajo. a = peróxido de benzoilo, 100°C, 2h.

Sulfonación de los copolímeros

En un reactor de vidrio de 150 ml, equipado con agitación mecánica, calentamiento y condensador de reflujo, se agregaron 5 g de copolímero y 30 ml de diclorometano (CH_2Cl_2). La mezcla fue calentada a 40°C en atmósfera de argón y agitada hasta completa disolución, para enseguida adicionar gota a gota 25 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4); después del correspondiente tiempo de reacción (ver Tabla 1) la mezcla fue vertida en 600 ml de agua desionizada. El sólido amarillento obtenido fue separado por filtración y lavado sucesivamente con agua desionizada hasta que el liquido de lavado tenía un pH de 3. Finalmente el sólido fue secado en estufa de vacío. El esquema 2 muestra la reacción de sulfonación de los copolímeros.



Esquema 2.- Reacción de sulfonación



Caracterización

El contenido de grupos sulfonas fue obtenido por titulación, colocando una masa de copolímero en una solución de diclorometano. Se agregó gota a gota una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y se monitoreó el pH hasta obtener una solución neutra. Se evaluó el consumo de NaOH por masa de resina que es una medida indirecta de los grupos SO_3H neutralizados con el hidróxido de sodio.

Los copolímeros sulfonados también fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja para dar seguimiento a la formación de bandas de sulfonas; se utilizó un espectrofotómetro FTIR marca Shimadzu Prestige-21, utilizando 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . El índice de sulfonas fue calculado dividiendo la altura de la banda en absorvancia del grupo S=O en 1170 cm^{-1} por la altura de la banda de referencia C=O del ácido acrílico encontrada en 1452 cm^{-1} .

También se caracterizaron los materiales en una celda calorimétrica Shimadzu DSC-50 en un intervalo térmico de ambiente a 250°C , con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno. La resistencia térmica se evaluó en una termobalanza también Shimadzu TGA-50, calentando desde temperatura ambiente hasta 600°C con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y una atmósfera de nitrógeno.

El grado de entrecruzamiento fue evaluado mediante el cálculo de porcentaje de material insoluble. Se pesaron 2 g de copolímero y se colocaron en un extractor soxhlet a reflujo continuo durante 6 horas con diclorometano como solvente. El material no disuelto fue pesado y considerado para el cálculo como el porcentaje de entrecruzamiento.

3.- Resultados y discusión

La titulación de los grupos sulfónicos es una manera de evaluar el proceso de sulfonación, aunque los materiales sintetizados contienen dos grupos ácidos que consumen el NaOH utilizado para neutralizarlos durante la titulación: el ácido acrílico y el grupo sulfónico. La Figura 1(a y b) muestra el consumo de la sosa cáustica para cada una de las membranas preparadas con respecto al tiempo de sulfonación, donde puede observarse claramente que al tiempo cero existe consumo de sosa, obviamente debido a la presencia del ácido acrílico, y que es mayor para las que más contienen este comonomero. Los valores se incrementan notoriamente después que se inicia la sulfonación de los materiales y representa el consumo del grupo sulfónico.

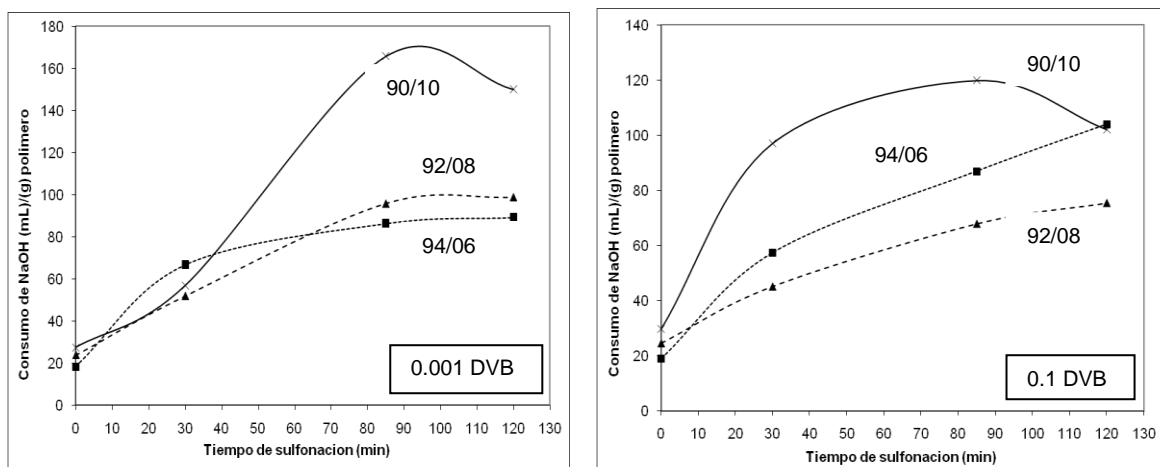


Figura 1.- Consumo de NaOH por masa de polímero para cada membrana sulfonada a diferentes tiempos.

Puede también observarse que el incremento del consumo del NaOH no siempre mantiene el orden de mayor cantidad para mayor porcentaje de ácido acrílico, especialmente para las membranas conteniendo mayor cantidad de divinil benceno (0.1% DVB), lo cual muy probablemente se debe a los enlaces que el agente entrecruzante DVB ocupa en los copolímeros preparados. También parece observarse que después de 85 minutos de tratamiento ya no existe mucho beneficio en el nivel de sulfonación, especialmente para los materiales de menor contenido de DVB.

La Figura 2 muestra la sección de los espectros FTIR de la muestra 94/06 y 0.001 DVB, donde se presenta la banda de S=O y la de referencia utilizada de C=O para diferentes tiempos de sulfonación. Se observa claramente el crecimiento del grupo sulfona dentro de la estructura molecular de los copolímeros. Utilizando los valores de absorbancia de las bandas de S=O₂ (1170 cm⁻¹) con respecto a la de referencia (1452 cm⁻¹) se obtuvo el índice de sulfonas y este valor se presenta en la Figura 3 con respecto al tiempo de sulfonación. En esta figura se corrobora el resultado observado en la anterior, mostrando gráficamente la tendencia a incrementar los grupos funcionales con el tiempo de sulfonación. Todos los materiales preparados mostraron una tendencia similar.

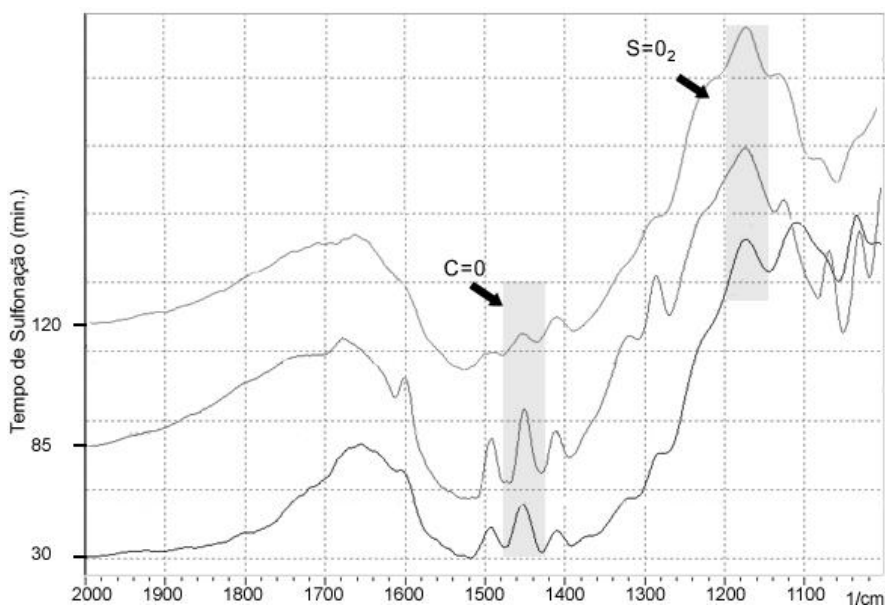


Figura 2.- Sección de espectros FTIR para el copolímero 94:06 (St:AA) y 0.001% de DVB sulfonado durante 30, 85 y 120 minutos

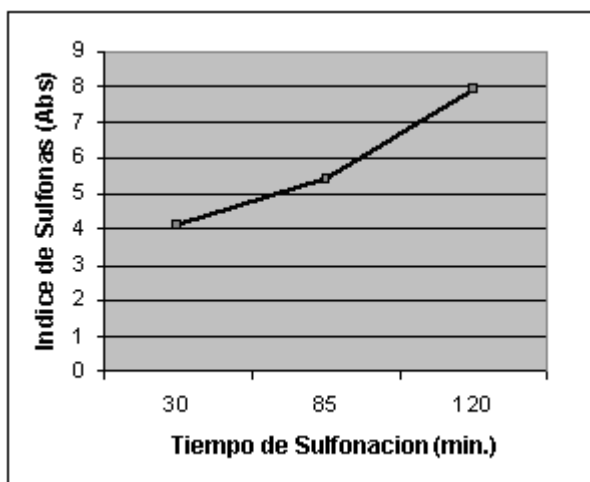


Figura 3.- Índice de sulfonas obtenido para el copolímero 94:06 y 0.001% DVB, con respecto al tiempo de sulfonación

Los termogramas DSC mostraron dos transiciones térmicas para los copolímeros, relativamente diferentes a los esperados para cada uno de los comonómeros. La influencia del entrecruzante divinilbenceno no altera de manera importante las transiciones, solamente se observa que a menor cantidad de DVB el termograma es menos claro, debido a la estructura molecular mas higroscópica e inestable. La Figura 4 muestra los termogramas de los copolímeros 92/08 (PS/AA) con 0.1 y 0.001 % DVB. Después de la sulfonación fue complicado obtener termogramas útiles para discusión por la absorción de agua de los mismos.

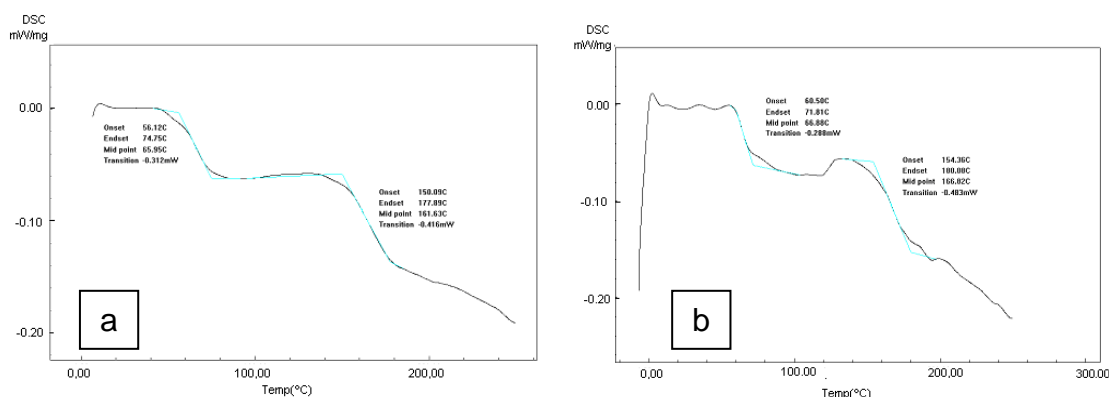


Figura 4.- Termogramas DSC para los copolímeros con 0.1 (a) y 0.001 % (b) de DVB.

Por otro lado, los resultados de la termogravimetría (Figura 5) si muestran una mejora en la estabilidad de los materiales después que fueron adicionados con el divinil benceno, lo cual es un efecto esperado para un material entrecruzado parcialmente.

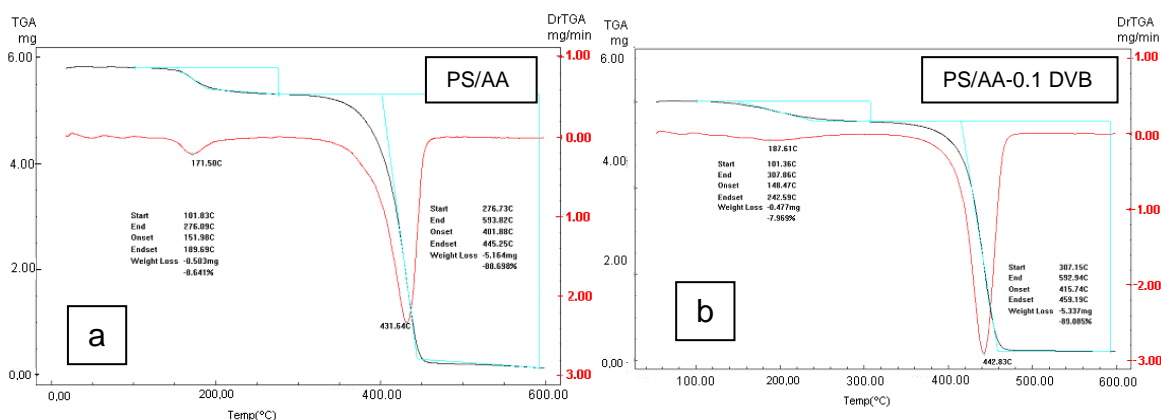


Figura 5.- Termogramas TGA del copolímero antes (a) y después de ser entrecruzado con DVB (b).

Puede observarse que la adición del divinil benceno incrementa en más de 10°C la transición de pérdida de masa más importante que sufre el copolímero y que en principio beneficiará la estabilidad térmica del material cuando se encuentre en uso como membrana. No se observaron diferencias importantes en este valor de temperatura para los materiales entrecruzados con mas (0.1%) o menos (0.001%) cantidad de DVB. Por otro lado, tampoco hay efecto en estas transiciones después del proceso de sulfonación.

Los materiales preparados también presentan una mejoría en su resistencia química al ser entrecruzados con el divinil benceno. El grado de insolubilidad, durante el proceso de sulfonación, fue medido mediante el porcentaje de gel después de ser extraído repetidamente en diclorometano mediante un sistema de extracción soxhlet. La Figura 6 muestra los resultados para solamente los dos materiales que mostraron las mejores propiedades físicas al formar las membranas: 92/08 con 0.001 DVB y 94/06 con 0.1 DVB.

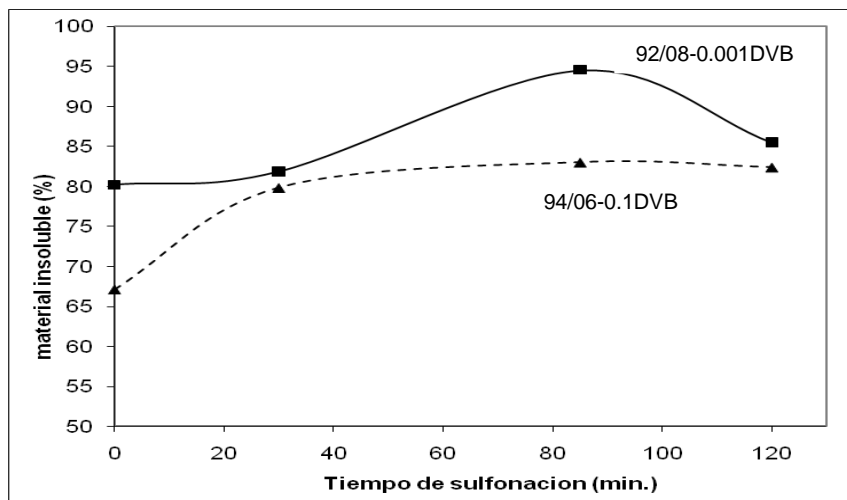


Figura 6.- Insolubilidad de materiales en diclorometano para membranas (St/AA) 92/08 con 0.001% DVB y 94/06 con 0.1% DVB con respecto al tiempo de sulfonación.

Se observa un cierto grado de degradación en el copolímero 92/08 con 120 minutos de sulfonación, ya que el nivel de insolubilidad se reduce como efecto del ácido sulfúrico durante el tratamiento, mientras que para el material más entrecruzado (0.1 DVB) no se presenta este efecto. Estos dos materiales, aun con su alta insolubilidad en diclorometano fueron suficientemente solubles en acetona como para conseguir la preparación de películas para su evaluación como membranas.



Los grupos de investigación relacionados con este proyecto ya han sintetizado y caracterizado diferentes copolímeros a partir de las diferentes composiciones de estireno, ácido acrílico y divinil benceno. Los resultados obtenidos soportan los aquí descritos, donde existe una fuerte dependencia del grado de sulfonación sobre las propiedades mecánicas. La conductividad iónica también es dependiente de la sulfonación y el grado de hidratación del electrolito. Los resultados de las pruebas en el prototipo de celda a combustible demostraron que a baja temperatura, las membranas probadas presentan conductividad semejante a la que se obtiene con el Nafion.

4.- Conclusiones

Los copolímeros de estireno-co-ácido acrílico entrecruzados con divinil benceno son materiales polielectrolíticos con posibilidades para uso en celdas a combustible tipo PEMFC. No existe una alteración importante en sus transiciones térmicas después de la sulfonación, solo mayor resistencia después de su reticulación. El proceso de sulfonación puede seguirse mediante titulación o por FTIR y el efecto del agente reticulante mediante extracción soxhlet en diclorometano. La presencia de 0.1% de divinil benceno como reticulante imparte una menor solubilidad en agua y tiempos largos de sulfonación (85 minutos) le dan suficiente cantidad de grupos sulfónicos para proveer comportamiento electrolítico. Evaluaciones preliminares en un prototipo de celda a combustible mostraron el potencial conductor de estos materiales con valores de conductividad semejante a la obtenida con el material de referencia (Nafion).

5.- Agradecimientos

Se agradece al programa de becas PIC 170 de la Universidad del Extremo Sur Catarinense (UNESC-Brasil) por el apoyo financiero al proyecto y al CIQA y CONACyT (México) por permitir la licencia sabática de R. Benavides.

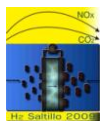
6.- Referencias

1. S. Salwan and K. Dihrab, *Renew. Sustain. Ener. Rev.* 13 (2009) 1663
2. O. Savadogo, *J. Power Sources* 127 (2004) 135.
3. Y. Shao, G. Yin, Z. Wang and Y. Gao, *J. Power Source* 167 (2007) 235
4. K. V. Kordesh and G. Simader; *Fuel Cells and Their Applications*, VCT Publishers Inc., USA, (1996) chapter 1.
5. L. Rodrigues, R. Miranda, G. Topanotti, F.D. Agnol, E. Angioletto and M.M.S. Paula. *Síntese de condutores iônicos VII Br Display* 1 (2006) 67.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

6. MMS Paula, E. Angioleto, R. Miranda, G. Topanotti and L. Silva, Anais IV Seminário de Grupos de Pesquisa e do II Seminário de Iniciação Científica da Acafe, Criciúma (2006).
7. L. Silva, E. Fernando, C.V. Franco, T. Gomes, R. B. Nuernberg, R. Miranda and M.M.S. Paula, *Mat. Sci. Eng.: C* 29 (2009) 599



CONSTRUCCION Y EVALUACIÓN DE UN PROTOTIPO DE CELDA A COMBUSTIBLE (PROTON EXCHANGE FUEL CELL)

L. Da Silva¹, M.M.S. Paula², M. Fiori², R. Benavides³, V. Santos¹

¹Laboratório de Pesquisa em Energia – LAPEN, Universidade do Vale do Itajaí, Rodovia SC 407, km 4, São José, SC, 88122-000, Brasil. E-mail: Luciano.silva@univali.br; Tel.: +55 48 3281 1507; fax: +55 48 3281

1519

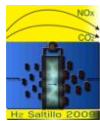
²Lasicom, Universidade do Extremos Sul Catarinense (UNESC), Av. Universitaria 1105, Bairro Universitario, Criciuma, S.C. Brasil

³Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México, (estancia sabática en UNESC-Brasil).

RESUMEN

En función de la necesidad de energía eléctrica como insumo de vital importancia para el desarrollo del país, este trabajo pretende ofrecer una metodología alternativa para la construcción y demostración operacional de una celda a combustible del tipo PEMFC. La explotación de las reservas de gas natural descubiertas recientemente puede realizarse a través de métodos modernos y su uso tiene las prioridades de generación, distribución y bajo impacto ambiental. Todos estos aspectos se pueden observar dentro del uso de celdas a combustible, especialmente cuando se trabaja con gas natural reformado. Además del factor de bajo impacto ambiental durante la misma generación de energía, el uso de las celdas a combustible involucra una fuente generadora, que puede colocarse junto al consumidor, reduciendo aún más los problemas generados por las líneas de transmisión, el transporte del combustible, etc. Las celdas a combustible están recibiendo una gran atención en la comunidad internacional y algunos modelos ya están disponibles en la etapa comercial; estas están mostrando posibilidades excelentes de convertirse en una de las tecnologías futuras para la generación de energía eléctrica con bajo impacto ambiental.

Palabras clave: Celdas a combustible, electrolitos poliméricos, difusores de gases, hidrógeno

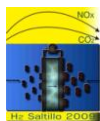


1.-Introducción

En la actualidad cada vez hay mayores necesidades de energía para la producción de alimentos, bienes de consumo, de servicios y producción, placer, etc., principalmente para promover el desarrollo económico, social y cultural. Es evidente la importancia de la energía no solo en el contexto de las grandes naciones industrializadas, sino principalmente para aquellas que están en pleno desarrollo y que sus necesidades energéticas son aún mayores. En este contexto, las fuentes alternativas de generación de energía vienen poco a poco ganando más adeptos, lo cual presiona para su mismo desarrollo y aplicaciones y confirmándose como una alternativa viable para la situación mundial energética. Las crisis constantes del petróleo, las dificultades para construcción de centrales hidroeléctricas, termoeléctricas, de carbón mineral, nucleares y otras formas de energía clasificadas como sucias, las cuáles generan un efecto ambiental que es inaceptable desde el punto de vista social, económico y humano, justifican la búsqueda de procesos de generación de energía limpios. Esta búsqueda de alternativas limpias se ha convertido en el mayor desafío tecnológico del mundo actual.¹⁻⁴

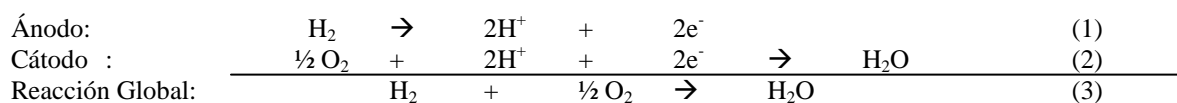
Como fuente renovable de energía por un mecanismo limpio, el sistema formado por celdas a combustible viene ganando interés en la comunidad científica durante las últimas décadas. Lo anterior gracias a que es un sistema limpio capaz de mover vehículos e producir electricidad para uso comercial y residencial. La funcionalidad de una celda a combustible se basa en el uso de hidrógeno como combustible, lo que permite obtener energía en grandes cantidades. Aún cuando el conocimiento de los principios de operación de las celdas a combustible existe desde hace mucho tiempo, el entendimiento completo de su funcionamiento es relativamente reciente. Los desarrollos recientes en difusores gaseosos, electrolitos y catalizadores han hecho que estos dispositivos sean cada vez más eficientes. Mientras que la eficiencia de un motor a combustible movido por diesel puede llegar hasta una eficiencia máxima de conversión de energía del 35%, para las celdas a combustible se puede alcanzar una eficiencia máxima mayor al 65% de conversión.⁵⁻⁷

Comparando con una batería común, donde la energía esta acumulada en el interior, la celda a combustible contiene los elementos de producción de energía y la reserva energética (combustible) de manera separada, lo que permite un uso mas simplificado. Las celdas a combustible son, en principio, baterías químicas, o sea, dispositivos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica; pudiendo por lo tanto mantener una operación continua gracias a la alimentación constante de los combustibles hidrógeno y oxígeno. La reacción química resultante de su operación produce, además de energía eléctrica, calor y vapor de agua puro.⁸⁻⁹



Esta reacción ocurre a través de dos reacciones electroquímicas parciales de transferencia de carga entre dos electrodos separados por medio de un electrolito apropiado, o sea, la semi-reacción de oxidación de un combustible en un electrodo (ánodo) y la semi-reacción de reducción de otro combustible en el otro electrodo (cátodo).

Como producto se da la formación de agua e generación de calor, además de la liberación de electrones para un circuito externo que puede generar trabajo eléctrico. Las reacciones en los electrodos son:



Las celdas a combustible se clasifican de acuerdo con el tipo de electrolito utilizado. Los principales tipos de celdas son las celdas a combustible de carbonato fundido (MCFC, molten carbonate fuel cell), las de óxido de silicio (SOFC, solid oxide fuel cell), las de ácido fosfórico (PAFC, phosphoric acid fuel cell) y las de electrolito polimérico (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell).¹⁰⁻¹²

A PEMFC es el tipo de celda a combustible mas promisorio para aplicaciones móviles, como carros, electrónicos portátiles e inclusive teléfonos celulares. Por este motivo, este es el tipo de celda a combustible que mas ha sido investigado en los últimos años. La principal diferencia de la PEMFC con las otras celdas, respecto a estructura, es el hecho de utilizar como electrolito una membrana polimérica. Para esta aplicación, el electrolito mas estudiado es un derivado del PTFE (poli tetrafluoro etileno) llamado Nafion®. El conjunto formado por electrodos y electrolito, da el nombre de MEA (membrane electrode assembly).

En este trabajo presentamos una metodología simple para la construcción de una celda a combustible de tipo PEMFC. Presentamos los detalles de preparación de los difusores gaseosos, placa de fijación y la MEA. El objetivo es difundir la tecnología de las celdas a combustible como también disponibilizar una metodología que permita la construcción e la utilización de este dispositivo en la generación de energía limpia.

2.- Condiciones experimentales

2.1.- Materiales

Para la construcción de la celda a combustible se utilizaron dos placas de “duroaluminio” 7075 (ANSI), placas de grafito resinado, membranas de Nafion 117 (Aldrich), catalizador de platino (Pt/C 10%) (Aldrich), alcohol isopropílico (Aldrich) y una solución de Nafion® (5% m/m en alcohol de bajo peso molecular con 10% de agua) (Aldrich).

2.2.- Estructura de la celda

Los principales componentes de una celda a combustible de tipo PEMFC son: sistema de fijación de placas, placas bipolares, electrodos de difusión gaseosa y electrolito. En la Figura 1 se puede observar el empaquetado de la celda a combustible con todos sus componentes.

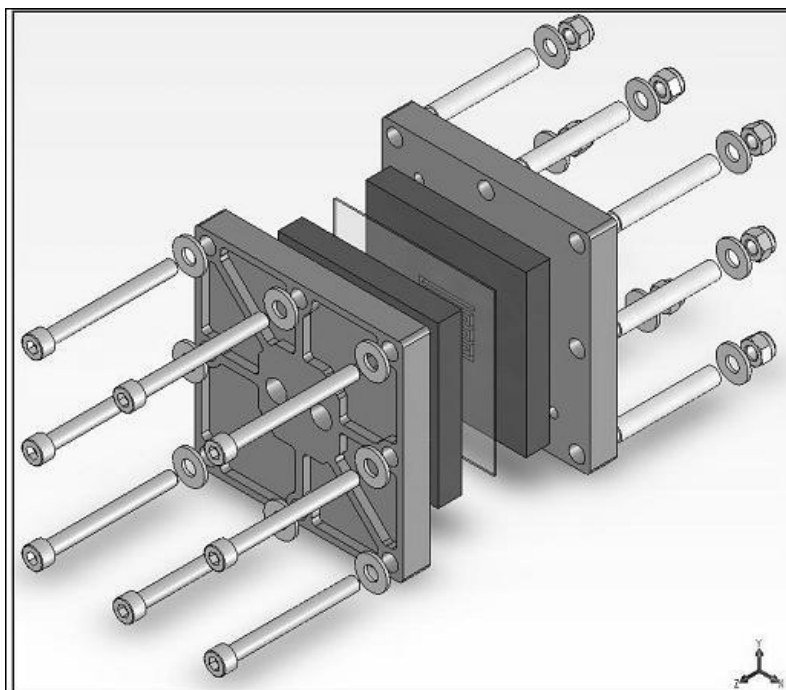


Figura 1. Esquema de montaje de una célula a combustible de tipo PEMFC.

2.1.1.- Soporte de fijación

Durante la operación de una celda a combustible, los gases hidrógeno y oxígeno se adicionan a la celda por vías separadas; de esta manera, el soporte de fijación debe contener esos flujos de alimentación de los gases. La Figura 2 muestra el diseño del sistema de soporte, consistente en placas maquinadas en duraluminio 7075, con las dimensiones así como las horadaciones de los canales de alimentación y de fijación.

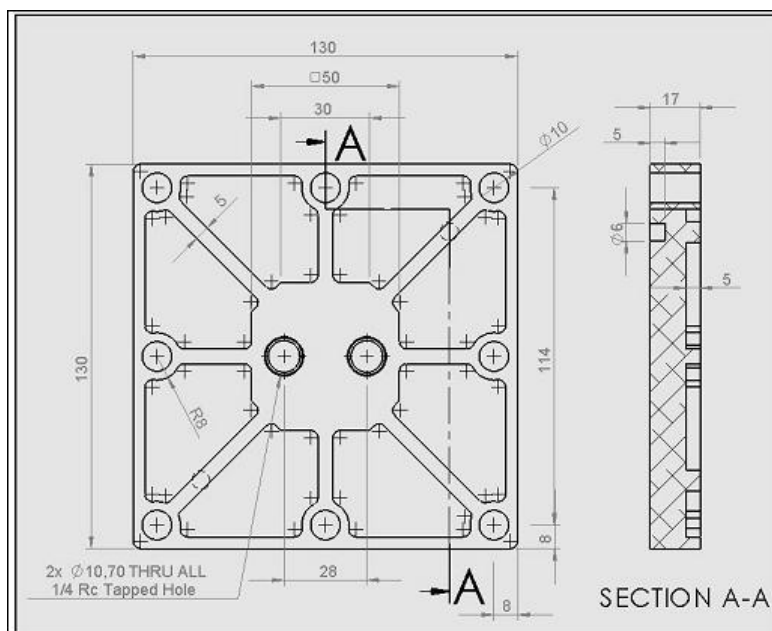


Figura 2. Dimenso das placas utilizadas como suporte externo na célula a combustível.

2.1.2.- Placas de distribución gaseosa

La placa de distribución de gases también es llamada de placas bipolares son estructuras de canales de flujo para combustible y oxidante que son utilizados en ambos lados de la membrana de intercambio protónico (MEA). Cada placa de canales de flujo contienen un simple canal de gas dentro de un diseño interconectado que maximiza el contacto entre el gas y la MEA (conjunto electrodo-catalizador-electrolito). El diseño de los canales de flujo de gases es fundamental para una generación uniforme de potencia, estabilidad de la celda y extracción del producto agua. Existen varios diseños, los cuales están ligados a las diferentes aplicaciones. Cada placa debe ser eléctricamente conductiva, de forma tal que la corriente liberada durante las reacciones electroquímicas pueda fluir hasta la placa donde se colecta la energía. Las placas fueron preparadas de grafito resinado sobre las cuales fueron diseñados los canales de flujo de gases. El grafito es el material mas utilizado gracias a su excelente conductividad, baja contaminación y costo relativamente bajo; aunque por otro lado, es poroso y quebradizo. La Figura 3 muestra el diseño particular en este trabajo.

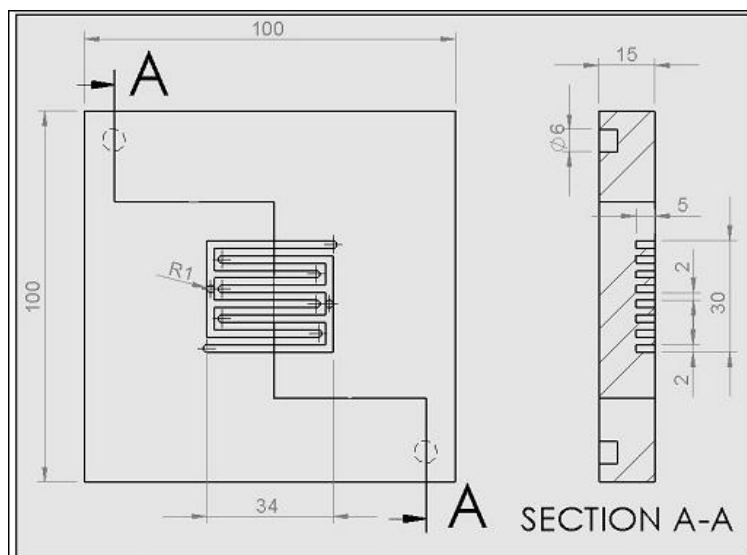


Figura 3. Layout interdigitado das placas de distribuição de gases.

2.1.3.- Conjunto electrodo-electrolito (MEA)

Los electrodos de difusión gaseosa son superficies altamente porosas, compuestos por partículas de carbón activado dopados con platino. Estas partículas son recubiertas con una camada del propio electrolito (solución de Nafion). Como soporte para esta camada del electrodo de difusión gaseosa se utilizó una tela de grafito de espesor 0.5 mm. La Figura 4 presenta un esquema del conjunto electrodo-electrolito utilizado.

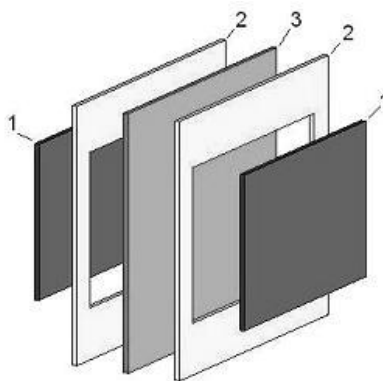


Figura 4. Esquema representativo do conjunto eletrodo-eletrólito. (1) eletrodo, (2) isolante, (3) membrana polimérica.

2.2.- Preparación del conjunto electrodo-electrolito y montaje de la celda a combustible

El conjunto electrodo-electrolito-electrodo (MEA) utilizadas en las celdas a combustible están compuestas por dos capas diferentes: la capa difusora y la capa catalizadora. La capa difusora estuvo compuesta por una suspensión homogénea, al 60% en masa, de polvo de carbono tipo Vulcan XC-72R y 15% en peso de politetrafluoroetileno (Teflon®). La mezcla fue suspendida ajustando el pH en 3 y filtrada a vacío sobre los dos lados de una tela de carbono. La estructura fue tratada térmicamente mediante un ciclo de 280°C durante 30 minutos para remover los agentes de dispersión y después a 330°C durante otros 30 minutos. La capa catalítica fue construida la capa difusora aplicando una suspensión homogénea de catalizador de platino (20% Pt/C), solución de Nafion® e isopropanol como solvente. La cantidad de solvente debe ser controlada para tener una carga de 0.4 mg de Pt/cm y 1.1 mg de Nafion®/cm.

El empaquetado del sistema electrodo/membrana se realizó prensando un par de electrodos separados por una membrana entre dos capas de material aislante, a 125°C y 50 kgcm⁻¹ (ver Figura 4).⁸ El montaje del sistema presentado se realizó con el cuidado necesario para mantener el aislamiento eléctrico y evitando las fugas de los gases de hidrógeno y oxígeno.

3.- Resultados y discusión

3.1.- Medidas de corriente-tensión

Después de que la celda fue montada como se mencionó anteriormente, se calentó la celda a 80 C. Esta temperatura es la necesaria para evitar la deshidratación de la celda y muy probablemente para permitir la operación de la celda (aun no se ha experimentado sin temperatura).

El sistema de tuberías para la alimentación de los gases hidrógeno y oxígeno fue conectado a la celda y después de 20 minutos de operación para la estabilización del sistema y de haber considerado todas las precauciones para fugas de los gases se iniciaron las pruebas de la celda. Dos multímetros fueron conectados a la celda, una para medir corriente y otra para medir tensión eléctrica, junto a un sistema regulable de resistencia. La Figura 5 muestra el circuito eléctrico utilizado en este trabajo.

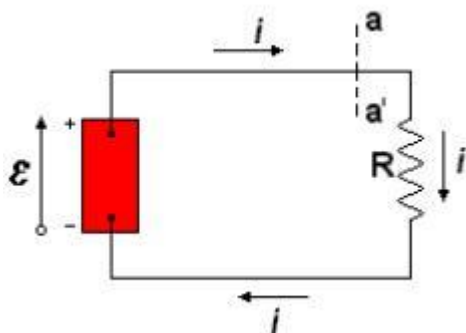


Figura 5. Circuito eléctrico utilizado en los experimentos de corriente-tensión.

Los valores fueron tomados considerando varias resistencias. Los resultados obtenidos de corriente y tensión para una monocelda de electrodos con área activa de 1 cm⁻¹ se muestran en Tabla 1 y la relación entre los correspondientes valores de tensión-corriente se presenta en la Figura 5.

Tabla I. Valores de corriente y tensión obtenidos para la celda a combustible de tipo PEMFC

Ω (Resistencia)	V (Tensión)	mA (Corriente)
∞	890 mV	0
1050,9	260 mV	250
749,5	210 mV	290
600,45	187 mV	320
450	150 mV	340
399,5	140 mV	350
371,5	155 mV	370
382,2	100 mV	380
409,4	81,3 mV	410
151,1	65 mV	440
101,5	53 mV	490
95,4	51 mV	500
90,4	48 mV	510
85,2	46 mV	510
80,2	41 mV	520
74,7	42 mV	530
70,3	39 mV	530

64,7	37 mV	550
60,1	35 mV	560
55,1	34 mV	560
49,6	28 mV	550
45,3	27 mV	560
39,8	23 mV	560
35,3	21 mV	560
25,2	16 mV	550
10,2	8 mV	580
1	3,2 μ V	600

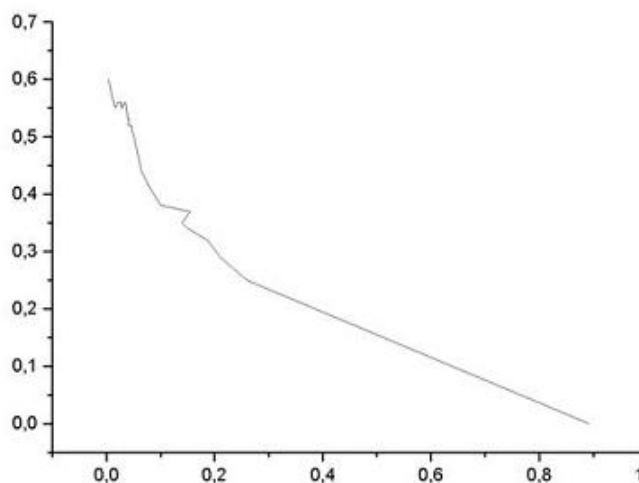
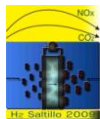


Figura 5. Relação Tensão X Corrente para a célula a combustível montada conforme a metodologia descrita neste trabalho.

4.- Conclusiones

Los materiales utilizados para la preparación de una celda a combustible demostraron ser adecuados para este uso. No se observaron pérdidas de eficiencia durante las pruebas realizadas y los resultados obtenidos de



tensión-corriente son compatibles con los descritos en la literatura, en términos de eficiencia de la celda a combustible.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo a las instituciones UNIVALI, UNESC, FAPESC (Brasil) y al CIQA (México) por el financiamiento y apoyo al proyecto.

6.- Referencias

- ¹ K. V. Kordesh and G. Simader; *Fuel Cells and Their Applications*, VCT Publishers Inc., USA, (1996) chapter 1.
- ² S. Srinivasan, E.A. Ticianelli, C.R. Derouin and A. Redondo, *J. Power Sources* 22 (1988) 359.
- ³ E.A. Ticianelli and C.R. Derouin, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2209.
- ⁴ S.J. Ridge, R.E. White, Y. Tsou, R.N. Beaverand, and G.A. Eisman, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1902.
- ⁵ A. Walcarrius and J. Bessiere, *Eletroanalysis* 9 (1997) 707.
- ⁶ E.A. Ticianelli, J.G. Beery and S.J. Srinivasan, *J. Appl. Electrochem*, 21 (1991) 597.
- ⁷ P.R. Moses, L. Wier and R.W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1977) 1882.
- ⁸ V.A. Paganin , E.A. Ticianelli, and E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 297.
- ⁹ H.W. Lizcano-Valbuena, V.A. Paganin and E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3715.
- ¹⁰ A. Pozio, R.F. Silva, M. Francesco, F. Cardellini and L. Giorgi, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 255.
- ¹¹ L. Silva, F.E. Silva, C.V. Franco, R.B. Nuernberg, T. Gomes, R. Miranda and M.M.S. Paula, *Mat. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 599.
- ¹² M.M.S. Paula, C.V. Franco, M.C. Baldin, L. Rodrigues, T. Barichelo, G.D. Savi, L.F. Bellato, M.A. Fiori and L. Silva, *Mat. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 647.



SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF HIGHLY TOLERANT Pd ELECTROCATALYSTS AS CATHODES IN DIRECT ETHYLENE GLYCOL FUEL CELLS (DEGFC)

F.J. Rodríguez Varela^{1,*}, S. Fraire Luna¹ and O. Savadogo²

¹Grupo de Recursos Naturales y Energéticos, Cinvestav Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Monterrey Km. 13.5, Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

²Laboratoire d'Électrochimie et de Matériaux Énergétiques, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

*Tel (844) 438-9612, e-mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

Highly selective Pd electrocatalysts were synthesized by the formic acid method and evaluated as cathodes for DEGFC applications. In rotating disc measurements in acid medium, the Pd/C cathode showed important catalytic activity for the Oxygen Reduction Reaction (ORR). In the presence of ethylene glycol (EG, $C_2H_6O_2$), Pd/C exhibited an excellent electrochemical behavior and full tolerance to the organic molecule. No current density peaks associated to the EG oxidation reaction emerged and the shift in onset potential for the ORR (E_{onset}) toward more negative potentials was negligible on this cathode. Moreover, the evaluation of Pd/C in a DEGFC operating at 80°C demonstrated its high performance as cathode. As a comparison, commercial Pt/C was tested under the same conditions showing a limited selectivity for the ORR. The detrimental effect of EG on the Pt electrocatalysts resulted in high intensity current density peaks due to the oxidation of EG and a significant shift in E_{onset} . Given these results, it is expected that highly efficient Pd-based cathodes can find application in DEGFCs.

Keywords: Pd-based cathodes; Oxygen Reduction Reaction; tolerance to organic molecules; ethylene glycol as fuel; Direct Ethylene Glycol Fuel Cells

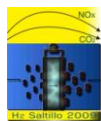


1.- Introduction

Direct Oxidation Fuel Cells (DOFCs) are an excellent alternative to H_2/O_2 PEMFCs in applications such as low-power electronic devices (lap-tops, PDAs, etc.) or stand-alone back up power systems. Nowadays, Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells (DMFCs and DEFCs, respectively) are the most common fuel cells fueled with organic molecules, delivering high power densities at temperatures around 80 °C.^{1, 2, 3, 4} In recent years, very important technological constraints of the DOFCs have been overcome, one of the most important being the depolarization of anodes and cathodes based on Pt-alone electrocatalysts. The loss of catalytic activity of Pt during the electro-oxidation of small organic molecules results in significantly high anode overpotentials and lower fuel cell performances. Moreover, the crossover of small amounts of liquid fuel and/or reaction intermediates to the cathode side of the MEA causes a significant increase in cathode overpotentials and a considerably lower onset potential for the ORR when Pt-alone cathodes are used.^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9} Recently, the development of alcohol-tolerant cathode electrocatalysts allowed for a reduction in power density losses due to the presence of liquid substances in the cathode chamber of DOFCs.

Meanwhile, besides methanol and ethanol, ethylene glycol (EG, $C_2H_6O_2$) has been tested as organic fuel in DEGFCs. EG has a high solubility in aqueous solutions^{10, 11} and is safer to handle and as a fuel for fuel cell applications than methanol.¹² Moreover, $C_2H_6O_2$ is a non-toxic substance and has a high availability and low price compared to other fuels, which is a very important issue in the development of low-cost fuel cells. Furthermore, the complete oxidation of $C_2H_6O_2$ delivers 10 e⁻, i.e., more than CH_3OH (6e⁻) and it has been reported by Peled's group that the theoretical capacity of EG is higher than that of methanol (4.8 vs. 4 Ah/ml, respectively).¹² The same group has successfully worked on the development of high power density DEGFCs.^{13, 14, 15, 16}

However, the same problem related to poorly tolerant Pt-alone cathode electrocatalysts stands for DEGFCs, i.e., the detrimental effect of the crossover through the polymer membrane. In a recent communication, we have shown that the non-optimized $Pt_{40}Pd_{60}/MWCNT$ system has a high tolerance to EG.¹⁷ Moreover, the high degree of tolerance of commercial Pd/C electrocatalysts to such organic molecule was also demonstrated in our labs, although the catalytic activity of the Pd-alone cathode for the ORR in pure O_2 -saturated solution was lower than the activity of Pt/C.¹⁸ Under the experimental conditions, the performance of the Pt-alone electrocatalyst for the ORR was significantly reduced by the presence of EG in acid solution and the value of E_{onset} at this cathode was displaced nearly 450 mV towards more negative potentials in the presence of 0.125M EG.¹⁸



Thus, the development of highly selective and tolerant ORR cathodes is a key issue for the engineering of high performance DEFCs. The aim of this work is to study the performance of Pd electrocatalyst prepared by the formic acid method for the ORR without and with EG, and in DEFCs applications. Therefore, the electrocatalytic activity and selectivity of Pd/C for the ORR in the presence of EG are presented. Its performance as cathode material in a DEFC is evaluated and compared to that of a commercial Pt/C cathode. Further work currently being carried out at our labs is indicated.

2.- Experimental Section

2.1 Reagents

Palladium chloride (PdCl_2) and analytical grade $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ and H_2SO_4 solutions were purchased from Aldrich. Pt/C powders were from E-Tek. Ultrapure $18.3 \text{ M}\Omega$ deionized water and high-purity N_2 and O_2 (AOC) were used during the experiments.

2.2 Synthesis of carbon supported Pd-based electrocatalyst

The investigated Pd/C electrocatalysts were prepared by the formic acid method.¹⁹ To prepare 2 g of the metallic electrocatalysts, Vulcan XC-72 (1600 mg) was sonicated and stirred in 240 ml of deionized water for 30 min to form slurry. The slurry was heated to 80°C and this temperature was kept throughout the synthesis process. Then, the required amount of the palladium precursor was added drop by drop under stirring and the solution was continuously agitated for 30 min. Afterwards, a volume in excess of 0.5M formic acid was slowly added to the solution containing the precursors, which was left at the preparation temperature overnight under stirring. Subsequently, the resulting suspension was left to cool to room temperature, filtered and thoroughly washed with deionized water. The nominal metallic loading of the electrocatalysts was 20 wt.% Pd/C.

2.3 Physicochemical characterization

The electrocatalysts were analyzed in a Philips X'Pert diffractometer (Cu K α radiation source, $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54060 \text{ \AA}$). Diffractograms were taken over 10-80 degrees with 0.025 steps. Average particle sizes were obtained from the XRD measurements.

2.4 Catalytic ink and electrochemical set-up

Experimental details regarding the preparation of the catalytic ink have been described elsewhere.² A brief description of the procedure is as follows: separately, each of the electrocatalysts was sonicated in deionized water and Nafion solution (DuPont). Then, 10 μL of the solution was dispersed onto a polished glassy carbon disc (5 mm diameter). A bipotentiostat AFCBP1 from Pine Inst. was used to characterize the electrodes with a platinum mesh and a silver chloride (Ag/AgCl) as the counter electrode and the reference electrode, respectively. In this study, all potentials are reported vs. the standard hydrogen electrode (SHE). After activation of the electrocatalysts in deaerated electrolytes (with N_2), linear scan voltammetry (LSV) measurements taken under rotating conditions at 25 $^\circ\text{C}$ were performed in O_2 -saturated 0.5M H_2SO_4 or 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + (0.125, 0.25, 0.5 \text{ or } 1)\text{M C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ solutions. The scan rate was 5 mV/s.

2.5 DOFC fixture

Cathodes containing Pd/C or Pt/C powders were fabricated in our laboratory by a catalytic ink method described previously.^{3, 20, 21} In order to complete the MEAs tested in the DEGFC setup, anodes containing commercial 20% PtSn/C (ETek) were prepared by the same procedure. In all cases, the catalyst loading was 1 mg/cm^2 . The polymer electrolytes were Nafion® 117. MEAs were fabricated by the hot-press method.^{20, 21} Galvanic polarization curves were obtained from a 2.25 cm^2 geometrical area fuel cell in a test station (FuelCon Evaluator). Throughout the tests, non-preheated ethylene glycol was pumped to the anode side without backpressure at a flow rate of 2 mL/min. The concentration of EG was 1 M. High purity O_2 at a flow rate of 0.5 L/min without backpressure was sent to the cathode chamber. The operating temperature of the cell was 80 $^\circ\text{C}$.

3.- Results and Discussion

3.1. Physicochemical characterization

The composition of Pd/C and Pt/C was evaluated by EDX. It was found that the composition in different microareas was lower than the nominal one. The results are shown in Table I. It should be kept in mind that these results correspond to an average composition and some of them were three times tested in order to verify their reproducibility. Figure 1 shows the XRD patterns of home-prepared Pd/C and commercial Pt/C. Both diffractograms display the characteristics of fcc Pt and Pd with peaks corresponding to the (111), (200) and (220) planes. The average particle sizes (d) calculated from the features of peak (220) using the Scherrer

equation^{2,3} and from TEM analysis (images not shown in this work) are presented in Table I. It can be seen that d corresponding to Pd/C is significantly larger than that of Pt/C. It can be concluded that one of the parameters that must be evaluated in order to synthesize Pd electrocatalysts with smaller average particle size and adequate metal/carbon weight ratio is the reducing agent, which should be strong enough to design electrocatalysts with small homogeneous particle size.

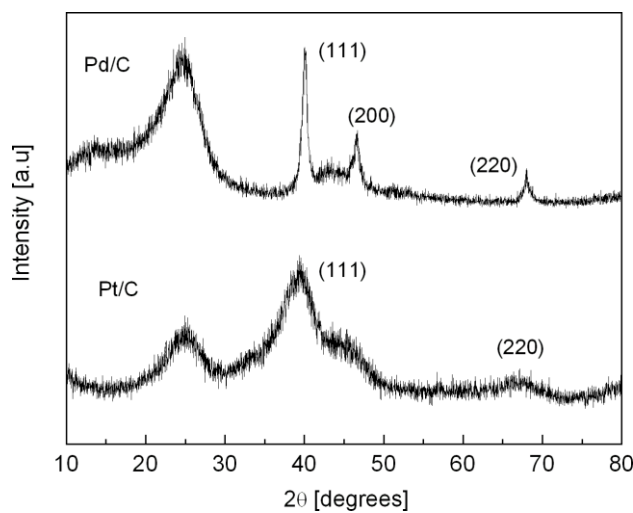


Figure 1. X-ray patterns of home-prepared Pd/C and commercial Pt/C.

Table I. Chemical composition and characteristics of supported Pd and Pt electrocatalysts.

Electrocatalyst	EDX (wt. %)	Particle size (nm)	
		XRD	TEM
Pd/C	13.5	10.1	9.7
Pt/C	14.1	2.2	2.4

3.2. Evaluation of ORR activity and tolerance to $C_2H_6O_2$

Figure 2 shows the linear scan voltammograms (LSVs) of the ORR without EG at Pd/C. The polarization curves show the increase in current densities at higher rotation rates. The LSVs show that the ORR on the

Pd/C electrocatalyst seems to be mostly under kinetic and mixed control in the potential region cycled, although an apparent plateau is reached at lower potentials.

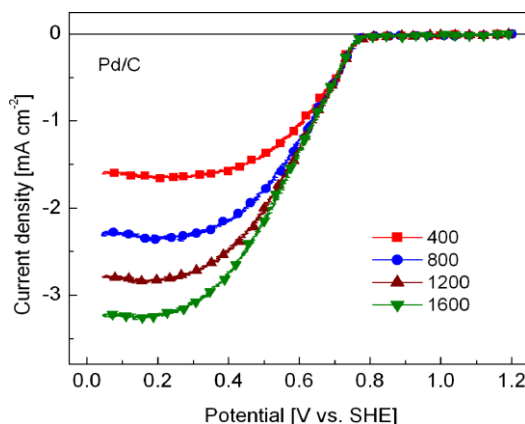


Figure 2. Polarization curves of the ORR at home-prepared Pd/C.

Electrolyte: 0.5M H_2SO_4 . Temperature: 25°C. Scan rate: 5 mV/s.

The ORR disc current densities (j) can be related to the kinetic (j_k) and diffusional (j_d) current densities by using the well-known equation:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1)$$

$1/j$ vs. $1/\omega^{1/2}$ plots at different potentials corresponding to the experimental values of Pd/C in Figure 2 are shown in Figure 3. As can be seen, the plots show linearity and parallelism, indicating first-order kinetics with respect to O_2 .²² Also depicted in Figure 3 are the fitting of theoretical 4 and 2 e^- transfer reactions, calculated with the relationship:

$$B = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_{O_2} \quad (2)$$

where 0.2 applies when ω is expressed in rpm, D is the diffusion coefficient of oxygen in sulfuric acid (1.4×10^{-5} cm²/s), c is the bulk concentration of oxygen (1.1×10^{-6} mol/cm³), ν is the kinematic viscosity of

the sulfuric acid (1.0×10^{-2} cm/s), F is the Faraday constant (96,500 C) and n is the number of electrons transferred.^{22, 23} Clearly in Figure 3, the slopes of the experimental data fit well with the $4 e^-$ theoretical slope, indicating that the ORR proceeds via an overall 4 electron transfer mechanism on the home-prepared Pd/C electrocatalyst.

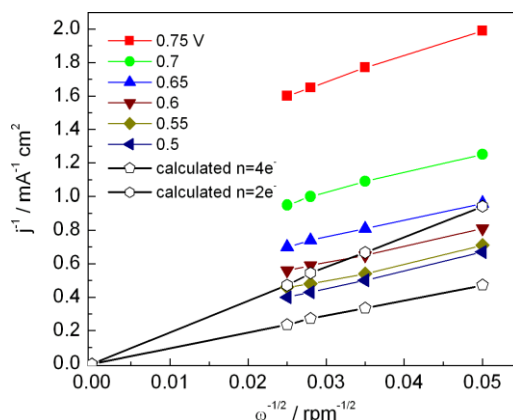


Figure 3. Levich-Koutecky plots corresponding to measured data of Pd/C (from Figure 2) and theoretical slopes for 4 and 2 e^- transfer reactions.

Figure 4 shows the LSVs of the ORR at Pt/C with $\omega=1600$ rpm without and with 0.125M EG. The detrimental effect of relatively small amounts of $C_2H_6O_2$ on the catalytic activity of Pt/C is important, with the curve in the presence of the organic molecule displaying a high peak current density due to the EG oxidation reaction at ca. 0.63 V vs. SHE. Moreover, the value of E_{onset} shifts nearly 0.65 V toward more negative potentials in the EG-containing solution related to its value without EG. Thus, the cathode overpotential at the Pt-alone material becomes appreciably higher in the presence of EG. Such low selectivity and poor electrochemical behavior of Pt/C in the fuel-containing solution is comparable to the loss in performance with ethanol² or methanol^{8, 24} shown by the same material and indicates the need for novel cathodes tolerant to EG in order to engineer high performance DEGFCs.

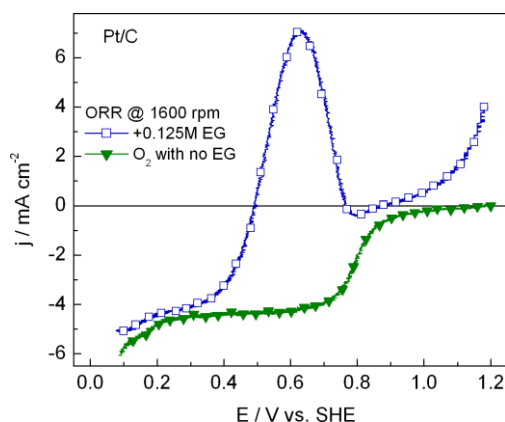


Figure 4. LSVs of the ORR in the absence and presence of 0.125M $C_2H_6O_2$ at Pt/C. Rotation rate: 1600 rpm. Electrolyte: 0.5M H_2SO_4 . Temperature: 25°C. Scan rate: 5 mV/s.

Figure 5 shows the LSVs of the ORR at Pd/C in acid solution containing increasing concentrations of EG (0.125, 0.25, 0.5 and 1M). The selectivity and full tolerance of the Pd electrocatalyst is demonstrated by a negligible shift in potential when EG is added to the electrolyte. For example, with 0.125M $C_2H_6O_2$ the potential shifts less than 10 mV at 0.2 mA/cm² related to the potential in EG-free solution, a very small value compared to a variation of nearly 530 mV at Pt/C at the same current density with the same amount of $C_2H_6O_2$ (Figure 4). Moreover, no peak current densities associated to the EG oxidation reaction emerged at Pd/C, indicating a low electrocatalytic activity of the cathode material for this anodic reaction.

This behavior suggests a zero or extremely low degree of adsorption of this organic fuel on the Pd catalytic sites. Similar results were reported elsewhere regarding the behavior of Pd and Pd-alloys in the presence of ethanol.²⁵ Such tolerance capacity gives important advantages to the family of Pd-based electrocatalysts as cathodes for DOFCs applications, i.e., highly tolerant Pd-cathodes may reduce the cathode overpotentials due to the crossover of liquid fuels and/or reaction intermediates through the polymer electrolyte, increasing the long term stability and allowing the fuel cell to deliver higher power densities.

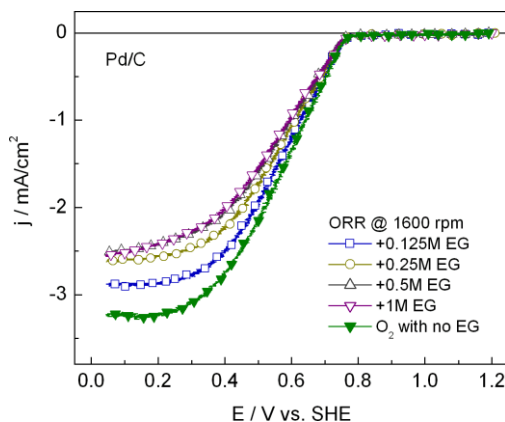


Figure 5. LSVs of the ORR in the presence of increasing concentrations of $C_2H_6O_2$ at Pd/C. Rotation rate: 1600 rpm. Electrolyte: 0.5M H_2SO_4 . Temperature: 25°C. Scan rate: 5 mV/s. The polarization curve without EG is also shown.

3.3 DEGFC performance

Figure 6 shows a comparison of the *current density vs. cell voltage* performance obtained from a DEGFC equipped with Pd/C or Pt/C cathodes operating at 80 °C. In both cases, PtSn/C anodes were used. All electrodes had a catalyst loading of 1 mg/cm² and were prepared as described in the experimental section. The fuel cell open circuit voltage with the Pd/C cathode is ca. 0.55 V, which is nearly 90 mV lower than that obtained with the Pt/C cathode. Also, at any given cell voltage, higher current densities are reached by the cell based on Pt/C. The lower performance of the Pd-alone cathode compared to the Pt electrocatalyst can in part be attributed to the large average particle size shown for this material in Table I. Long term experiments will be performed in order to evaluate the effect of EG crossover on the Pt/C and Pd/C cathodes. According to the behaviors seen in Figures 4 and 5, it is expected that the performance of Pt/C will decrease as the crossing of EG and/or intermediates increases. On the other hand, no negative effect of the crossover it is anticipated in the case of Pd/C.

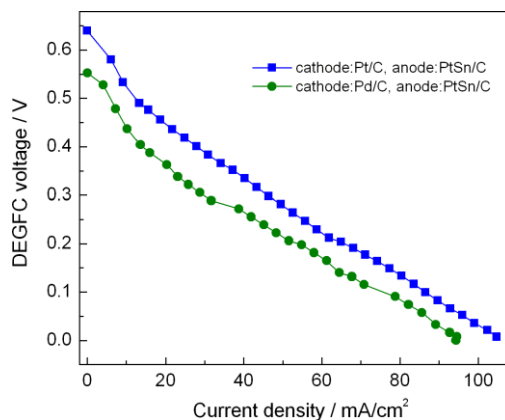
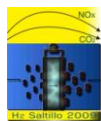


Figure 6. Polarization curves of the DEGFC equipped with Pd/C or Pt/C cathodes at 80 °C. Anodes: PtSn/C. Catalyst loading: 1 mg/cm². Membrane: Nafion® 117. EG concentration and flow rate: 1M and 2 mL/min. Oxygen flow rate: 0.5 L/min without backpressure.

4.- Conclusions

In this work we explored the use of Pd-based electrocatalysts as ethylene glycol-tolerant cathodes in half cell and complete fuel cell. The average particle size of Pd/C synthesized by the formic acid method determined by XRD and TEM analyses was considerably larger than that of commercial Pt/C. Stronger reducing agents such as sodium borohydride are currently being tested in our labs in order to control this parameter and obtain Pd powders within 2-5 nm particle size range. The Pd/C electrocatalysts showed a full tolerance to the organic molecule in acid medium, demonstrated by the fact that the onset potential of the ORR shifted insignificantly in the presence of EG, related to the value in the absence of the molecule. Moreover, no peak current density due to the catalytic oxidation of C₂H₆O₂ appeared at Pd/C during the scan, a behavior attributed to an extremely slow rate of adsorption of the molecule at the available Pd catalytic sites. The absence of oxidation peaks remained even at higher EG concentrations (i.e., 1M). In DEGFC tests, the cell based on a Pd/C cathode showed lower performance than the cell with Pt/C cathode. This difference can in part be attributed to the large particle size of Pd/C. However, important power densities were delivered when Pd/C was used. The electrochemical behavior of Pd-based electrocatalysts in the presence of ethylene glycol and ethanol in previous works suggests a multi-fuel capability of this family of materials, i.e., they can have high performances as cathodes in direct fuel cells fueled with a variety of liquid substances without being affected by the crossover effect.

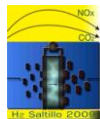


5.- Acknowledgements

The authors wish to thank the National Council for Science and Technology (Conacyt-México) for financial support through Grant No. 52024.

6.- References

- ¹ A.S. Aricò, S. Srinivasan and V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) 133.
- ² F.J. Rodríguez Varela and O. Savadogo, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B618.
- ³ F.J. Rodríguez Varela and O. Savadogo, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 4 (2009) 17.
- ⁴ W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Pouliaitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 131 (2004) 217.
- ⁵ O. Savadogo and F.J. Rodríguez Varela, *ECS Trans.* 1 (2006) 331.
- ⁶ T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati and E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 164 (2007) 111.
- ⁷ E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. Garcia, E.A. Ticianelli, E. Pastor, and E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 355.
- ⁸ H. Yang, C. Coutanceau, J.M. Léger, N. Alonso-Vante and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 305.
- ⁹ J. Ling, G. Longtin and O. Savadogo, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 4 (2009) 25.
- ¹⁰ R.B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita and W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 49 (2003) 85.
- ¹¹ V. Selvaraj, M. Vinoba and M. Alagar, *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 537.
- ¹² V. Livshits, A. Philosoph and E. Peled, *J. Power Sources* 178 (2008) 687.
- ¹³ V. Livshits and E. Peled, *J. Power Sources* 161 (2006) 1187.
- ¹⁴ S. Suarez, S.H. Chung, S. Greenbaum, S. Bajue, E. Peled and T. Duvdevani, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2187.
- ¹⁵ E. Peled, V. Livshits and T. Duvdevani, *J. Power Sources* 106 (2002) 245.
- ¹⁶ E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon and A. Melman, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A38.
- ¹⁷ D. Morales-Acosta, L.G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, S. Fraire Luna and F.J. Rodríguez Varela, *Electrochem. Commun.* (2009), doi:10.1016/j.elecom.2009.05.019
- ¹⁸ F.J. Rodríguez Varela, S. Fraire Luna and R. Dabek Klapco, *J. New Mat. Electrochem. Systems* (2009), In press.
- ¹⁹ J.R.C. Salgado, E. Antolini and E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 141 (2005) 13.
- ²⁰ F.J. Rodríguez Varela and O. Savadogo, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 9 (2006) 127.
- ²¹ F.J. Rodríguez Varela and O. Savadogo, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1755.
- ²² G. Ramos-Sanchez, H. Yee-Madeira and O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3596.
- ²³ K. Suárez-Alcántara and O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4981.
- ²⁴ V. Baglio, A. Di Blasi, C. D'Urso, V. Antonucci, A.S. Aricò, R. Ornelas, D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L.A. Godinez, L.G. Arriaga and L. Alvarez-Contreras, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B829.
- ²⁵ O. Savadogo and F.J. Rodríguez Varela, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 11 (2008) 69.



DESEMPEÑO DE PdNi Y PdNiSe COMO CÁTODOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

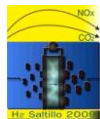
A. Santana, G. Ramos-Sánchez, G. Vázquez, O. Solorza-Feria.

Depto. Química, centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN,
A.Postal 14-174, 07360 México D.F., México.

gramos@cinvestav.mx

RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales capaces de catalizar la Reacción de Oxígeno (RRO) en celdas de combustible de baja temperatura, sigue siendo uno de los temas clave para el desarrollo de una Economía del Hidrógeno. Estudios electroquímicos y de caracterización física han demostrado que los catalizadores PdNi y PdNiSe, tienen las propiedades adecuadas para poder ser utilizados como cátodos en celdas de combustible; sin embargo el desempeño de los materiales en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM), no solo depende de las propiedades del catalizador, sino también de la preparación adecuada del Ensamble Membrana Electrocatalizador (EME). En este trabajo se presentan los resultados de la búsqueda de las condiciones óptimas de preparación de EME's con cátodos de PdNi y PdNiSe, las variables de manejo para la preparación de ensambles son muchas, sin embargo, nuestra búsqueda se centra en dos variables: Relación catalizador/ Carbón Vúlcán[®] (CV) y la cantidad de catalizador. Se prepararon ensambles de 5 cm² de área activa con cátodos de PdNi y PdNiSe y ánodo de tela Carbón con Pt Etek[®], estos ensambles se probaron en un modulo de pruebas Electrochem a diferentes condiciones de Presión y temperatura de gases. El método de optimización se llevo a cabo de acuerdo a un método simplex con las variables antes mencionadas y como variable de respuesta la densidad de potencia por unidad de masa y área de catalizador.



1.-Introducción

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que convierte energía química en electricidad. Al convertir el combustible en potencia es dos o tres veces más eficiente que una máquina de combustión interna. Produce electricidad, agua y calor, utilizando como combustibles hidrógeno y el oxígeno en el aire. Al no tener otro tipo de emisiones hace de la celda de combustible un buen sustituto de tecnologías existentes y es favorable para disminuir el deterioro del medio ambiente.¹

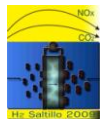
Las celdas de combustible son clasificadas básicamente por el tipo de electrolito que utiliza y el rango de temperatura en el que opera. Las celdas de baja temperatura generalmente requieren de un catalizador e intercambiadores para eliminar el calor. Las celdas que utilizan como electrolito un polímero operan entre 20 y 100°C. De tal forma que el utilizar una celda de combustible tipo PEM tiene como ventajas trabajar a bajas temperaturas, alta densidad de potencia y alta eficiencia.²

En una celda base de membranas de polímeros electrolíticos se llevan a cabo dos semi-reacciones (oxidación y reducción). La operación de celdas a base de membranas de polímeros electrolíticos se limita principalmente por el paso lento de la media reacción de reducción de O_2 (reacción catódica) que es más lento que la media-reacción de oxidación de H_2 . De esta forma los catalizadores se utilizan en ánodo y cátodo para aumentar la velocidad de cada media reacción. Pt parece ser el único catalizador capaz de generar altas velocidades de reacción a temperaturas relativamente bajas (80°C), la escasa abundancia de platino y los altos costos hacen de esta opción un camino poco viable generando la necesidad de estudiar nuevos materiales.³

Estudios realizados de PdNi y PdNiSe, han demostrado que estos materiales resultan ser una opción favorable para su utilización como catalizadores en celdas de combustible^{4,5}

Para un adecuado funcionamiento de las celdas de combustible se ha demostrado que un buen electrodo debe tener los siguientes requerimientos:⁶

- Tener una delgada capa de electrolito sobre el electrodo que permita el acceso de los reactivos evitando el ahogamiento o secado.
- Alta área superficial para la reacción.
- Un electrolito invariable
- Un análisis de celda de combustible mediante curvas I/V.



La forma más recomendada de depositar el catalizador sobre la membrana para obtener un buen electrodo es mediante la preparación de una tinta catalítica con la cual se realiza un pintado por aspersión sobre la membrana. La preparación de esta tinta es un paso determinante para obtener resultados satisfactorios y cumplir con los requerimientos antes mencionados. Primeramente se utilizan como agentes dispersantes monómero de nafi[®] líquido y alcohol, el primero en su forma comercial al 5% permite tener una fina capa de electrolito sobre el catalizador que hace su función de electrodo, otro aspecto importante en la preparación de la tinta catalítica es el agregar carbón vulcan XC-72 para favorecer una buena conductividad eléctrica, térmica, aumentar la superficie de reacción y la difusión de gases al electrodo.

De tal forma que las cantidades utilizadas de carbón vulcan XC-72, catalizador, y nafi[®] empleados durante la preparación de la tinta son factores determinantes en el desempeño de la celda de combustible; de aquí el interés en encontrar las relaciones óptimas empleadas.

El método simplex o de Nelder y Meat es un método empleado para optimizar una función objetivo de programación lineal la cual representa una situación que es afectado por dos ó más variables; este método es utilizado en su forma gráfica o algebraica. Una de sus principales ventajas es su sencillez y que requiere de pocos experimentos para moverse en dirección del óptimo.

En sistemas químicos y de ingeniería es usado ampliamente, en algunos casos generalmente no es necesario conocer una expresión lineal del sistema en función de las variables que lo afectan, pues solo interesa evaluar la respuesta del sistema ante ciertas condiciones impuestas.

Para iniciar el método se eligen tres puntos en un plano cartesiano, cada una de las coordenadas representa un factor que afecta la variable a monitorear. Los tres puntos deben formar un simplex (un triángulo equilátero) en el plano, se evalúa la respuesta del sistema a cada una de las condiciones representadas por el simplex en el plano.

La condición impuesta que proporcione la respuesta no deseada es descartada y se genera una nueva condición (punto en el plano) en el lado opuesto respecto al conjunto de los demás puntos.

De esta forma el simplex conduce a las condiciones óptimas que proporcionan la mejor respuesta esperada en el sistema.⁷ La figura 1 representa un proceso de optimización mediante el método simplex.

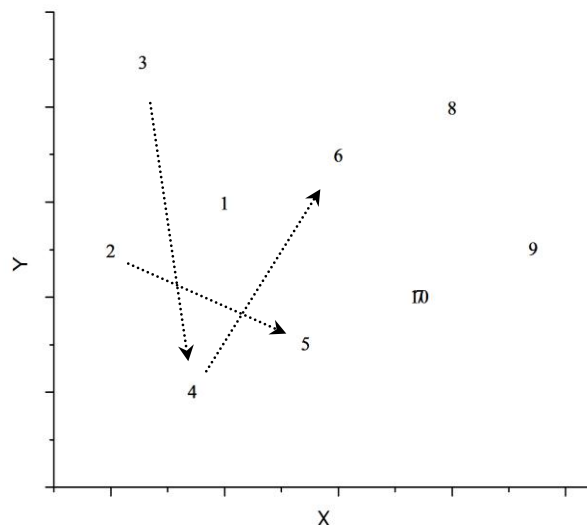


Figura 1. Proceso de optimización mediante el método simplex.

En este caso los puntos 1, 2 y 3 representan un simplex en el plano y al ser evaluados el punto con una respuesta no deseada es el 3, como consecuencia se obtiene el nuevo punto 4, el cual es opuesto a 3, en este momento se está formando un nuevo simplex por los puntos 1, 2 y 4, este procedimiento se continua hasta llegar al óptimo que es representado por el punto 10 y cuya respuesta en el sistema es mejor que el de los puntos que lo rodean (5, 6 ,8 y 9).

2.-Condiciones experimentales.

El Ensamble Membrana Electrodo (MEA por sus siglas en inglés) se preparó de la siguiente manera.

La membrana de intercambio protónico utilizada fue Nafión® 115.

Cátodo:

Todas las tintas se depositaron sobre la membrana mediante un pintado por aspersión cubriendo un área de 5cm².

En la preparación de tintas catalíticas se emplearon los siguientes agentes dispersantes: 12-14µL de Nafión líquido y 240µL de Alcohol 2-Propanol.

Las variables X y Y a manipular durante la preparación de tintas en el método de optimización simplex son:

$$X = \frac{\text{mg Catalizador}}{\text{cm}^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$Y = \frac{\text{mg de Catalizador}}{\text{mg de Catalizador} + \text{mg de Carbón Vulcan}} \dots\dots\dots (2)$$

Las tintas catalíticas preparadas durante el proceso de optimización tienen las siguientes características.

Tabla 1. Condiciones a las cuales se prepararon tintas catalíticas de acuerdo a coordenadas X y Y predichas por el método Simplex para el catalizador PdNi.

Tinta	X	Y	mg Cat	mgCV	m total/ mg	Nafión[μL]	OH [μL]
A	0.6000	0.5000	3.0000	3.0000	6.0000	14	240
B	0.4000	0.4500	2.0000	2.4444	4.4444	12	240
C	0.4567	0.6482	2.2835	1.2393	3.5228	12	240
D	0.5433	0.3018	2.7165	6.2847	9.0012	14	240
E	0.9433	0.4018	4.7165	7.0221	11.7386	14	240
F	1.0000	0.6000	5.0000	3.3333	8.3333	14	240
G	1.1433	0.4518	5.7165	6.9364	12.6529	14	240
H	1.2000	0.6500	6.0000	3.2308	9.2308	14	240
I	1.3433	0.5018	6.7165	6.6685	13.3850	14	240

La representación gráfica de las coordenadas X y Y para cada una de las tintas se muestra en la siguiente figura.

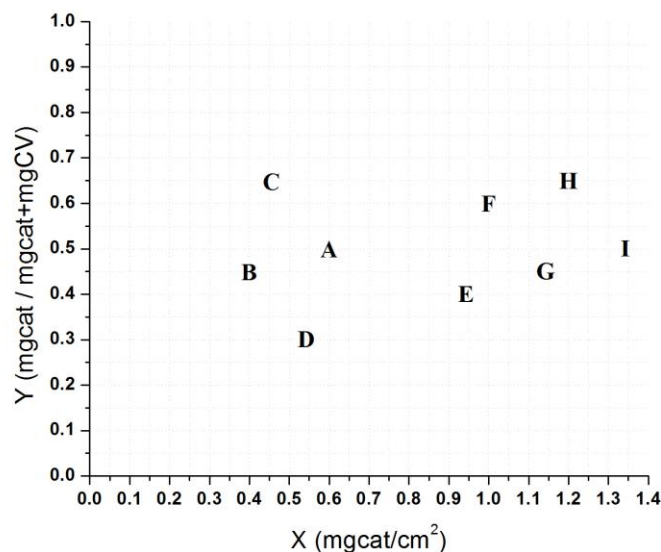


Figura 2. Simplex para la optimización de carga de PdNi.

Cabe aclarar que los puntos utilizados para comenzar el proceso son A, B y C; debido a la respuesta poco satisfactoria se probaron los puntos E, F y G para encontrar de una forma más rápida el óptimo.

Para lograr un mejor contacto y difusión de gas oxígeno en el cátodo se empleó carbón soportado en tela de carbón: A-6 Solid polymer electrolyte electrode (ELAT) la cual tiene un grosor de 0.35mm y 116g/m². Para cubrir los 5cm² de membrana en los cuales fue depositada la tinta catalítica (Cátodo).

Ánodo: Se empleó tela de Carbón con Pt Etek[®] cubriendo un área de 5cm² sobre la membrana.

Se realizó un planchado con una prensa SPECAC a una temperatura de 120°C y media tonelada de presión durante un 1 minuto para cada uno de los ensambles (MEA's), de esta forma se aseguró una buena adherencia y contacto de las telas sobre la membrana.

Los ensambles así preparados se montaron en una celda para ser caracterizados en un modulo de pruebas Electrochem, el cual permite obtener datos de potencial (V), así como sus respectiva corriente (I) al variar el potencial. A partir de estos datos es posible la elaboración de gráficos I/V y I/W para su análisis. En todas los experimentos se utilizó un flujo de 400cm³/min. de gas oxígeno e hidrógeno en el cátodo y ánodo respectivamente, las condiciones de presión y temperatura a la cual se realizaron las pruebas se muestran en la tabla II.

Tabla II. *Presión y Temperatura a la cual se llevaron a cabo las pruebas de MEA's*

Presión	Temperatura
---	25°C
30 psi	25°C
30psi	50°C
30psi	80°C

3.- Resultados y Discusión.

El desempeño del primer simplex formado por los puntos A, B y C se muestra a continuación:

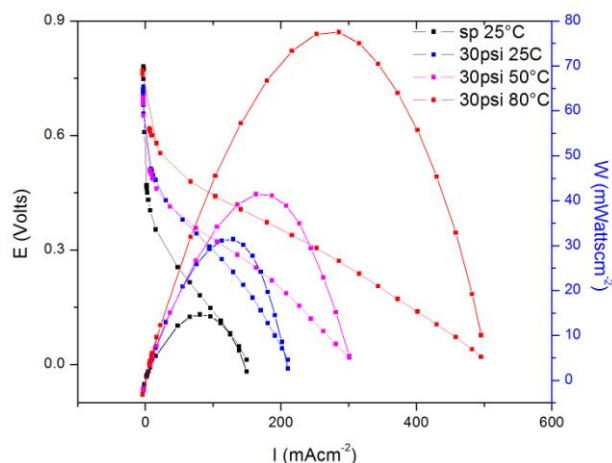


Figura 3. Desempeño de ensamble A.

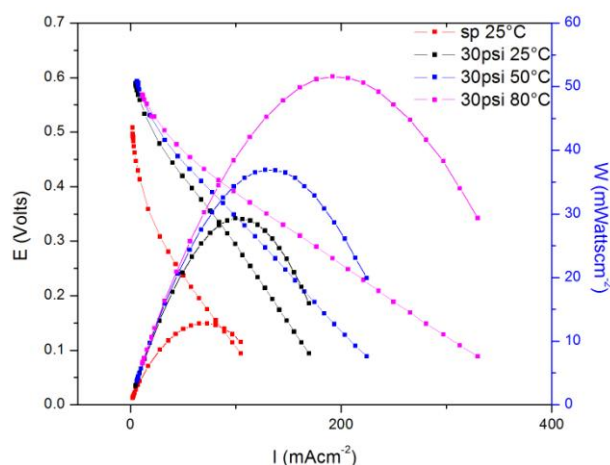


Figura 4. Desempeño de ensamble B.

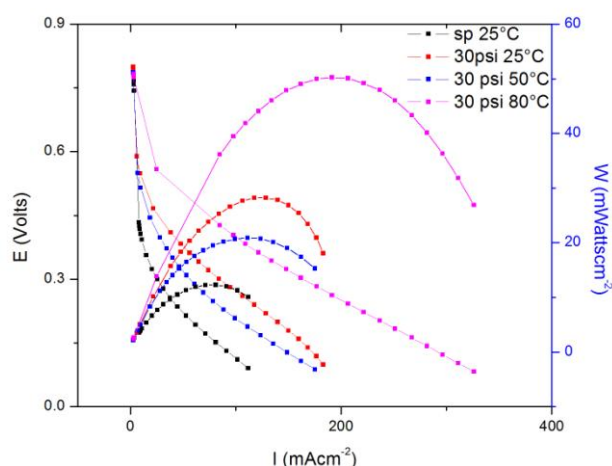


Figura 5. Desempeño de ensamble C.

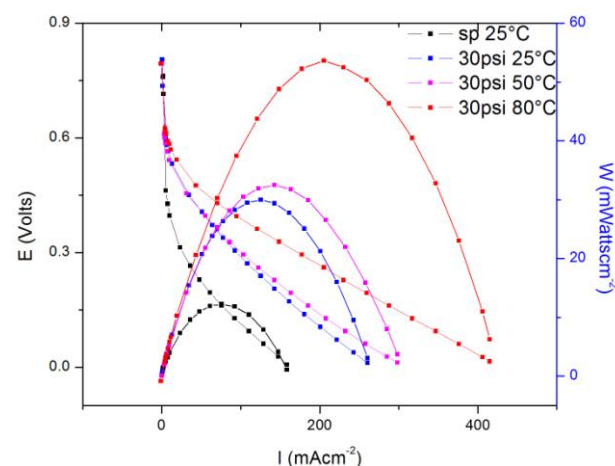


Figura 6. Desempeño de ensamble D.

Los mejores resultados se obtienen a las condiciones de operación de 80°C y 30psi en todos los casos, sin embargo, de la figura 3, 4 y 5 es posible observar que la mayor potencia por unidad de área obtenida (W) corresponde al ensamble A (77.53 mWcm^{-2}) y el que tiene el menor desempeño es el ensamble C (19.88 mWcm^{-2}), de tal forma que el punto que no se considera es C y se propone el punto D el cual se compara contra A y B. De la figura 6 se observa que la máxima potencia obtenida para D es 53.62 mWcm^{-2} , al

comparar contra A y B tendríamos que descartar B y obtener un nuevo punto que se encuentra más a la derecha sobre la coordenada X del simplex, como los resultados obtenidos hasta el momento no son muy satisfactorios nos desplazamos aun más sobre la coordenada X y se prueban tres nuevos puntos en el simplex E, F y G; esto con la finalidad de encontrar o aproximarse de una forma más rápida al óptimo.

De igual forma al evaluar los puntos E, F y G se obtuvo el punto H y posteriormente el punto I.

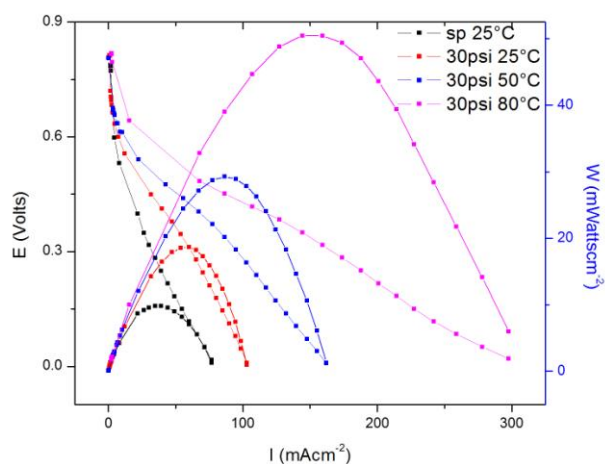


Figura 7. Desempeño de ensamble E.

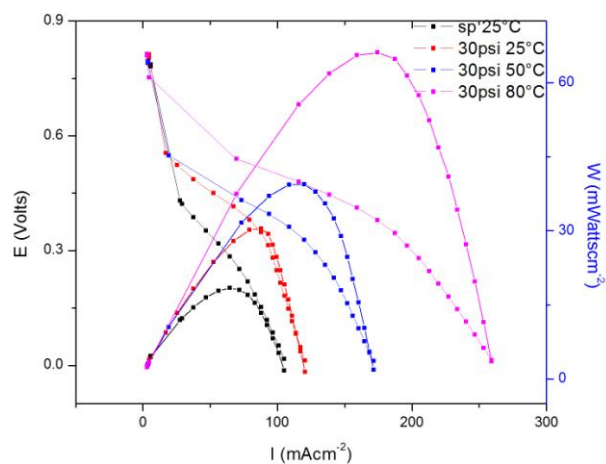


Figura 8. Desempeño de ensamble F.

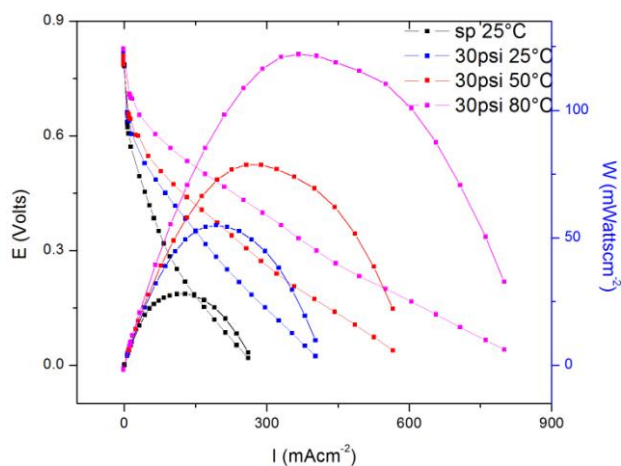


Figura 9. Desempeño de ensamble G.

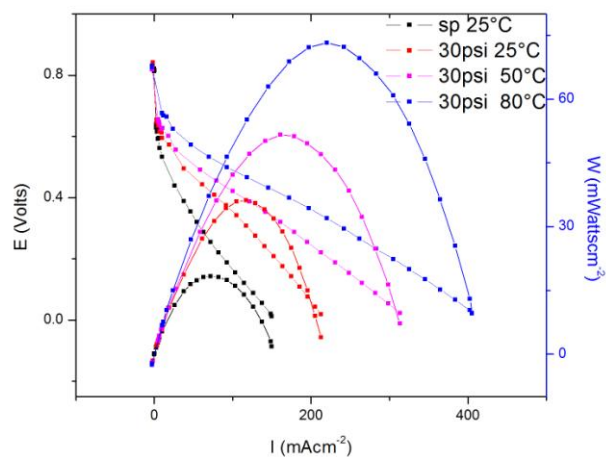


Figura 10. Desempeño de ensamble H.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3 y figura 12.

Ensamble	m total	% Cat.	$W_{max}[mW/cm^2]$
A	6.00	50.0	77.5
B	4.44	45.0	51.3
C	3.52	64.8	19.8
D	9.00	30.1	53.6
E	11.73	40.1	50.4
F	8.33	60.0	66.1
G	12.69	45.1	122.0
H	9.23	65.0	73.2
I	13.38	50.1	76.4

Tabla 3. Desempeño de ensambles a $80^{\circ}C$ y 30psi

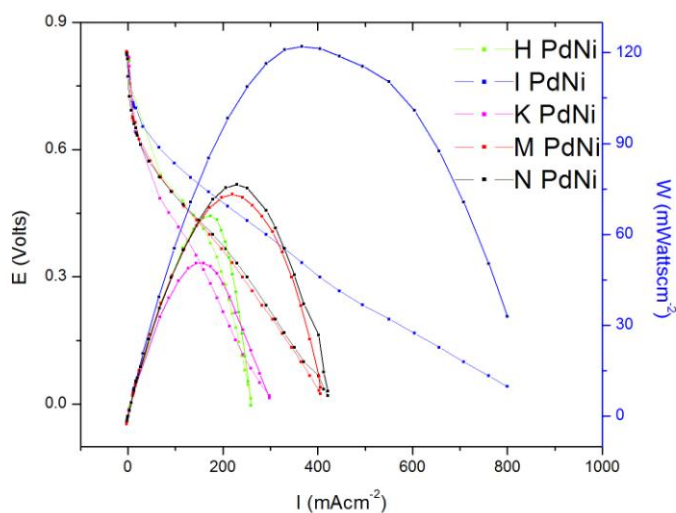
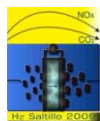


Figura 11. Desempeño de ensambles a 30psi y $80^{\circ}C$.



El desempeño de un ensamble mejora al aumentar la temperatura y presión, esto debido a que aumenta la velocidad de reacción, de tal forma que para todos los casos su mejor desempeño es a 80°C y 30psi.

Por otra parte en los MEA's se logra obtener una máxima densidad de corriente a bajos potenciales; si se trabaja la celda en tal rango la potencia es nula y no habría beneficio alguno. Las potencias máximas en todos los casos se encuentran en un intervalo de 0.25 a 0.35 volts en la celda. El mejor ensamble corresponde al G, mostrado en la figura 11 y tabla 3, proporciona la mayor potencia por unidad de área (122mWattscm⁻²); en este ensamble se utilizaron 12.6mg al 45.17% de catalizador PdNi. Los puntos adyacentes al G muestran desempeños inferiores.

4.- Conclusiones

Se encontró que 12.6mg al 45.17% de catalizador PdNi es la carga optima para preparar tinta catalítica catódica para mejorar el desempeño de una celda de combustible tipo PEM y por lo tanto la reacción de reducción de oxígeno. A estas condiciones se alcanza un máximo en el potencial de 0.828; la máxima potencia obtenida es de 122mWattscm⁻² a un potencial de 0.333V.

5.-Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de Cinvestav para la realización de este trabajo. El Apoyo por parte de ICyTDF y SMH por la asistencia al congreso. Este trabajo se llevo a cabo por medio del proyecto ICyTDF-OSF.

6.- Referencias

- ¹ A. Guzmán Guzmán (2008),. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Oaxaca. p. 7
- ² M. M. Mench , Fuel Cell Engines,, Ed. John wiley & Sons, USA 2008, pp 9-11.
- ³ S. Thomas, M. Zalbowitz. Departamento de Energía de los Estados Unidos Americanos. (2000) p. 2-30
- ⁴ G. Ramos-Sánchez, O. Solorza-Feria. Int. J. Hydrogen Energy, in rev. (2008)
- ⁵ G. Ramos-Sánchez, H. Yee, O. Solorza-Feria. Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 3596.
- ⁶ Wolf Vieltish, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm (2003), Volume 3: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, England , John wiley & Sons, Primera edición, Capítulo: 43
- ⁷ Juan R. gonzáles Velasco, José A. Gonzalez Marcos, Ma. Pilar Gonzales, José I. Gutierrez Ortiz, Cinética Química Aplicada, Editorial Síntesis, España (1999), pp. 193.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CATALIZADORES CÁTODICOS BASE PALADIO RESISTENTES A LA PRESENCIA DE METANOL

José J. Salvador¹, Virginia H. Collins², Omar Solorza Feria.¹

¹Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. IPN 2508, San Pedro Zacatenco. A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

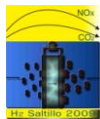
²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, C. P.31109 Chihuahua, Chih., México

Tel: 5557473800 ext. 4473, e-mail: jsalvador@cinvestav.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de electrocatalizadores de base Paladio (PdSn y PdPtSn) preparados mediante el método de reducción de sales, para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Los compuestos obtenidos se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X de polvos. Los electrocatalizadores obtenidos presentaron un tamaño de partícula menores a 10 nm. La evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores se llevo a cabo mediante voltametría Cíclica y electrodo de disco rotatorio, estos experimentos fueron realizados en una solución de H₂SO₄ 0.5 M con diferentes concentraciones de metanol. La presencia de metanol mejoro la actividad catalítica de PdSn, pero no mostro ningún efecto sobre la aleación PdPtSn. El desempeño de la monocelda de DMFC usando como cátodo PdPtSn, mostro una potencia de 10 mW cm⁻² a 50 °C.

Palabras clave: Nanoparticulas, Electrocatalizadores, metanol, Paladio.



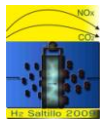
1.- Introducción

Los problemas ambientales a los que se enfrentan la sociedad del siglo XXI, ha generado una gran preocupación por encontrar fuentes nuevas para generar energía limpia. Una de estas posibles alternativas es la conversión directa de la energía química almacenada en los combustibles en energía eléctrica, mediante dispositivos conocidos como pilas de combustible. Existen varios tipos de pilas de combustible, entre las cuales, la de membrana polimérica presenta mayores ventajas (baja temperatura de operación, alta eficiencia y densidad de potencia), lo que las hace adecuadas para aplicaciones móviles¹.

El uso del metanol como combustible en este tipo de dispositivos ha atraído considerablemente la atención, principalmente por su facilidad de almacenamiento. Sin embargo, la alta permeabilidad del metanol del ánodo al cátodo es uno de problemas principales para el desarrollo de DMFC, que ha impedido alcanzar su comercialización debido al hecho que los catalizadores catódicos comúnmente usados son sensibles al envenenamiento del CO que se genera por la oxidación de metanol en el lado catódico. Por lo tanto, esto no sólo baja eficacia de la pila de combustible, sino también disminuye la vida útil del cátodo. Para evitar el problema del cruce de metanol, se están realizando esfuerzos para desarrollar nuevas membranas menos permeables al metanol, otra ruta eficaz puede ser la utilización de catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno que presenten alta actividad y alta tolerancia del metanol. Así, grandes esfuerzos se han hecho hacia el desarrollo de materiales electrocatalíticos alternativos con alta actividad para la reducción del oxígeno y alta tolerancia del metanol.

El Paladio metálico ha sido reportado con actividad catalítica para la RRO en medio ácido que procede preferentemente por la vía de los 4 electrones^{2, 3, 4, 5}. Sin embargo, la reacción procede con alto sobrepotencial y alta energía aparente de activación. Algunos trabajos reportados muestran que la adición de estaño a Pt y Pd mejora la estabilidad de las aleaciones, al formar interacciones M-Sn que son más fuertes que las interacciones M-O, lo cual le confiere mayor estabilidad al material formado; para el caso del Pt se ha reportado que la adición de estaño mejora su actividad catalítica^{6, 7}. Algunos trabajos indican que la adición de pequeñas cantidades de Pt en la matriz que actúa como soporte, conserva las propiedades catalíticas del Pt.

En este trabajo se presenta la síntesis de los materiales basados en paladio resistentes al metanol mediante el método de reducción de sales y su posterior caracterización física usando difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia electrónica de dispersión. La



evaluación electroquímica fue realizada usando voltametría cíclica (VC) y electrodo de disco rotatorio (EDR).

2.- Condiciones experimentales

2.1.- Preparación del electrocatalizadores

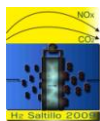
Los materiales nanoparticulados fueron sintetizados mediante el método de reducción de PdCl_2 (0.86 mM) y SnCl_2 (0.086 mM) para el caso de PdSn y de PdCl_2 (0.77 mM), H_2PtCl_4 (0.086 mM) y SnCl_2 (0.86 mM) para el catalizador PdPtSn , solvatados en 100 mL de THF seco, como ha sido reportado en la literatura^{8, 9}. Las soluciones fueron agitadas vigorosamente hasta solvatación de las sales, posteriormente en ambos casos se adicionaron 0.06 mM de NaBH_4 como agente reductor. Los productos de reacción fueron lavados y filtrados para eliminar el cloruro de sodio formado. Los productos filtrados fueron secados, obteniéndose un rendimiento del 99%. El catalizador obtenido fue reducido en atmosfera de hidrógeno (4 bar) a 573 K por un tiempo de 3 horas; después del cual se dejó enfriar y se obtuvo un rendimiento global de 90% y 91% respectivamente.

2.2.- Caracterización física.

La difracción de rayos x de polvos fue empleada para determinar las fases presentes en el material sintetizado. Para la realización de las mediciones se empleo un difractómetro D500 (Siemens) con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.789007$ nm), en un intervalo de medición de 30° a 90° en 2θ con un ancho de paso de 0.02° . El tamaño de partícula fue determinada usando un microscopio electrónico de transmisión Phillips CM200, operado a 200 keV equipado con espectroscopia electrónica de dispersión. Para el estudio de la morfología fue usado un SEM Leica-Cambridge Stereoscan 440 a 20 KEV.

2.3.- Caracterización Electroquímica.

El desempeño de la reacción de reducción de oxígeno fue evaluada en H_2SO_4 0.5 M con diferentes concentraciones de metanol. El electrodo de trabajo y el contraelectrodo de platino fueron mantenidos en el mismo compartimiento. El electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5$ M H_2SO_4 fue colocado fuera de la celda electroquímica, para mantener la temperatura constante, y conectado a la celda por un capilar de Lugging. Los experimentos electroquímicos fueron realizados en un Potenciostato-Voltalab. Los experimentos de Voltamperometría cíclica y de Electrodo de Disco Rotatorio fueron llevados a cabo en una película de catalizador depositado sobre en electrodo de carbón vítreo (0.196 cm^2) montado en un rotor RDE intercambiable (Pine Instruments). El electrodo de trabajo fue elaborado de acuerdo al método reportado



previamente^{10, 11}. Para PdSn la película depositada sobre el electrodo fue preparada por la adición de 3 μL de una suspensión resultante de la mezcla de 75 μL de 2-propanol y 7 μL de Nafion[®] (5 wt. %, Du Pont 1000EW) y 3 mg de PdSn (50 wt. %/C). La cantidad estimada de catalizador es de 0.6 mg cm^{-2} . Para el caso del catalizador PdPtSn la película depositada sobre el electrodo fue preparada por la adición de 5 μL de una suspensión resultante de la mezcla de 45 μL de 2-propanol y 5 μL de Nafion[®] (5 wt. %, Du Pont 1000EW) y 1 mg de PdPtSn (50 wt. %/C). La cantidad estimada de catalizador es de 0.5 mg cm^{-2} .

3.- Resultados y Conclusiones

3.1.- Caracterización física.

La difracción de rayos X de los electrocatalizadores de PdSn y PdPtSn se muestra en la Figura 1. El difractograma obtenido para PdSn mostro una gran cantidad de picos de difracción, por lo que no fue posible la asignación de la fase cristalina en la que se encuentra el material. La formación de dichos picos está asociada a la formación de interacciones más fuertes entre los átomos de Pd y Sn, lo cual ocasiona el aumento en la estabilidad de este catalizador con respecto al de Pd puro reportado en la literatura³. El ancho de los picos de difracción nos sugiere que el material presenta una alta cristalinidad, que al ser calculada en el software MDI jade 5.0 fue de 90 %. De igual forma se calculo el tamaño de partícula usando el software Topas Academic, el tamaño obtenido para el catalizador sintetizado fue de 8.6 nm con una Rpw de 10.3. El difractograma obtenido para PdPtSn mostro una menor variedad de picos que los que se obtuvieron para PdSn, la posición en la que se encuentran estos picos corresponde en su mayoría a las de Pd (fcc), sin embargo las fases cristalinas en 52°, 58° y 80° de 2 θ no corresponden a ninguno de los 3 metales que conforman el material, la formación de dichos picos está asociada a la formación de interacciones fuertes entre los átomos de Pd, Pt y Sn, lo cual ocasiona el aumento en la estabilidad de este catalizador con respecto al de Pd puro, según lo reportado en la literatura [4]. No fue posible la asignación de la fase cristalina en la que se encuentra el material. El ancho de los picos de difracción nos sugiere que el material presenta una baja cristalinidad, que al ser calculada en el software MDI jade 5.0 fue de 30 %. De igual forma se calculo el tamaño de partícula usando el software Topas Academic, siendo el tamaño obtenido para el catalizador sintetizado de 6.3 nm con una Rpw de 14.

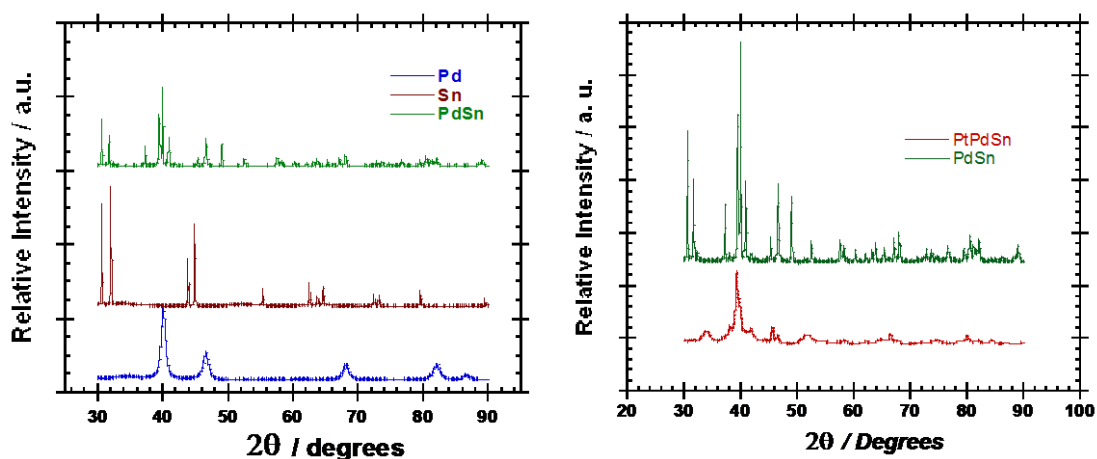


Figura 1. Patrón de DRX de las nanopartículas de Pd, Sn, PdSn y PdPtSn

La figura 2 muestra las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de PdSn y PdPtSn, en la que se puede apreciar aglomerados de partículas o grumos esféricos de aproximadamente 100 nm en ambos casos. Un acercamiento a 40 nm utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) se muestra en la figura 3; se puede observar la presencia de partículas aproximadamente 10 nm, lo que nos sugiere que estas partículas forman parte de conglomerado esféricos de 100 nm observados en SEM y concuerdan con los tamaños de partículas calculados con los datos de difracción de rayos X.

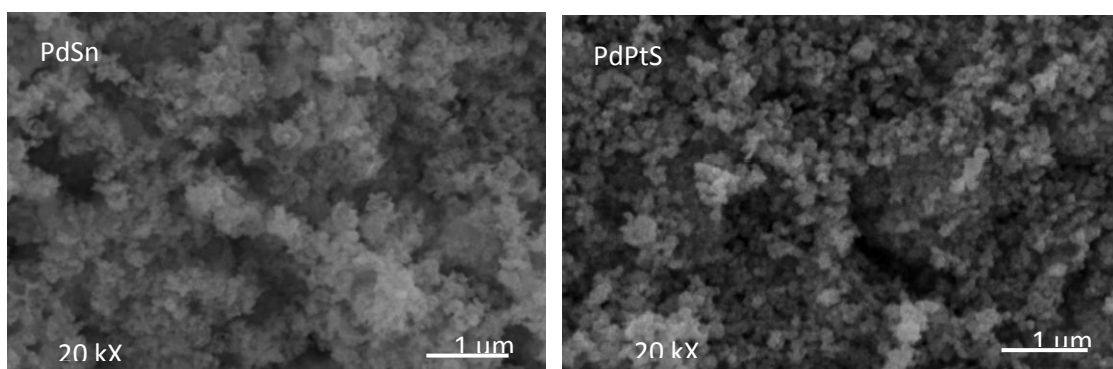


Figura 2. Micrografía electrónica de barrido de PdSn y PdPtSn.

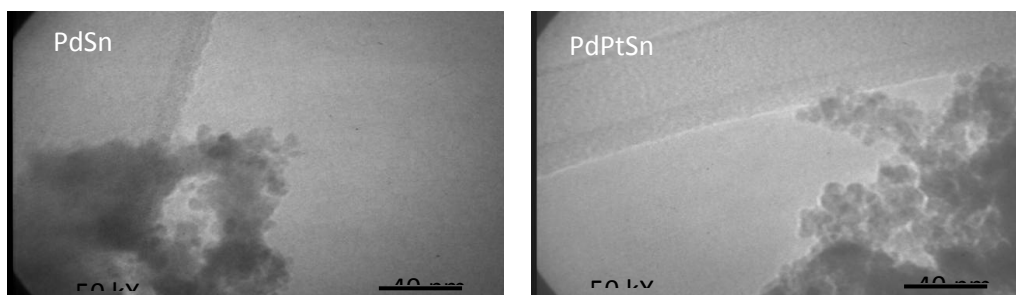


Figura 3. Micrografía electrónica de transmisión de PdSn y PdPtSn

La composición promedio determinada por espectroscopia de dispersión electrónica mostro una composición atómica de 52% de Pd y 48% de estaño. Para el caso del PdPtSn la composición determinada fue de aproximadamente 5% de Pt, 45% de Pd y 50% de estaño, con concordancia con lo estimado en la síntesis.

3.2.- Caracterización electroquímica

La voltamperometría cíclica de PdSn y PdPtSn se llevo a cabo a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en una solución de H_2SO_4 0.5 M previamente desoxigenada con nitrógeno. En este experimento el electrodo fue sometido a 30 ciclos con el fin de eliminar impurezas y obtener reproducibilidad en los voltamperogramas.

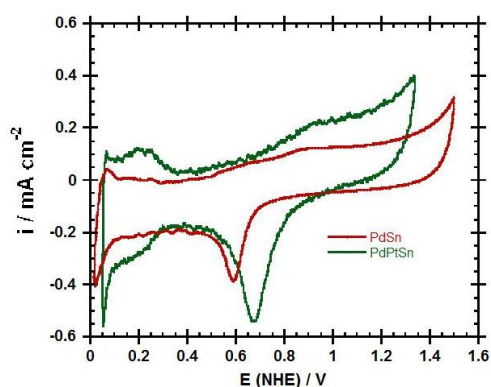


Figura 4. Voltamperogramas de PdPtSn y PdSn en H_2SO_4 0.5 M en atmosfera de Nitrógeno 25°C a una velocidad de barrido de 50 mvs^{-1} .

La figura 4 muestra los voltamperogramas de PdSn y PdPtSn. Para el PdPtSn se puede observar un desplazamiento del pico de reducción de oxígeno a valores positivos así como del potencial de circuito abierto en 0.1 V con respecto a PdSn, de igual forma se observa la formación de los picos de adsorción-desorción de hidrógeno y el aumento en la densidad de corriente lo cual puede ser atribuido a la adición de pequeñas cantidades de platino.

La voltametría cíclica de PdSn y PdPtSn en presencia de diferentes concentraciones de metanol es mostrada en la figura 5. Se puede notar que para el PdSn no se observan picos atribuidos a la oxidación del metanol, solo se produce un aumento en la densidad de corriente de los picos atribuidos a la reducción de oxígeno y a la adsorción-desorción de hidrógeno con el aumento de la concentración de metanol. El voltamperograma de PdPtSn muestra la ausencia de picos asociados a la oxidación del metanol a las distintas concentraciones de metanol. Sin embargo se puede notar una modificación en la forma del pico de reducción de oxígeno conforme se aumenta la concentración de metanol, esta modificación puede asociarse al envenenamiento de el Pt, sin que dicho envenenamiento sea muy importante puesto que no se observa una caída significativa en los valores de la densidad de corriente.

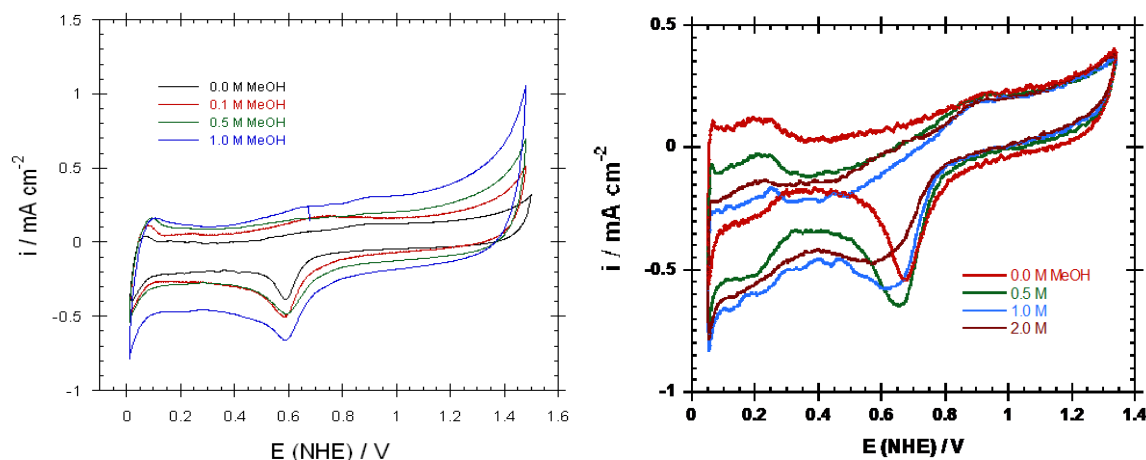


Figura 5. Voltamperogramas de PdPtSn y PdSn en H_2SO_4 0.5 M en atmosfera de Nitrógeno $25^\circ C$ a una velocidad de barrido de 50 mvs^{-1} . En presencia de diferentes concentraciones de metanol.

En la figura 6 muestra las curvas de polarización obtenidas a 100 rpm de los 2 materiales en estudio a diferentes concentraciones de metanol, en una solución de H_2SO_4 0.5 M, saturada con oxígeno a una temperatura de 35 °C y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . En el PdSn se puede observar un aumento en la densidad de corriente con forme se aumenta la concentración del metanol, este aumento puede asociarse a la adsorción de metanol sobre la superficie del catalizador, lo cual favorece las propiedades catalíticas de este material al modificarse los efectos sinérgicos en esta aleación bimetalica. Para el caso del catalizador PdPtSn no se observa una modificación de sus propiedades catalíticas a diferentes concentraciones de metanol estudiadas, esto puede deberse a que los efectos sinérgicos generados por el PdSn anulan la disminución del desempeño del material debido al envenenamiento del Pt. Además se observa que la densidad de corriente obtenida para este catalizador es mayor a los obtenidos por el PdSn, por lo cual se procedió a utilizarlo como cátodo en una celda de combustible de metanol directo.

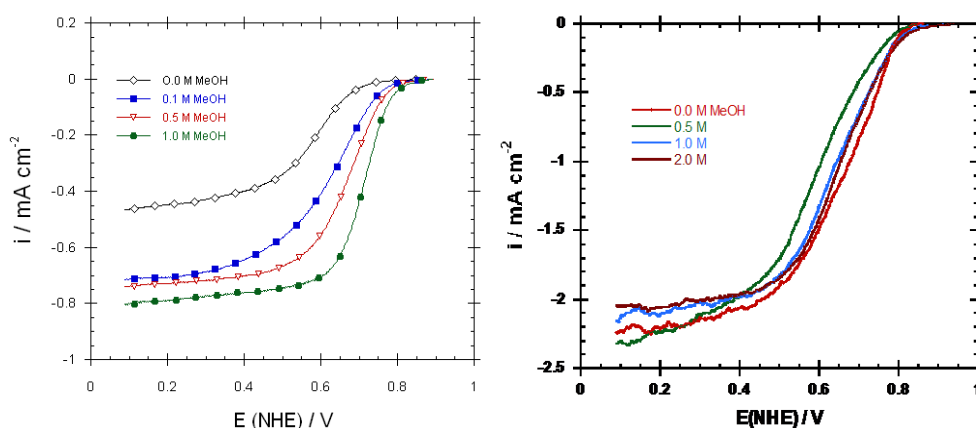


Figura 6. Curvas de polarización de PdSn y PdPtSn en H_2SO_4 0.5 M saturado de oxígeno a una velocidad de rotación de 100 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . A diferentes concentraciones de metanol.

La figura 7 muestra el desempeño de una monocelda de metanol directo, usando como cátodo PdPtSn al 20% en peso de carbón vulcan y como ánodo un catalizador comercial PtRu de la marca Electrochem, los cuales fueron soportados sobre una membrana Nafion® 115.. La carga usado fue de 1 mg cm^{-2} de catalizador en ambos casos, con un flujo de $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de oxígeno en el cátodo y de 4 L min^{-1} en el ánodo de una solución de metanol 2 M.

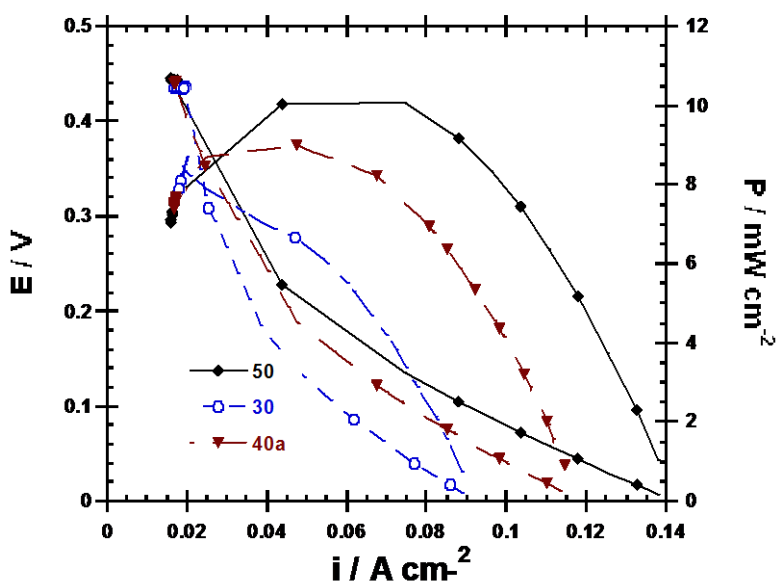


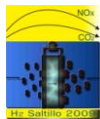
Figura 7. Curvas de desempeño de una monocelda de metanol directo, usando como cátodo PdPtSn sintetizado y ánodo PtRu comercial en una solución de metanol 2 M.

Se puede observar el aumento del desempeño de la celda conforme se realiza el aumento gradual de la temperatura hasta una temperatura de 50 °C, después de dicha temperatura se observó una variabilidad del desempeño lo cual puede ser atribuido a la variación de la concentración de la solución metanol debido a la vaporización de este combustible. La potencia máxima obtenida fue de alrededor de 10 mW cm⁻².

4.- Conclusiones

Los materiales base paladio usados como catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno, presentan una alta resistencia a la presencia de metanol, lo cual los hace serios candidatos para ser usados como cátodos en una DMFC. El desempeño mostrado en la monocelda DMFC aún es bajo, lo cual se puede atribuir al alto flujo de la solución en el lado anódico, lo cual no que las moléculas del metanol interaccionaran en gran cantidad con el catalizador PtRu.

5.- Agradecimientos

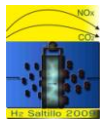


IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto No. 46094.

6.- Referencias

- ¹ A. Sarkar, A. Murugan, A. Manthiram, *J. Mat. Chemistry*, 19, 159 (2009).
- ² X. Wang, N. Kariuki, J.T. Vaughev, J. Goodpaster, R. Kumar, D.J. Myers, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B602 (2008).
- ³ J.J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 172, 229 (2007).
- ⁴ J.J. Salvador-Pascual, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *ECS Transactions*, 15, 3 (2008).
- ⁵ R.G. González-Huerta, J.A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 153 (2006) 11.
- ⁶ U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger and R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, 495 (2001) 134.
- ⁷ S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, S.L. Gojkovic and R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2973 –2982.
- ⁸ K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, S. Durón-Torres, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 171, 381 (2007).
- ⁹ A. Gebert, N. Mattern, U. Kuehn, J. Eckert and L. Schultz, *Intermetallics*, 15, 1183 (2007).
- ¹⁰ N.M. Marcovic, H.A. Gasteiger and P.N. Ross, Jr. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 3411- 3415.
- ¹¹ C. Couteanceau, P. Crouigneau, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 379, 389 (1994).



ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE INUNDACIÓN Y DESHIDRATACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM MEDIANTE LA TECNICA EIS

F. Loyola-Morales, U. Cano-Castillo

Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas,
Av. Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490.

Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, feloyola@yahoo.com.mx

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo el estudio de los procesos de inundación y deshidratación de una celda de combustible tipo PEM mediante la técnica EIS. Los experimentos fueron realizados en una celda de 50 cm². La inundación gradual del sistema se indujo operando la celda a un potencial de 0.3 V de celda y manteniendo la salida de gases cerrada (i. e. estequiometría de 1 tanto en ánodo (H₂) como en cátodo (O₂)) para permitir que el agua producida por la reacción se acumulara en el interior de la misma. La deshidratación gradual se indujo operando la celda a un potencial de 0.3 V de celda y estableciendo un flujo de gas oxidante correspondiente a una estequiometría de 4. A lo largo de ambos procesos se aplicaron pruebas EIS. Los resultados mostraron que la técnica EIS es altamente sensible en el análisis de los procesos de inundación en sus diferentes grados mediante el monitoreo de la variación de la componente imaginaria de la impedancia total (Z'') o del ángulo de fase (θ); para los grados bajos de inundación, la técnica mostró buena sensibilidad entre 1 y 6 Hz, en tanto que para los grados elevados de inundación, la mayor sensibilidad de la técnica se limitó al intervalo de 1 a 2 Hz. En el caso del proceso de deshidratación del sistema, los resultados mostraron que este tipo de procesos pueden ser analizados tanto por la variación del valor de la componente real (Z') como por el de la imaginaria de la impedancia total, así como por la variación del ángulo de fase. El análisis de la deshidratación a partir de Z' fue posible en un intervalo bastante amplio: de 100 a 1000 Hz, en tanto que a partir de la variación de Z'' o θ sólo fue posible en el intervalo de 20 a 200 Hz.

Palabras clave: EIS, PEMFC, inundación, deshidratación.

1. Introducción

En los años recientes, la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), ha mostrado ser una herramienta muy útil para el estudio de diferentes procesos que ocurren al interior de una celda de combustible tipo PEM: eléctricos, cinéticos y difusivos. Por sus características de ser una técnica no invasiva, no destructiva, no intrusiva (lo que le permite trabajar en línea) y su gran sensibilidad para detectar incluso pequeñas variaciones en el estado que guardan algunos de los componentes críticos que conforman la celda de combustible, como es el nivel de hidratación del electrolito y de acumulación de agua líquida en la capa catalítica, se ha convertido en una potencial herramienta en la predicción y detección de “situaciones de falla” de la celda durante su operación: deshidratación de electrolito e inundación por agua líquida de electrodos.^{1,2} Desde el punto de vista de control, el contar con información en línea y prácticamente en tiempo real sobre el grado de hidratación del electrolito o de inundación de la capa catalítica, es de gran utilidad para el establecimiento de secuencias lógicas de control más efectivas, cuyo objetivo sea mantener o reestablecer el óptimo balance de agua al interior de la celda o conjunto de celdas de combustible durante su operación.

Se sabe con certeza que en la celda, una condición de deshidratación de la membrana polimérica, es posible asociarla al incremento de la componente real de la impedancia total del sistema analizado a altas frecuencias y de hecho se ha propuesto que para su detección basta analizar el sistema en un solo valor de frecuencia: 1000 Hz.² Por otra parte, se ha propuesto que los estados de inundación se pueden asociar a variaciones de la componente imaginaria de la impedancia total del sistema^{1,2} o a la variación del ángulo de fase,¹ sin embargo aún existe controversia al tratar de establecer un valor de frecuencia para detectar estados o tendencias a estados de inundación. En este sentido, algunos investigadores, han hecho propuestas conservadoras que consisten en intervalos relativamente cortos de frecuencia (de 0.5 a 100 Hz),¹ en tanto que otros se han aventurado a fijar un valor (0.5 Hz).²

El objetivo del presente trabajo fue explorar la sensibilidad de la técnica EIS a los diferentes estados de hidratación o inundación de una celda de combustible tipo PEM en busca de parámetros que puedan asociarse directamente a dichos estados. Este tipo de información podría utilizarse para el establecimiento de modelos empírico-experimentales que permitan diagnosticar el estado de hidratación de una celda de combustible tipo PEM a partir una mínima información de entrada.

2. Condiciones experimentales

Una hipótesis propuesta en este estudio, es que independientemente del tamaño de celda o configuración de campo de flujo de placa bipolar, la aplicación de la técnica EIS es válida y los resultados

pueden ser comparables entre sí. Para corroborarla, se llevaron a cabo mediciones de EIS en una celda de 25 cm² bajo condiciones de inundación y en una de 50 cm² bajo condiciones de inundación y deshidratación.

2.1. Análisis del proceso de inundación en una celda de 25cm².

Para esta prueba, se indujo el estado de inundación en una monocelda con área activa de 25 cm², con configuración de campo de flujo de serpentín simple tanto en ánodo como en cátodo. Se usó un ensamble comercial E-tek con carga de platino de 0.5 mg/cm² y difusor de tela de carbón. Las condiciones de operación fueron 343.15 K (70°C) y 69 kPa (10 lb/in²) de presión en ánodo y cátodo, los gases alimentados fueron hidrógeno y oxígeno, ambos a estequiometría de 1 (i. e. sistema con salida cerrada para permitir la acumulación de agua al interior de la celda). Las pruebas EIS se hicieron mediante el uso de un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 acoplado a un potenciostato Solartron 1287. El intervalo de frecuencia utilizado fue de 0.1 a 10000 Hz y la amplitud de señal aplicada fue de 10 mV.

2.2. Análisis de los procesos de inundación-deshidratación en una celda de 50 cm²

El estudio de los procesos de inundación y deshidratación se llevó a cabo en una monocelda de 50 cm², cuyas configuraciones de campo de flujo fueron de canales paralelos en ánodo y de 4 serpentines paralelos en cátodo. El ensamble membrana electrodo empleado fue hecho en casa y tiene una carga de catalizador de 0.7 mg Pt /cm² depositado de manera simétrica en membrana Nafion NRE-212. El difusor de gases usado fue papel de carbón con capa micro-porosa GDL-30-BC. Las condiciones de operación fueron 343.15 K (70°C) y 69 kPa (10 lb/in²) de presión en ánodo y cátodo, los gases alimentados fueron hidrógeno y oxígeno. Para inducir el proceso de inundación, hidrógeno y oxígeno se alimentaron a ánodo y cátodo, respectivamente, con una estequiometría de 1 (i. e. salida de ambos gases cerrada para permitir la acumulación de agua). En el caso del proceso de deshidratación, el gas hidrógeno se alimentó a ánodo a una estequiometría de 1 y el oxígeno se alimentó a cátodo a estequiometría de 4. El flujo de O₂ correspondiente a la estequiometría de 4 se calculó considerando que este provenía de aire, por lo que se introdujo un excedente de gas considerando que este correspondía al nitrógeno:

$$(F_{O_2})_{tot} = (F_{O_{2(reac)}})(4)(100 / 21) \quad (1)$$

La elección de una estequiometría de 4 en cátodo como una condición deshidratante, se basa en un estudio previo sobre el efecto de la estequiometría en el desempeño de una celda de combustible tipo PEM, cuyo resultado indicó que era suficiente una estequiometría de 3 para provocar la deshidratación del sistema ³.

Las pruebas EIS se hicieron mediante el uso de un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 acoplado a un potenciostato Solartron 1287 y booster Solartron 1290. Para compensar el efecto del uso

del Booster entre la celda y el potenciostato, la amplitud de la señal ac aplicada se incrementó a 80 mV. La presencia del Booster también incrementó el tiempo que tardaba un barrido, invirtiendo el mayor tiempo en las mediciones a frecuencias bajas (entre 0.1 y 1 Hz), este hecho no garantizaba que el sistema no hubiera sufrido cambios considerables durante la medición, por lo que el intervalo de frecuencia del barrido se estableció entre 1 y 10000 Hz.

Previo a todas las mediciones, se aplicó un protocolo de pre-acondicionamiento de la celda, desarrollado en el Laboratorio de Celdas de Combustible del IIE, durante el cual se lleva a la celda a un nivel óptimo de hidratación (i. e. máxima hidratación y sin inundación) en el que presenta su máximo desempeño posible dado un voltaje de operación. A partir de este estado inician tanto las pruebas de inundación como las de deshidratación.

3. Resultados y análisis

3.1. Análisis del proceso de inundación en una celda de 25cm²

Para esta prueba, se llevó a cabo el protocolo de acondicionamiento de la celda de 25 cm², posteriormente se indujo el proceso de inundación operando la celda a estequiometría de 1, tanto en ánodo como en cátodo, durante 310 minutos. A lo largo de la prueba se llevaron a cabo mediciones de EIS. En la figura 1a, se muestra la curva de producción de corriente de la celda en función del tiempo. Esta curva de desempeño, muestra buena estabilidad de la corriente producida hasta los 250 minutos de operación; en lo posterior, nos referiremos a este periodo de operación como: etapa A. Después de la etapa A, se observa una caída estrepitosa de la corriente producida; periodo al que llamaremos en lo posterior: etapa B. El análisis de las mediciones de impedancia realizadas dentro de la etapa A (17, 23, 27 y 35), muestran que en el intervalo de baja frecuencia (de 0.1 a 1 Hz), tanto los valores de la parte imaginaria de la impedancia total del sistema (Z'') (figura 1d), como los valores del ángulo de fase (theta) (figura 1c), no presentan una tendencia clara que permita distinguir de manera relativa el grado de inundación del sistema a lo largo del tiempo. Por otra parte, cuando se analizan estos mismos parámetros pero en el intervalo de 5 a 8 Hz (figuras 1e y 1f), sí se observa de manera clara una tendencia relacionada con el grado de inundación del sistema, es decir, de acuerdo al orden en que se hicieron las pruebas: $17 < 23 < 27 < 35$.

Contrario a lo observado en la etapa A, cuando el sistema se encuentra en la etapa B (figura 2), el análisis de la variación del ángulo de fase o de la componente imaginaria de la impedancia total, sólo es posible en intervalos de frecuencias bajas de 0.1 a 1 Hz. Pues no resulta muy claro el hacerlo en el intervalo de 5 a 8 Hz. Estos resultados indican que no es posible estudiar al sistema en sus diferentes grados de inundación mediante la aplicación de una sola frecuencia, haciendo necesario el establecimiento de un

intervalo de frecuencias (i. e. 0.1 a 8 Hz). Sin embargo, desde el punto de vista de control y predicción de estados anómalos de operación de la celda, el objetivo es desarrollar herramientas que provean información en línea y prácticamente en tiempo real, del estado que guardan determinadas variables, como pueden ser el grado de inundación de la capa catalítica, que permita predecir o detectar cualquier tendencia hacia un estado

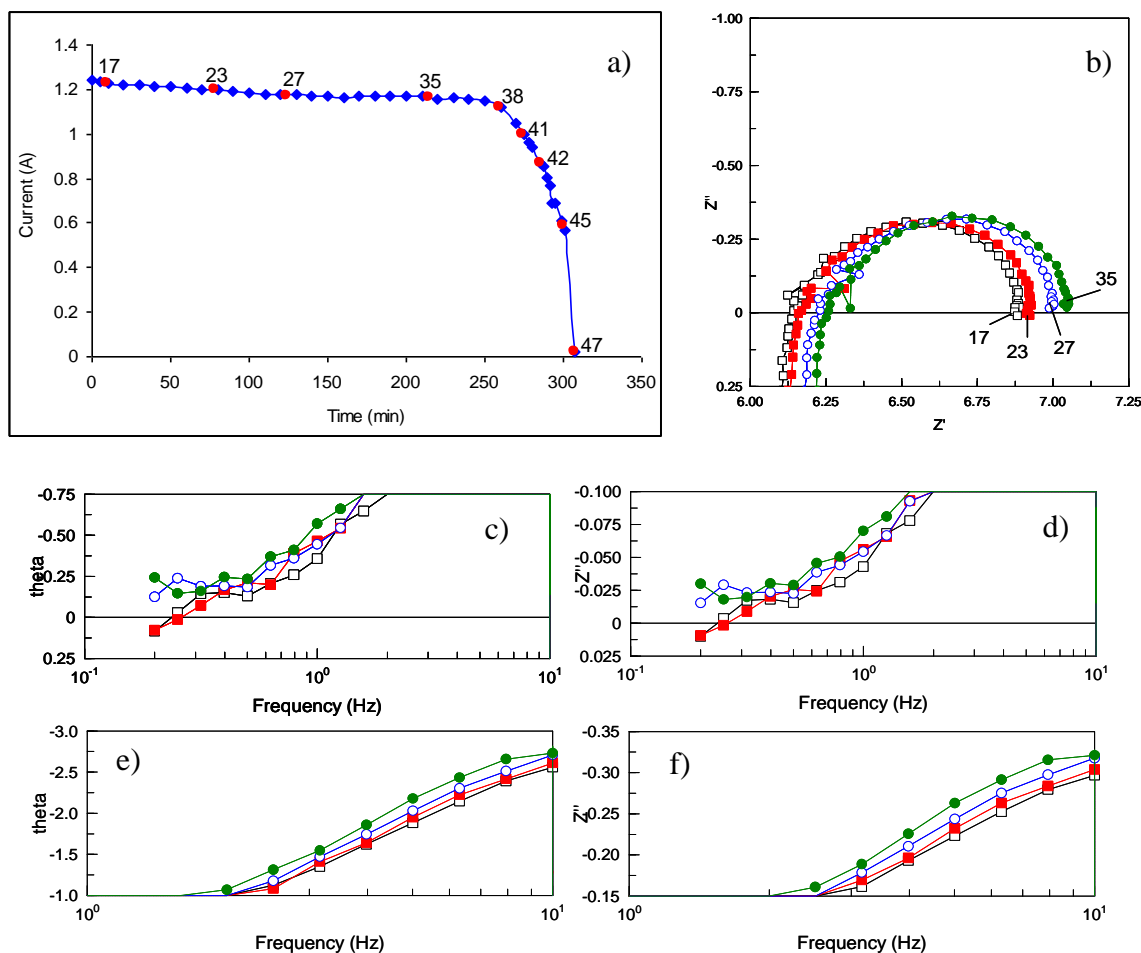


Figura 1. Análisis del proceso de inundación de la celda de 25 cm². a) Producción de corriente a lo largo del proceso de inundación. b) Espectros de impedancia determinados durante la etapa A de inundación. c) y e) Análisis de la variación del ángulo de fase en los intervalos de frecuencia de 0.1 a 1 Hz y de 5 a 8 Hz, respectivamente. d) y f) Análisis de la componente imaginaria de la impedancia total en los intervalos de frecuencias de 0.1 a 1 Hz y de 5 a 8 Hz, respectivamente.

de inundación severa (como el mostrado en la etapa B) desde sus inicios y no cuando el sistema ya se encuentre en este. Por lo tanto, tomando en cuenta esta postura y de acuerdo a estos resultados, para poder obtener información que nos permita predecir una operación anómala de la celda como la mostrada en la etapa B, la aplicación de una señal ac entre 5 y 8 Hz sería suficiente para detectar principios o tendencias a estados de inundación severa. Este tipo de información resulta ser muy valiosa, pues se puede alimentar como dato de entrada a un sistema de control que a su vez le permitiría tomar las medidas pertinentes para corregir o reestablecer el estado óptimo de la variable controlada.

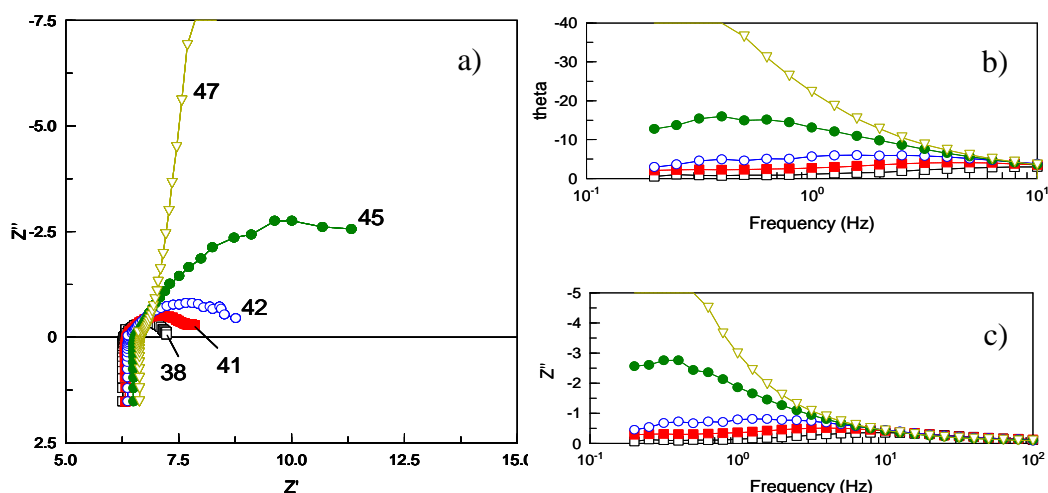


Figura 2. Análisis de la etapa B del proceso de inundación de la celda de 25 cm². a) Espectros completos de impedancia. b) Variación del ángulo de fase. c) Variación de componente imaginaria de impedancia total.

3.2. Análisis de los procesos de inundación y deshidratación en una celda de 50 cm².

De la misma manera que en la celda de 25 cm², en la celda de 50 cm² se llevó a cabo el protocolo de acondicionamiento, posteriormente se indujo el proceso de inundación operando la celda a estequiometría de 1, tanto en ánodo como en cátodo, durante 310 minutos. A lo largo de la prueba se llevaron a cabo mediciones de EIS. Debe mencionarse que una diferencia adicional y muy importante entre ambas celdas, es el hecho de que la celda de 25 cm² se operó a una densidad de corriente inicial de 0.05 A/cm², en tanto que la de 50 cm² se operó a una densidad de corriente inicial de 0.185 A/cm², lo cual se traduce en una velocidad de producción de agua 3.7 veces mayor en la celda de 50 cm².

Al analizar los resultados de las mediciones EIS, hechas durante el experimento de inundación, a partir de la variación del ángulo de fase (figura 3c) y de la componente imaginaria de la impedancia total

(figura 3d), se observa que al inicio de la inundación del sistema se obtiene buena claridad y tendencia lógica de los resultados a una frecuencia de alrededor de 5Hz. Sin embargo, al incrementar el grado de inundación, se pierde claridad en la tendencia de los valores y es necesario analizar los resultados a frecuencias menores (~ 2 Hz) para mantener la mayor sensibilidad de la prueba sobre el estado del sistema. Si bien es cierto que ambos valores de frecuencia analizados se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, es relevante señalar que al incrementar el grado de inundación del sistema hace necesario disminuir la frecuencia a la cual se debe analizar la señal de respuesta y viceversa, esto para mantener la mayor claridad y/o sensibilidad de la técnica.

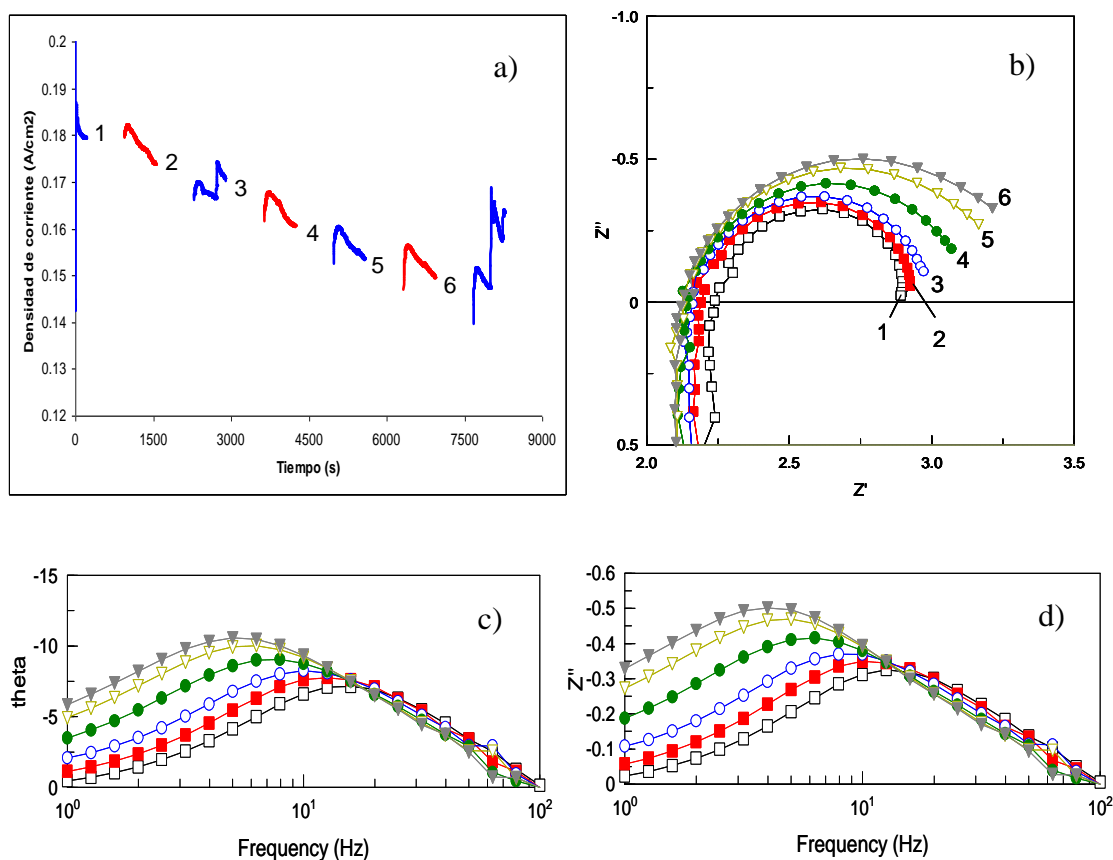


Figura 3. Proceso de inundación en una celda de 50 cm². a) Curva de desempeño de celda de combustible. b) Diagramas de Nyquist determinados durante el proceso de inundación. c) Variación del ángulo de fase. d) Variación de la componente imaginaria de la impedancia total.

Para esta misma celda de 50 cm^2 , se llevó a cabo el estudio del proceso de deshidratación gradual de la celda. Para esta prueba se preconditionó nuevamente el sistema y posteriormente se aplicó un flujo de gas oxidante a estequiometría de 4 y sin humidificación previa; de la misma manera que en los experimentos anteriores, se hicieron mediciones de EIS a lo largo de la prueba. La figura 4a muestra los espectros de impedancia obtenidos de las mediciones hechas a lo largo del experimento. Se conoce que el valor que toma la componente real de la impedancia total cuando la componente imaginaria se hace cero (cruce del eje real), se asocia con la resistencia total del sistema (resistencias de contacto, óhmica e iónica). Si se considera que a excepción de las propiedades conductoras del electrolito (conducción iónica), las del resto de los componentes permanecen constantes cuando se hace pasar por la celda un flujo de gas deshidratante, se puede decir que cualquier cambio en el valor de la componente real de la impedancia, cuando la imaginaria se hace cero, corresponde exclusivamente a la variación de la resistencia iónica del electrolito, esto como resultado de un proceso de deshidratación gradual. La figura 4b muestra la variación de la componente real de la impedancia en función de la frecuencia aplicada, en esta misma, se señala el intervalo de frecuencias en las que los espectros cruzan el eje real (100 a 250 Hz). Es importante mencionar que el espectro 1, correspondiente al estado inicial de la celda (i. e. saturación completa de membrana sin inundación de sistema), tiene su cruce del eje real a una frecuencia de 100 Hz, en tanto que el de mayor grado de deshidratación relativa lo tiene a 250 Hz. Aún cuando la diferencia entre estos valores de frecuencia es relativamente significativa (2.5 veces mayor uno del otro), el hacer el análisis de los diferentes grados de deshidratación en cualquiera de estas dos frecuencias, no tendría demasiado impacto sobre el valor que toma la componente real, ya que de acuerdo a la figura 4b, después de 100 Hz y aproximadamente hasta 1000 Hz, se presenta una zona, en la que el valor de la componente real permanece prácticamente constante. Por otro lado, el analizar al sistema a frecuencias mayores a 1000 Hz, sí podría llevarnos a perder información sobre el estado del sistema. Esto como consecuencia de la poca relación proporcional entre los valores de Z' y la frecuencia aplicada.

Una alternativa más para analizar el estado de deshidratación del sistema, es considerar la variación del ángulo de fase (θ) entre 30 y 200 Hz o la variación de la componente imaginaria de la impedancia total (Z'') entre 20 y 200 Hz, como lo muestran las figuras 4c y 4d, respectivamente. De estas opciones, los valores de variación de θ mostrados en el gráfico 4c muestran una relación proporcional con la frecuencia aplicada (dentro del intervalo de frecuencia citado), contrario a los valores Z'' . Sin embargo al comparar la variación de los valores de θ y Z'' en los mismos gráficos, se observa que los valores de Z'' muestran mayor sensibilidad que los de θ , principalmente a frecuencias entre 30 y 60 Hz. Las ventajas de una u otra opción dependerán de la estrategia de análisis, pero principalmente de las condiciones bajo las cuales se pretenda analizar al sistema (i. e. grado de deshidratación esperado). Recordemos que, como se mencionó antes, desde

el punto de vista de control, el contar con una herramienta capaz de detectar con anticipación cualquier tendencia hacia un estado severo de deshidratación, en este caso, es de mayor ventaja para el rápido actuar del sistema de control para llevar a cabo acciones correctivas, más que disponer de una herramienta que sea aplicable a un amplio rango de estados anómalos de deshidratación de un sistema de celdas de combustible.

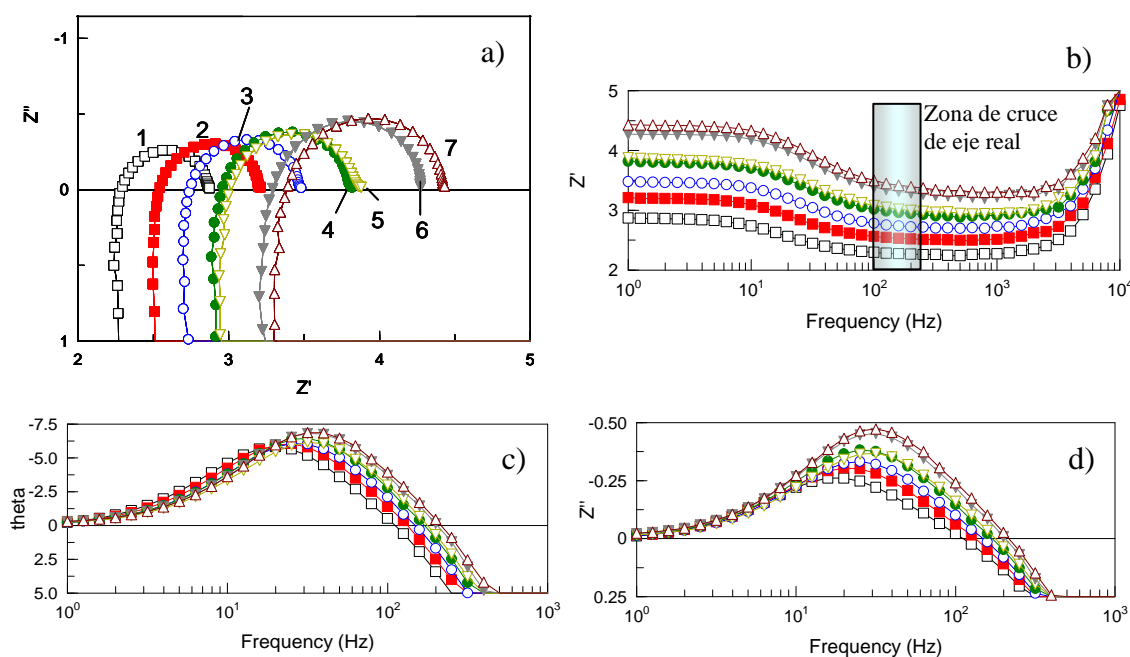


Figura 4. Proceso de deshidratación de una celda de 50 cm². a) Diagramas de Nyquist determinados durante el proceso de deshidratación. b) Variación de la componente real de la impedancia total del sistema en función de la frecuencia. c) Variación del ángulo de fase. d) Variación de la componente imaginaria de la impedancia total.

4. Conclusiones

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica mostró alta sensibilidad en el análisis de los procesos de inundación y deshidratación de la celda de combustible tipo PEM. Los resultados mostraron que es posible identificar principios tanto de inundación como de deshidratación del sistema, antes de que estos se conviertan en estados anómalos de operación de la celda. El análisis de los procesos de inundación de la celda se hizo a través de la variación del ángulo de fase y del valor de la componente imaginaria de la impedancia total en intervalos de frecuencia de 0.1 a 8 Hz, ambos parámetros mostraron ser adecuados para monitorear la evolución del grado de inundación de una celda, incluso en sus inicios, es decir, aún cuando el



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

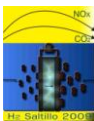
desempeño global de la celda no había mostrado tendencias de decaimiento. Típicamente, los procesos de deshidratación se analizan a partir de la variación de la componente real de la impedancia total, sin embargo, en el presente trabajo se mostró que también es posible su análisis a partir de la componente imaginaria de la impedancia total así como del ángulo de fase. Los resultados mostraron que el uso de la componente real permite disponer de un amplio intervalo de frecuencias de 100 a 1000Hz para analizar el proceso de deshidratación, en el que el valor de Z' permanece prácticamente constante. Por otra parte el análisis este proceso de deshidratación a partir de Z'' y θ sólo fue posible a intervalos de frecuencia menores: de 30 a 200 Hz, en el que θ mostró una relación directamente proporcional a la frecuencia aplicada. La relevancia de este resultado radica en que se muestra que es posible detectar y/o analizar tanto los estados de inundación como los de deshidratación de una celda a partir del monitoreo de un solo parámetro de la impedancia: la variación del ángulo de fase.

5. Agradecimientos

Agradecemos profundamente al Instituto de Investigaciones Eléctricas por el financiamiento económico de este trabajo bajo el proyecto 12491. Al CONACyT por la beca económica otorgada durante el desarrollo del presente trabajo bajo el número de registro 202748.

6. Referencias

1. W. Mérida, D. A. Harrington, G. Malean, and J. M. LeCanut, *J. of Power Sources*, 161 (2006) 264.
2. T Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M Zedda, C. Agert, *J. of Power sources*, 180 (2008) 742.
3. F. Loyola, U. Cano, *Memorias del VIII congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno*, Sep. (2008).
4. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1735.



EVALUACIÓN DEL IMPACTO DE DOS DISEÑOS DE CAMPO DE FLUJO DE PLACA BIPOLAR EN EL DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

F. Loyola-Morales, U. Cano-Castillo

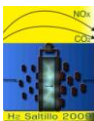
Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas,
Av. Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490.

Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, feloyola@yahoo.com.mx

RESUMEN

Los diseños de campo de flujo (CF) de las placas bipolares tienen un papel fundamental en el desempeño de un conjunto de celdas de combustible tipo PEM. Los CF tienen una relación directa con diversos procesos que ocurren al interior de las celdas como: alimentación y distribución homogénea de gases reactivos y manejo de agua producida por la reacción electroquímica global. Por esta razón, es de suma importancia contar con un diseño de CF que promueva cada uno de estos procesos de manera óptima para lograr el máximo desempeño de un conjunto de celdas de combustible. En el presente trabajo se evaluó el impacto que tienen dos diferentes CF's en el desempeño de la celda de combustible. Los diseños de CF evaluados fueron "4 serpentines paralelos" ("4SP") y "2 serpentines a contraflujo" ("SC"). Las pruebas de estabilidad de la operación de la celda aplicadas a cada uno de los campos de flujo fueron: tolerancia a la inundación, tolerancia a condiciones de deshidratación y desempeño a estequiometrías de 1.1, 1.3, 1.5 y 2.5. El diseño "4SP" mostró alta estabilidad de su desempeño durante la operación bajo un proceso de inundación gradual del sistema y operación a diferentes estequiometrías y sólo en la prueba bajo condiciones de deshidratación mostró disminución gradual de su desempeño hasta en un 27 %. En comparación con estos resultados, el diseño "SC" mostró una rápida caída de 45 % de su desempeño al operar bajo condiciones de inundación gradual del sistema, caída constante de su desempeño (también de alrededor de 45 %) a estequiometrías de 1.1, 1.3 y 1.5 por acumulación de agua, y sólo a estequiometría de 2.5 mostró alta estabilidad de su desempeño como resultado de un buen manejo de agua. En la prueba de operación bajo condiciones de deshidratación el desempeño del diseño "SC" cayó hasta un 40 % y permaneció en este valor durante el resto de la prueba. De acuerdo con estos resultados, el desempeño del diseño "4SP" fue más estable que el "SC" en todas las pruebas implementadas.

Palabras clave: Campos de flujo, PEMFC, estabilidad del desempeño, inundación, deshidratación.



1. Introducción

Las placas bipolares (PB), tienen diferentes funciones dentro de un conjunto de celdas de combustible tipo PEM: unen eléctricamente las celdas conectadas en serie, distribuyen el gas combustible y oxidante sobre el área activa, facilitan el manejo del agua, remueven el calor generado, separan el flujo de combustible del oxidante, además, proveen cierta estabilidad y estructura mecánica al conjunto de celdas.¹ Algunas de estas funciones están asociadas a las propiedades del material seleccionado para su fabricación,^{2,3} en tanto que otras (i. e. distribución de gases y manejo de agua), están relacionadas con el diseño de campos de flujo^{1,4}. Para obtener un buen desempeño de la celda o conjunto de celdas, la distribución homogénea de gases reactivos al interior de la celda, así como el manejo adecuado de agua, son cruciales; lo que las convierte en unas de las principales “variables objetivo” durante el proceso de diseño.

El diseño de placas bipolares enfocado a la distribución uniforme de gases en la celda, es sumamente importante para el tiempo de vida de cada celda individual y por lo tanto de todo el conjunto. La existencia de excesivos gradientes de concentración a lo largo del área activa, implica que la cinética de reacción se verá más favorecida en algunas zonas en tanto que en otras no, lo que se traduce en zonas con mayor cantidad de reacción y por lo tanto con mayor generación de calor y el consecuente incremento de la temperatura en esas mismas zonas. Estas condiciones llevan al desgaste o degradación heterogénea del ensamble membrana electrodo, lo que a la larga limitará su tiempo de vida.

La configuración del campo de flujo de la placa bipolar, tiene un fuerte impacto en los aspectos mencionados antes.¹ La configuración más común de los canales de flujo es la de serpentín simple (figura 1a),⁵ aunque no la más adecuada para conseguir una operación eficiente de la celda, sobre todo cuando se trabaja con áreas grandes. Algunos beneficios que se obtienen de esta configuración son: mayor uso de combustible y oxidante, el paso de todo el flujo de gas por un solo canal evita su taponamiento por agua condensada. Sin embargo, también podríamos señalar algunas limitaciones: la diferencia de concentración intrínseca entre la entrada y la salida del sistema incrementa con la distancia recorrida, se presentan mayores gradientes de temperatura entre la entrada y la salida del sistema lo que lleva a un uso heterogéneo del área activa, además, si no hay una hidratación adecuada de gases, se propicia la deshidratación del sistema en las primeras zonas de recorrido del canal. Una manera de atenuar los gradientes que se presentan en la configuración anterior es mediante el uso de serpentines en paralelo (figura 1b). A mayor número de serpentines en paralelo, mayor es la atenuación de los gradientes.⁶ Esta tendencia, tiene como límite justamente el uso de canales rectos paralelos (figura 1c). Sin embargo, esta última configuración requiere de un análisis cuidadoso, pues una de las mayores limitantes que presenta está asociada a la definición de los puntos de alimentación de gas a la celda y su suministro a todos los canales, además, al incrementar el número

de canales, también incrementa la probabilidad de su taponamiento por agua condensada cuando no se dispone de ella adecuadamente durante su operación. Los canales bloqueados quedan deshabilitados por completo, con lo que disminuiría el uso efectivo del área activa de la celda.

En el diseño de placas bipolares, la disponibilidad de configuraciones es sumamente amplia, cada una con sus propios beneficios y limitaciones. Cada una responde a una serie de consideraciones hechas, las cuales definen también de cierta manera, las condiciones de operación y aplicaciones a las cuales son funcionales. En el presente trabajo, se evaluó el efecto que tiene el diseño de dos campos de flujo, “4 serpentines paralelos” (4SP) y “Serpentines a contraflujo” (SC), mostradas en las figuras 1b y 1e respectivamente, en el desempeño global de una monocelda de combustible tipo PEM a diferentes condiciones de flujo de gas oxidante. Estas actividades se desarrollaron como parte de un programa de diseño y construcción de un conjunto de celdas de combustible que se desarrolla en el Laboratorio de Celdas de Combustible e Hidrógeno (LCCH) del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), y corresponden a la etapa de selección de diseño de campo de flujo.

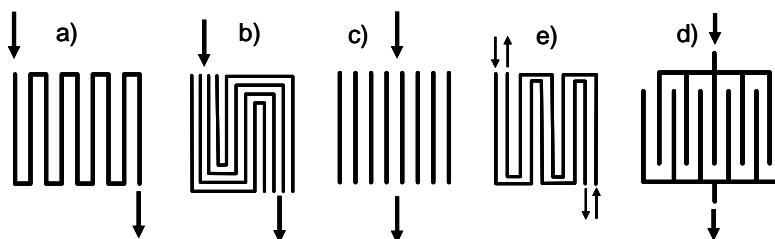


Figura 1. Configuraciones de campos de flujo en placas bipolares

2. Condiciones experimentales

La evaluación de los diseños de campo de flujo se llevó a cabo bajo diferentes condiciones de operación como: inundación, deshidratación y desempeño a estequiometría constante de 1.1, 1.3, 1.5 y 2.5. La operación bajo condiciones de inundación y deshidratación tiene el objetivo de conocer el comportamiento de cada diseño a condiciones de operación drásticas para la celda. En tanto que la operación a estequiometría constante, tiene el objetivo de determinar el flujo o intervalo de flujos estequiométricos bajo los cuales cada diseño muestra estabilidad en su desempeño a lo largo del tiempo de operación.

2.1. Desempeño bajo condiciones de inundación

Una vez acondicionado el sistema^a, se inició una prueba cronoamperométrica a 0.3 V de celda manteniendo cerrada la salida de gases tanto en ánodo como en cátodo (H_2/O_2) para permitir que el agua que se producía al interior de la celda como producto de la reacción catódica se acumulara y de esta manera inducir la inundación. Cada 1346 segundos a lo largo de la prueba se hicieron curvas de polarización y mediciones EIS para evaluar el estado del sistema.

2.2. Desempeño bajo condiciones de deshidratación

Después de acondicionar el sistema, se inició una prueba cronoamperométrica a 0.3 V de celda, durante la cual se introdujo un flujo de oxígeno correspondiente a una estequiometría de 4 del lado del cátodo para provocar la deshidratación gradual del sistema. Cada 855 segundos a lo largo de la prueba se hicieron curvas de polarización y mediciones EIS para evaluar el estado del sistema.

2.3. Desempeño a estequiometría constante

La prueba a estequiometría constante, consistió en llevar a cabo en primer lugar el acondicionamiento del sistema y posteriormente una prueba cronoamperométrica durante 3000 s a 0.3 V de celda a una estequiometría dada: 1.1, 1.3, 1.5 y 2.5 en cátodo. En cada prueba, se evaluó el estado inicial del sistema y el alcanzado después de la prueba cronoamperométrica mediante curvas de polarización y mediciones de EIS, posteriormente se purgó el sistema para eliminar la posible acumulación de agua líquida durante la prueba y se evaluó nuevamente el estado del sistema con una curva de polarización y una prueba EIS.

Para las pruebas en que se estableció una estequiometría diferente de 1 en cátodo, el flujo de oxígeno alimentado a la celda, dada una estequiometría (ϵ), se calculó considerando que este provenía de aire, por lo que se alimentó un excedente de gas considerando que este correspondía al nitrógeno:

$$(Fo_2)_{tot} = (Fo_{2(reac)})(\epsilon)(100/21) \quad (1)$$

Las diferentes pruebas planeadas para la evaluación experimental de los diseños propuestos se llevaron a cabo en una monocelda de 50 cm^2 . El ensamble membrana electrodo empleado fue fabricado en el LCCH del IIE, la carga de catalizador es de 0.7 mg Pt / cm^2 depositado de manera simétrica en membrana Nafion NRE-212. El difusor de gases usado fue papel de carbón con capa micro-porosa GDL-30-BC. Las condiciones de operación fueron 343.15 K (70°C) y 69 kPa (10 lb/in^2) de presión en ánodo y cátodo. El gas

^a Procedimiento que se lleva a cabo para hidratar completamente el electrolito de la celda (membrana Nafion) sin llegar a inundación.

alimentado en ánodo fue hidrógeno a estequiometría de 1 para todas las pruebas, en tanto que en cátodo se varió la estequiometría de acuerdo a la prueba experimental en turno. En todos los casos, los gases se alimentaron sin previa humidificación. El control de las condiciones de presión, temperatura y flujo de gases se llevó a cabo mediante el uso de una estación de pruebas Electro-Chem, Inc. MTS 150. Las curvas de polarización se llevaron a cabo a velocidad de barrido de 4 mV/s y a la estequiometría establecida para cada prueba. Las pruebas cronoamperométricas se llevaron a cabo a 0.3 V de celda y también a la estequiometría establecida para cada prueba. Ambos tipos de mediciones se hicieron mediante el uso de un potencióstato Solartron 1287 acoplado a un booster Solartron 1290. Las pruebas EIS se hicieron mediante el uso de un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 acoplado al potencióstato y Booster. El intervalo de frecuencia utilizado fue de 1 a 10000 Hz y la amplitud de señal aplicada fue de 80 mV.

3. Resultados y análisis

3.1. Desempeño bajo condiciones de inundación

En la figura 2a, se muestra el desempeño de los dos diseños propuestos cuando se sometieron a un proceso de inundación gradual del sistema. En esta se observa que el diseño 4SP presenta una caída de su desempeño global del 19 % en los primeros 7500 s como resultado de la acumulación de agua en su interior. Al final de la prueba (alrededor de 8000 s) se observa una pequeña recuperación, la cual se debió a la salida de una pequeña cantidad de agua líquida del sistema. Por su parte, el diseño SC presenta una rápida caída de su desempeño (del 45 %) al irse acumulando el agua en su interior durante los primeros 4500 s de operación, a partir de este tiempo y hasta los 6000 s muestra estabilidad en su desempeño y posteriormente se observa una recuperación significativa del sistema, que al igual que en el caso del diseño 4SP, se debió a la salida de agua líquida del sistema. Esta salida de agua ocurrió mientras se determinaba la curva de polarización “SC 5584 s” de la figura 2c, por lo que en esta se puede observar una mejora en el desempeño de la celda a partir del punto 0.4 V de celda y 0.1 A/cm². De manera general, la serie de curvas de polarización hechas a lo largo de cada prueba cronoamperométrica (figuras 2b y 2c) también muestran esta disminución gradual del desempeño de la celda en cada caso al irse inundando, siendo mayor para el diseño SC. Para contar con una herramienta más de análisis, el proceso de inundación gradual de la celda también se verificó a través de mediciones de EIS, en las que se observó mayor variación del ángulo de fase a bajas frecuencias (figuras 3c y 3d) para el diseño SC, que de acuerdo a lo reportado en la literatura, se relaciona con un mayor grado de inundación.^{7, 8, 9} Estos resultados indican mayor estabilidad de la operación para el diseño 4SP respecto al SC bajo condiciones de inundación. Al parecer, la diferencia en el número de canales en que se divide el campo de flujo, cuatro canales para el diseño 4SP y dos para el diseño SC, es la principal variable que influye para

obtener mayor o menor estabilidad del desempeño en cada diseño. Esto es, si el agua condensada bloquea el flujo de gas de un canal del diseño 4SP, se estaría dejando de alimentar gas reactivo a una cuarta parte del total de la zona catalítica, por otro lado, cuando se bloquea un canal del diseño SC, se estaría dejando de alimentar gas reactivo a una mitad del total de la zona catalítica. Por esta razón, el bloqueo de canales en el diseño 4SP no afecta demasiado el desempeño global de la celda, sin embargo, en el caso del diseño SC, el bloqueo de canales por agua condensada lleva a un rápido decremento de su desempeño; pero también lo puede llevar a su rápida recuperación por eliminación de agua líquida, como el mostrado después de 6000 s de operación.

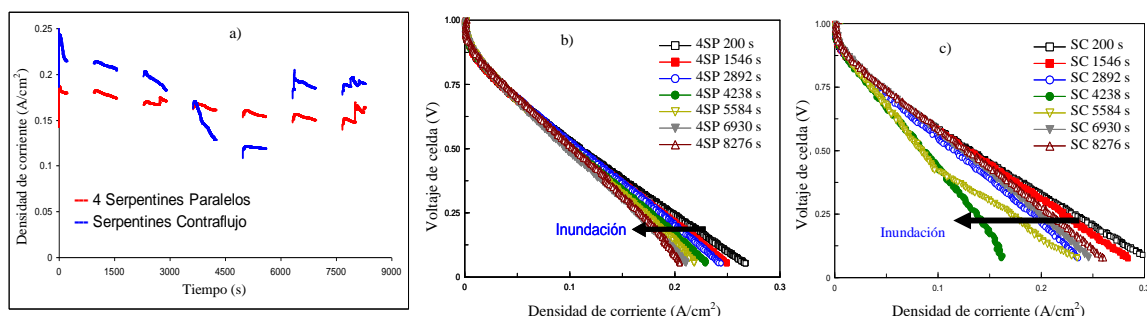


Figura 2. a) Desempeño de celda bajo condiciones de inundación gradual del sistema para dos diseños de campo de flujo. b) y c) Curvas de polarización determinadas a lo largo del mismo proceso para 4SP y SC, respectivamente.

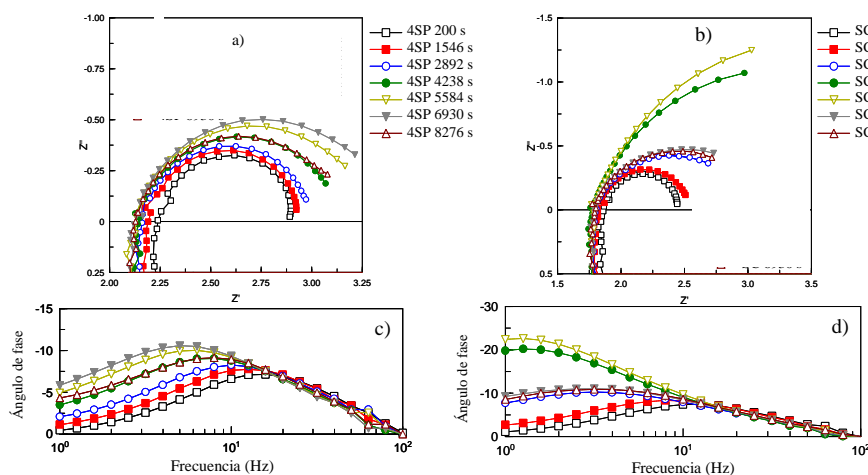


Figura 3. Análisis de la evolución del estado de inundación de la celda mediante pruebas EIS. a) y b) diagramas de Nyquist para 4SP y SC, respectivamente. c) y d), diagramas de Bode (ángulo de fases vs. frecuencia) para 4SP y SC, respectivamente.

3.2. Desempeño bajo condiciones de deshidratación

En la figura 4a se puede ver el desempeño mostrado por los diseños en estudio al someterse a un proceso de deshidratación. El diseño SC muestra mayor rapidez de deshidratación en comparación con el diseño 4SP. El diseño SC alcanza su mayor grado de deshidratación a los 2000 s, disminuyendo su densidad de corriente producida de 0.2 a 0.12 A/cm², por su parte el diseño 4SP muestra una disminución más suave de su densidad de corriente producida desde un valor de 0.193 A/cm² y con tendencia a alcanzar un valor cercano a 0.12 A/cm² pero en un intervalo de 5000 s. Las curvas de polarización (figuras 4b y 4c) y mediciones de EIS (figura 5) determinadas a lo largo del proceso de deshidratación para ambos diseños, corroboran la velocidad con que se deshidrata cada sistema: el diseño 4SP lo hace gradualmente y de una manera suave, en tanto que el diseño SC alcanzó su máximo de deshidratación a los 1910 s (prueba “SC 1910 s” de las figuras 4c para curvas de polarización y 5b y 5c para las mediciones EIS: incremento de la resistencia iónica en figura 5b y variación de ángulo de fase a altas frecuencias en figura 5c). Este resultado, muestra que el diseño SC fue más susceptible a las condiciones deshidratantes en comparación con el diseño 4SP, aún cuando se podría pensar que la configuración de serpentines a contraflujo tendría mayor capacidad para redistribuir el agua al interior de la celda y con ello lograr la auto-hidratación interna. Podemos decir entonces que, la operación a condiciones de deshidratación fue más estable cuando se usó el diseño 4SP. Posiblemente, la capacidad que tiene 4SP para mantener algunos de sus canales inundados en tanto que otros se deshidratan por el flujo aplicado, provoca una menor velocidad de deshidratación al contar con “depósitos” de agua líquida al interior la misma, a partir de los cuales se rehidrata el sistema.

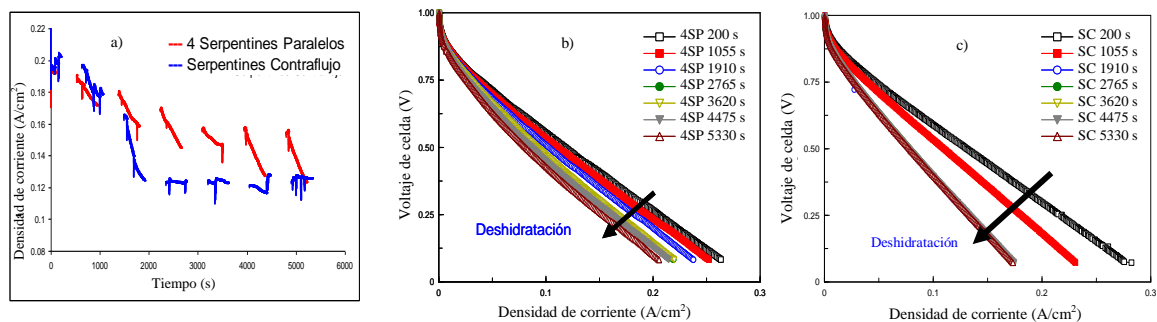


Figura 4. Desempeño de celda bajo condiciones de deshidratación gradual del sistema para dos diseños de campo de flujo. Curvas de polarización determinadas a lo largo del mismo proceso para 4SP y SC, respectivamente.

A lo largo del proceso de deshidratación se hicieron purgas periódicas para garantizar la no acumulación de agua al interior, en estas se observó salida de pequeñas cantidades de agua líquida todas las

veces, lo que indica que aún cuando el flujo es alto, con lo que se espera remoción total de agua líquida tanto en fase líquida como vapor, el transporte de agua en fase líquida es sumamente importante e inevitable a las condiciones del experimento, por esta razón, el hacer consideraciones diferentes, puede llevar a un mal diseño de sistemas de PEMFC's. El transporte de agua en fase líquida implica taponamiento parcial o total, temporal o definitivo de canales de flujo, cuyos efectos en el desempeño del sistema, los observamos a lo largo de los procesos de inundación. Por esta razón es sumamente importante contar con un diseño en el que la condensación de agua al interior de la celda no tenga un fuerte impacto en el desempeño de la celda.

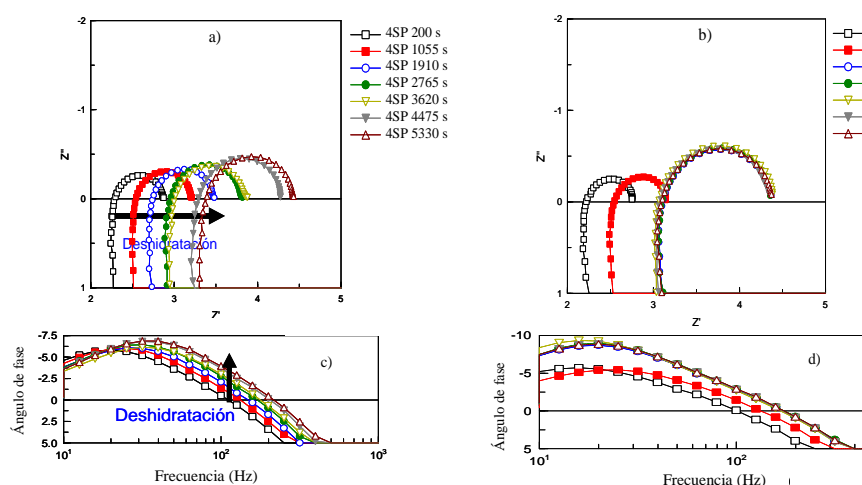


Figura 5. Análisis de la evolución del estado de deshidratación de la celda mediante pruebas EIS. a) y b) diagramas de Nyquist para 4SP y SC, respectivamente. c) y d), diagramas de Bode (ángulo de fases vs. frecuencia) para 4SP y SC, respectivamente.

3.3. Desempeño a estequiometría constante

3.3.1. Estequiometría de 1.1

En las pruebas de desempeño a estequiometría constante de 1.1, nuevamente el diseño 4SP mostró mayor estabilidad de su desempeño a lo largo de los 3000 s de operación, por su parte, el diseño SC mostró estabilidad sólo durante los primeros 600 s, después de este tiempo se observó la disminución de su desempeño de 0.22 a 0.195 A/cm², el cual recuperó al hacer la purga del sistema al final de la prueba cronoamperométrica de 3000 s (figura 6a). Esta disminución del desempeño mostrado por el diseño SC se nota sólo ligeramente al comparar las curvas de polarización hechas al inicio y término de la prueba cronoamperométrica (figura 6c), lo mismo ocurre con la ganancia en desempeño alcanzado después de la

purga. En cambio, de acuerdo a la figura 7, las pruebas EIS sí mostraron variaciones: para el caso 4SP, en la figura 7c se observa un incremento de 0.55 del ángulo de fase a bajas frecuencias entre las pruebas correspondientes al inicio y final de la prueba cronoamperométrica, indicando que el diseño 4SP sufrió inundación ligera durante esta prueba.⁹ De la misma manera, en la figura 7d se observa que el diseño SC sufrió también inundación pero más severa al obtener un incremento del ángulo de fase de 4.364 (comparación entre pruebas efectuadas al inicio y final de prueba cronoamperométrica). Se puede decir entonces, que la principal causa de la caída del desempeño mostrado por ambos diseños fue la inundación del sistema, pues no se detectaron indicios de deshidratación a lo largo de la prueba, como lo indica el nulo incremento de la resistencia total del sistema asociado al valor de la componente real de la impedancia total cuando el espectro generado cruza el eje real en el diagrama de Nyquist¹⁰ (comparación entre “Inicio de prueba” y “Final de prueba” en figura 7a para diseño 4SP y en figura 7b para el diseño SC).

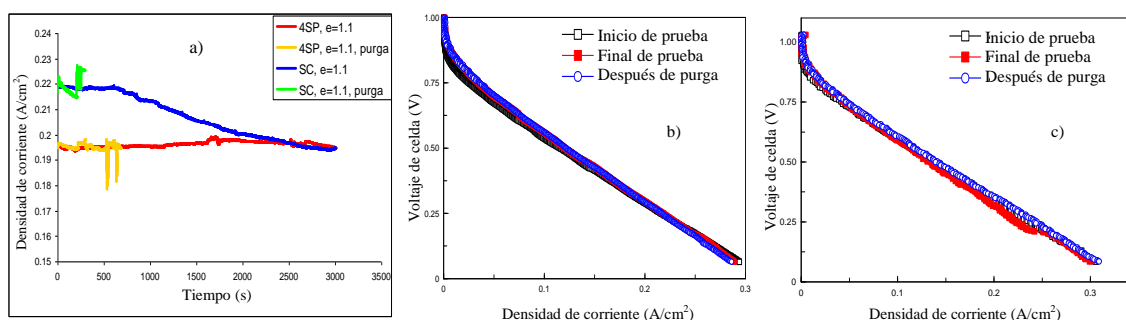


Figura 6. a) Desempeño de celda a estequiometría constante de 1.1. b) y c) Curvas de polarización determinadas al inicio y final de prueba cronoamperométrica y posterior a la purga del sistema, para 4SP y SC respectivamente.

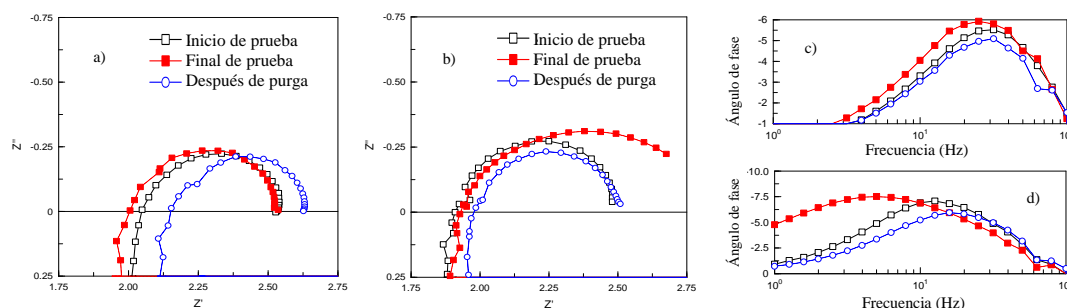


Figura 7. Análisis de los estados inicial y final de la prueba cronoamperométrica a estequiometría de 1.1 y posterior a la purga, mediante pruebas EIS. a) y b) diagramas de Nyquist para 4SP y SC, respectivamente. c) y d), diagramas de Bode (ángulo de fases vs. frecuencia) para 4SP y SC, respectivamente.

3.3.2. Estequiometría de 1.3

Para el caso en que los diseños se probaron a estequiometría de 1.3 (figura 8a), el diseño 4SP mostró estabilidad de su desempeño durante los primeros 1800 s, posteriormente disminuyó su producción de corriente gradualmente de 0.2 a 0.18 A/cm² en los últimos 1000 segundos de la prueba. Esta vez, sí se percibe claramente la disminución del desempeño en las curvas de polarización determinadas al inicio y final de prueba cronoamperométrica (figura 8b). Las mediciones de EIS mostraron que esta disminución se debió a la inundación del sistema, como lo indica el incremento en 2.33 del ángulo de fase observado en la figura 9c al comparar las pruebas “Inicio de prueba” y “Final de prueba”. No se observó incremento de resistencia entre las mismas pruebas mencionadas antes (figura 9a), por lo que se descarta deshidratación del sistema. Por otra parte, el diseño SC mostró una rápida y constante caída de su desempeño en los primeros 2000 s, desde 0.225 hasta 0.12 A/cm²; posterior a este tiempo, se mantuvo estable hasta los 3000 s. Esta enorme caída de su desempeño se ve reflejada en la curva de polarización determinada al final de la prueba cronoamperométrica (figura 8c). Las pruebas de EIS aplicadas para este caso, muestran que aún cuando hay un ligero incremento de la resistencia iónica del sistema, la razón principal de la caída del desempeño fue una severa inundación del sistema al incrementarse el valor del ángulo de fase de 2 a 18 unidades (comparación entre pruebas “Inicio de prueba” y “Final de prueba” en la figura 9d), el cual disminuyó hasta un valor de 3 después de la purga; prueba adicional de que el sistema se encontraba inundado.

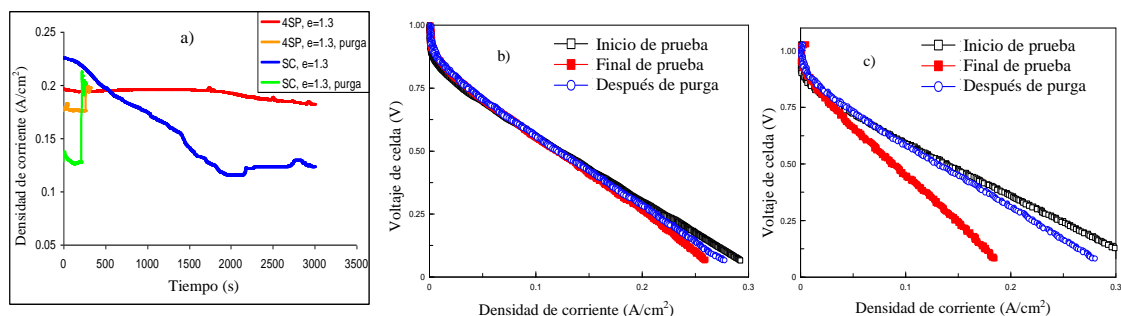


Figura 8. a) Desempeño de celda a estequiometría constante de 1.3. b) y c) Curvas de polarización determinadas al inicio y final de prueba cronoamperométrica y posterior a la purga del sistema, para 4SP y SC respectivamente.

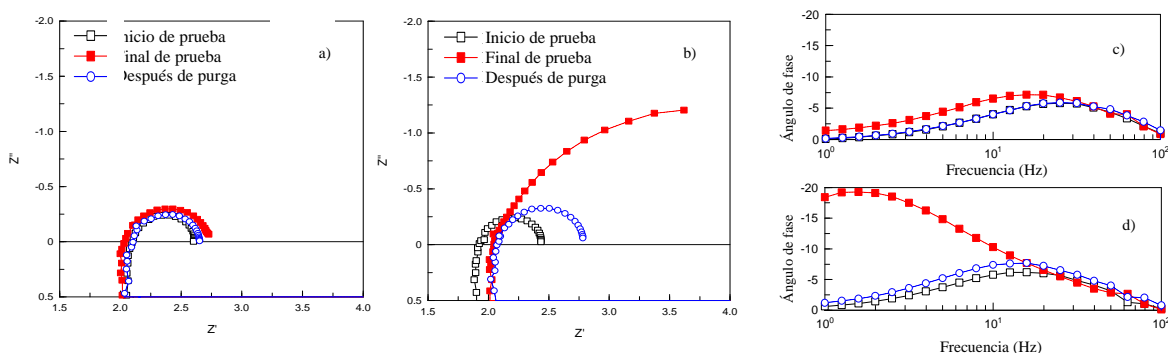


Figura 9. Análisis de los estados inicial y final de la prueba cronoamperométrica a estequiometría de 1.3 y posterior a la purga, mediante pruebas EIS. a) y b) diagramas de Nyquist para 4SP y SC, respectivamente. c) y d), diagramas de Bode (ángulo de fases vs. frecuencia) para 4SP y SC, respectivamente.

3.3.3. Estequiometría de 1.5

En las pruebas de desempeño a estequiometría de 1.5, el diseño 4SP mostró muy buena estabilidad a lo largo de toda la prueba (figura 10a) con una ligera presencia de inundación de celda. La poca diferencia que mostraron entre sí las curvas de polarización determinadas al inicio y final de la prueba cronoamperométrica, así como la poca recuperación del sistema después de la purga (figura 10b), confirman esta aseveración. Las pruebas de EIS, técnica que suele ser más sensible a estas pequeñas diferencias en el estado que guarda este tipo de sistemas, muestra que efectivamente, la pequeña disminución de desempeño mostrado por el diseño 4SP, se debió a la presencia de inundación en el sistema (figura 11c). Como un dato extra, se puede decir que de acuerdo con los valores Z' al cruce del eje real en el diagrama de Nyquist (figura 11a), el sistema no presentó deshidratación durante la prueba cronoamperométrica. Por su parte, el diseño SC mostró una rápida caída de su desempeño después de los 750 s, de 0.19 hasta 0.11 A/cm² (figura 10a). Las pruebas de EIS aplicadas, mostraron que esta disminución del desempeño se debió exclusivamente a la inundación del sistema por agua condensada (figuras 11b y 11d), ya que el sistema se recuperó completamente después de la purga, como se observa en la propia curva de desempeño (figura 10a), en las de polarización (figura 10c) y en las de impedancia (figuras 11b y 11d).

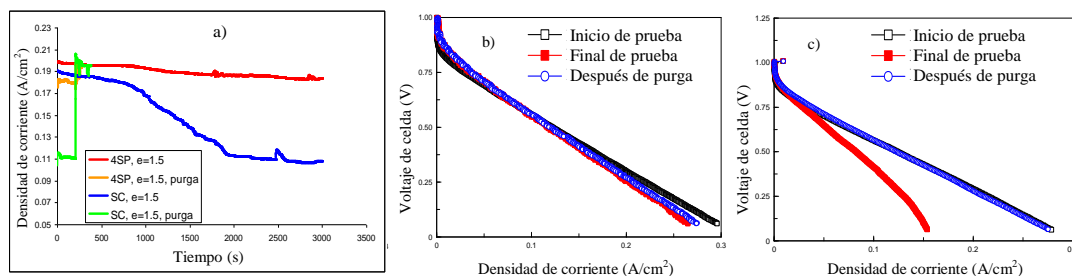


Figura 10. a) Desempeño de celda a estequiometría constante de 1.5. b) y c) Curvas de polarización determinadas al inicio y final de prueba cronoamperométrica y posterior a la purga del sistema, para 4SP y SC respectivamente.

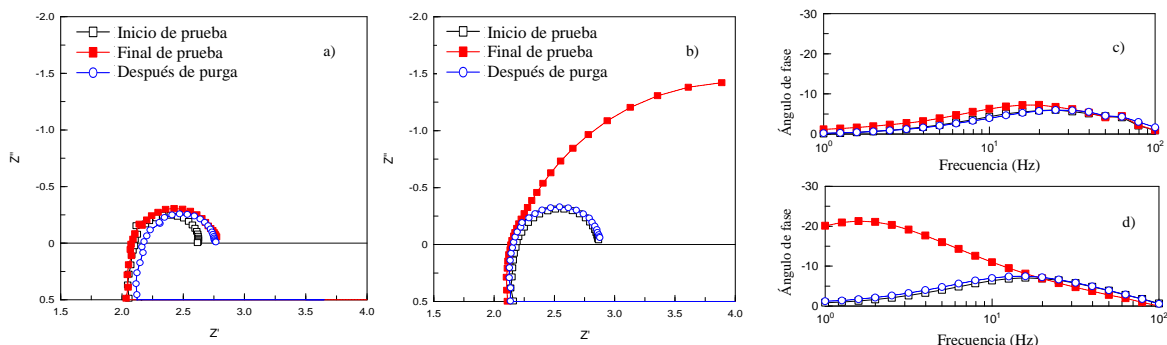


Figura 11. Análisis de los estados inicial y final de la prueba cronoamperométrica a estequiometría de 1.5 y posterior a la purga, mediante pruebas EIS. a) y b) diagramas de Nyquist para 4SP y SC, respectivamente. c) y d), diagramas de Bode (ángulo de fases vs. frecuencia) para 4SP y SC, respectivamente.

3.3.4. Estequiometría de 2.5

Para el caso de las pruebas a estequiometría de 2.5, ambos diseños mostraron buena estabilidad de su desempeño a lo largo de la prueba cronoamperométrica (figura 12a), así lo confirma la poca variación entre las curvas de polarización determinadas, para ambos casos, al inicio, final de prueba y posterior a la purga del sistema (figuras 11 b y 11c). Las pruebas EIS (figuras 13a y 13b), mostraron que no hubo deshidratación en ninguno de los casos a lo largo de la prueba. Por otra parte, el análisis de la variación del ángulo de fase (figuras 13c y 13d), indicó que al término de la prueba cronoamperométrica, el diseño SC presentaba una ligera inundación pero que ésta era mayor a la que presentaba el diseño 4SP.

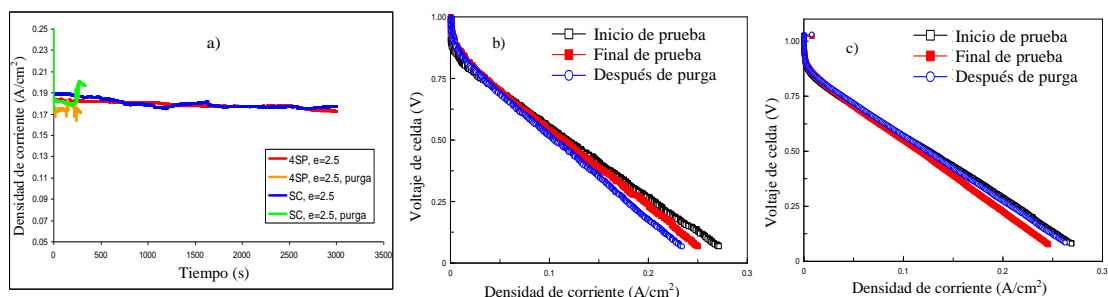


Figura 12. a) Desempeño de celda a estequiometría constante de 2.5. b) y c) Curvas de polarización determinadas al inicio y final de prueba cronoamperométrica y posterior a la purga del sistema, para 4SP y SC respectivamente.

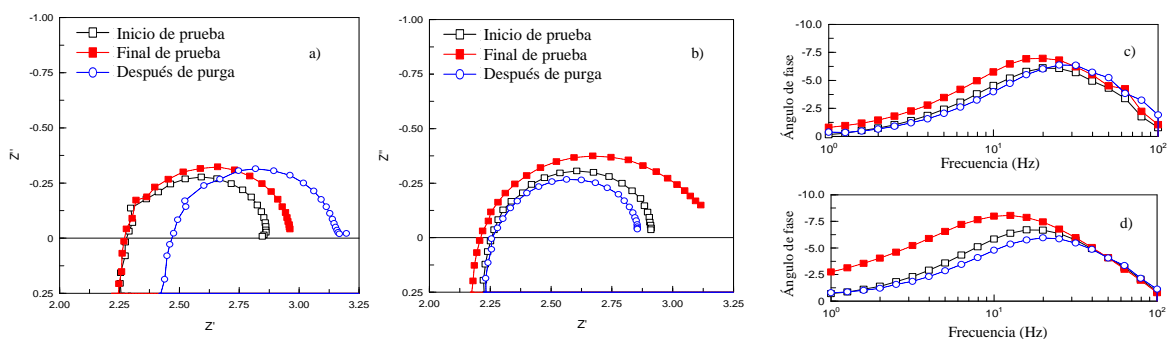
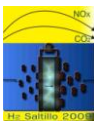


Figura 13. Análisis de los estados inicial y final de la prueba cronoamperométrica a estequiometría de 2.5 y posterior a la purga, mediante pruebas EIS. a) y b) diagramas de Nyquist para 4SP y SC, respectivamente. c) y d), diagramas de Bode (ángulo de fases vs. frecuencia) para 4SP y SC, respectivamente.

4. Conclusiones

Los resultados de la evaluación experimental de los diseños de campo de flujo llevada a cabo en este trabajo, mostraron que el diseño 4SP presentó una mayor tolerancia a la operación bajo condiciones drásticas como es la inundación y la deshidratación del sistema, por su parte el diseño SC mostró alta sensibilidad a la presencia de estados de inundación y deshidratación del sistema. En las pruebas a estequiometría constante, el diseño 4SP mostró mayor estabilidad en su desempeño tanto a estequiometrías pequeñas como a elevadas. El diseño SC mostró buena estabilidad de su desempeño sólo a estequiometrías de 2.5; menores a esta, su desempeño fue decayendo a lo largo de la prueba. En prácticamente todas las pruebas, se encontró que la principal causa de la caída del desempeño de los diseños era la inundación del sistema. Indicando que la



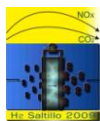
formación de agua líquida al interior del sistema aún a estequiometrías altas (~ 2.5) es significativa e inevitable a las condiciones de operación a las que se llevaron a cabo los experimentos.

5. Agradecimientos

Agradecemos profundamente al Instituto de Investigaciones Eléctricas por el financiamiento económico de este trabajo bajo el proyecto 12491. Al CONACyT por la beca económica otorgada durante el desarrollo del presente trabajo bajo el número de registro 202748.

6. Referencias

1. X. Li, I. Sabir, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 359.
2. V. Mehta, J. Smith, *J. Power Source* 114 (2003) 32.
3. H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, *J. Power Source* 163 (2007) 755.
4. A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1297.
5. D. S. Watkins, K. W. Dircks and D. G. Epp, *US Patent Number 510884*. (1992).
6. S. Shimpalee, S. Greenway, J. W. Van Zee, *J. Power Source* 160 (2006) 398.
7. W. Mérida, D. A. Harrington, G. Malean, and J. M. LeCanut, *J. Power Sources* 161 (2006) 264.
8. T. Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M. Zedda, C. Agert, *J. Power sources* 180 (2008) 742.
9. U. Cano, F. Loyola, Memorias del “International Symposium on *diagnostic tools for fuel cell technologies*”, Trondheim, Norway, Junio (2009).
10. K. R. Cooper, V. Ramani, J. M. Fenton, H. R. Kunz, Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells, published by Scribner Associates Inc., USA (2005).



EVALUACIÓN DE DIFERENTES SOPORTES DE ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA CELDAS REGENERATIVAS UNIFICADAS.

M. P. Gurrola¹, D. S. Torres-Amaya¹, S. M. Durón-Torres¹, I. L. Escalante-García¹ y L. G. Arriaga-Hurtado²

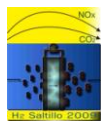
¹ Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Edif. 6, Km. 6 Carretera Zacatecas-Guadalajara, Ejido la Escondida, 98160, Zacatecas.

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C.P. 76703.

Tel: (492) 9256690 ext. 6202, E-mail: durosm@prodigy.net.mx

RESUMEN

Las celdas de combustible regenerativas unificadas (URFC) representan una alternativa a las celdas regenerativas normales que implica disminución de costos y espacio en un sólo dispositivo. Los retos de estos sistemas son aún mayores que en las celdas de combustible convencionales, siendo el problema técnico más apremiante, la optimización del electrodo de oxígeno. Los altos potenciales de operación de estos dispositivos en el modo electrolizador, $E > 1.6$ V vs. ENH, limitan el empleo de electrodos de Pt soportados en Vulcan. El Pt no es lo suficientemente electroactivo para catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER) y a estos potenciales los soportes basados en carbón sufren corrosión. Además de los estudios sobre materiales que funcionen como catalizadores bifuncionales, un importante número de investigaciones se están dirigiendo a la búsqueda de nuevas matrices para su uso como soportes de electrocatalizadores para la OER y ORR^{1,2}. En este trabajo, se presentan los resultados preliminares obtenidos para el estudio cinético de las reacciones de oxígeno, sobre diferentes mezclas de Pt con IrO_2 y RuO_2 soportados en diferentes formas de carbón y óxidos de titanio subestequiométricos. Los estudios se realizaron empleando voltamperometría cíclica (CV) y lineal (LV) para la OER y electrodo disco rotatorio (EDR) para la ORR en soluciones acuosas de H_2SO_4 0.5M. La técnica de cronoamperometría (CA) proporcionó información de la estabilidad electroquímica de los electrodos. Los resultados indican que los electrodos soportados en diferentes formas de carbón disminuyen paulatinamente su desempeño como consecuencia de la corrosión al realizar las reacciones de reducción y formación de oxígeno en ciclos consecutivos. Los óxidos de titanio, le confieren una mayor estabilidad a electrodos construidos sobre ese material, significando que pudieran representar un potencial como soporte para electrodos de oxígeno basados en mezclas de Pt, IrO_2 y RuO_2 como electrocatalizadores bifuncionales para las URFC.



1.-Introducción

Por sus características, las Celdas de combustible de baja temperatura, como las celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC), son consideradas ideales para su uso en aplicaciones de transporte y generación portátil de energía. Una ampliación de este concepto que involucra en un mismo dispositivo una celda de combustible y un electrolizador de membrana (PEMWE) es denominada una Celda de Combustible Regenerativa Unificada (URFC), la cual permite en una misma unidad la obtención de hidrógeno a bajas temperaturas y su posterior utilización en el mismo en su modalidad de electrolizador ³. Las investigaciones actuales se enfocan principalmente al desarrollo y optimización de materiales de catalíticos para la reacción de evolución de oxígeno (OER) que representa la etapa limitante del sistema, específicamente cuando estas son operadas en el modo PEMWE, debido a que la descomposición electroquímica del agua está asociada con una gran pérdida de energía ^{4,5}.

Una gran cantidad de trabajo se ha dedicado a encontrar materiales electrocatalíticos que permitan disminuir las pérdidas energéticas en la electrocatálisis de la OER, aunque se reporta el empleo de metales nobles como catalizadores, se ha encontrado que, a pesar de que el Pt es el mejor electrocatalizador para la ORR, no lo es para la OER registrando un gran sobrepotencial para la reacción ⁶. Por otro lado se ha encontrado que los óxidos de metales nobles como óxido de iridio (IrO_2) y óxido de rutenio (RuO_2) presentan propiedades electrocatalíticas aceptables para la OER. De forma particular, el IrO_2 exhibe una alta actividad comparada con respecto a electrodos de Pt metálico, registrando sobrepotenciales menores o cercanos a 100 mV para una densidad de corriente de 1 A cm^{-2} . Mientras que el RuO_2 es un poco más activo para la OER comparado con el IrO_2 , su inestabilidad térmica limita su tiempo de operación a altas densidades de corriente. ^{4,5,7}. Las vertientes de las nuevas investigaciones se basan en el estudio de nuevos métodos de síntesis de estos óxidos y en la incorporación de algún tipo de soporte que facilite la transferencia electrónica de dicha reacción ^{8,9,10}.

Los estudios enfocados a los soportes para electrocatalizadores reconocen que el papel de soporte dentro del ámbito de catálisis a menudo se extiende más allá de proporcionar una superficie física para la dispersión de partículas metálicas de catalizador necesarias para alcanzar altas áreas superficiales. Aunque los materiales carbonosos han sido empleados comúnmente como soportes en las PEMFC, se sabe que el carbón es termodinámicamente inestable a las condiciones de operación de las celdas de combustible y aún más a las condiciones de operación de los electrolizadores tipo PEM. Con el fin de disponer de materiales más estables, algunos materiales cerámicos conductores han sido considerados recientemente como soportes potenciales para diferentes reacciones electroquímicas ^{11,12}. Los materiales basados en óxidos de titanio han jugado un papel importante en la electroquímica debido a su estabilidad y su relativamente alta conductividad.



En particular la fase de Magnéli del Ebonex ($\text{Ti}_4\text{O}_7 - \text{Ti}_5\text{O}_9$), es considerada como buen soporte ^{Error! Bookmark not defined.,¹³}. En esta investigación se presentan los resultados obtenidos para el estudio cinético de las ORR y OER sobre mezclas de catalizadores de Pt-RuO₂ y Pt-IrO₂ soportados en diferentes soportes de carbón y Ebonex esto con el fin de colaborar al entendimiento del efecto del soporte en la actividad de las mezclas de electrocatalizadores bifuncionales en las reacciones del oxígeno.

2.- Condiciones experimentales

2.1. Síntesis de óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos, IrO₂ y RuO₂, fueron sintetizados a partir de un método coloidal a bajas temperaturas que produce materiales de tamaños nanométricos, el procedimiento de síntesis ha sido reportado previamente ^{4,5}.

2.2. Caracterización Electroquímica

La actividad electrocatalítica de los diferentes electrodos fabricados para la OER fue estudiada por las técnicas de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LV) y electrodo disco rotatorio (RDE) en soluciones acuosas de H₂SO₄ 0.5 M. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos y doble compartimiento. Un electrodo de Hg/Hg₂SO₄/ H₂SO₄ 0.5 M (ESM = 0.68 V (NHE)) fue utilizado como referencia, el cual fue colocado en el compartimiento separado y conectado mediante un capilar de Luggin, y como contra electrodo se utilizó una malla de Pt. Un potenciostato/galvanostato (PAR Versastat 3) fue empleado para realizar las mediciones electroquímicas, así como un rotor de precisión (PINE MSR) para controlar las velocidades de rotación del electrodo. Los resultados de corriente reportados en este trabajo fueron normalizados con respecto a la carga de electrocatalizador y respecto al área geométrica del electrodo y los valores de potencial son referidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

2.3. Preparación de Electrodos

Para el estudio del comportamiento de materiales electrocatalíticos se elaboraron electrodos de IrO₂, RuO₂ y Pt comercial gcc (Strem Chem.) soportados en Carbón Vulcan, XC-72 (Cabot), y Ebonex ® (Traversa). Se realizaron diferentes mezclas de electrocatalizadores, soportes y Nafion ® (5 wt. %, Aldrich) y fueron depositadas sobre la superficie de discos de carbón vítreo ($A = 0.07 \text{ cm}^2$) para emplearlos como electrodos de

trabajo en el estudio de la OER y ORR. La carga de electrocatalizador sobre la superficie de los discos de carbón vítreo fue calculada mediante medición de las densidades de las mezclas correspondientes.

3.- Resultados y discusión

3.1 Evaluación del soporte mediante CV para la dispersión del material catalítico.

El efecto del soporte en la dispersión de IrO_2 , fue estudiado por CV. En la Figura 1 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en H_2SO_4 0.5 M para los electrodos de mezclas de Pt- IrO_2 soportados en vulcan y Ebonex. La voltamperometría en este caso fue realizada en soluciones electrolíticas saturadas con N_2 .

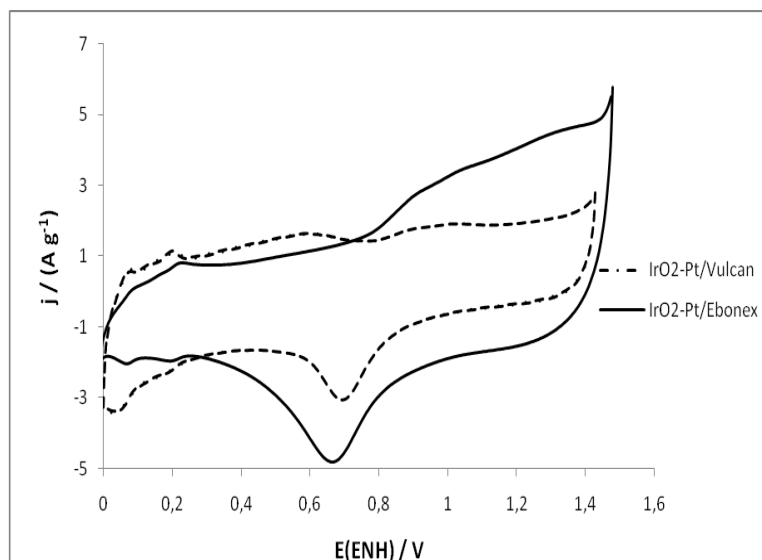


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos para mezclas de IrO_2 y Pt gcc soportados en carbón vulcan y Ebonex en 0.5 M H_2SO_4 , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; Atm. N_2 ; $T = \text{ambiente}$.

De entrada, se pueden observar que las reacciones asociadas a la superficie de IrO_2 y Pt en medio ácido se ven un poco afectadas por el cambio de soporte, aunque permite ver algunos picos voltamperométricos inusuales del material para el caso del carbón vulcan. En el voltamperograma del óxido soportado en vulcan se observa un pico alrededor de 0.6V vs ENH que no es característico del Pt ni de IrO_2 que podría atribuirse a la formación de quinonas e hidroquinonas en la oxidación del carbón vulcan, mientras que en el voltamperograma del óxido soportado en ebonex se observan sólo los picos característicos del Pt y IrO_2 . Se

registran también diferentes valores de densidades de corriente (j) para cada caso, lo cual podría asociarse a la dispersión del material en los diferentes soportes. En principio el Ebonex es el que registra una mayor distribución del $\text{IrO}_2\text{-Pt}$ sobre la superficie del electrodo, siendo la menor la que provee el carbón vulcan. Es importante señalar que para cada caso se emplearon las mismas cantidades de material electrocatalítico y soporte. Resultados similares respecto al efecto de dispersión del catalizador sobre Ebonex fueron obtenidos para Pt mezcla Pt-RuO_2 .

En la Figura 2 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para electrocatalizadores Pt, Pt-IrO_2 y Pt-RuO_2 soportados sobre Ebonex. Es posible distinguir en el caso del electrodo del Pt, los picos característicos del metal respecto a los procesos de oxidación reducción de los sitios metálicos en la región de potencial de 0.6-1 V y los procesos relacionados con la adsorción-desorción de hidrógeno en la región cercana a 0 V. Esto significaría que en principio el Ebonex como soporte no tiene un efecto notable en el comportamiento electroquímico del catalizador. En el caso de las mezcla de Pt-RuO_2 son aún visibles las señales características del Pt, aunque estas sólo son ligeramente visible en el caso de la mezcla de platino con óxido de Ir.

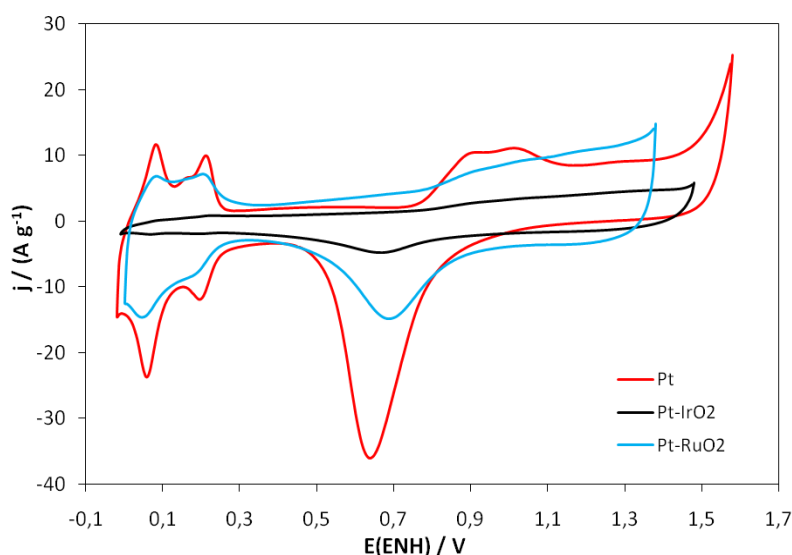


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos para mezclas de $\text{IrO}_2\text{-Pt}$, $\text{RuO}_2\text{-Pt}$ y Pt gcc soportados en Ebonex en $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, $v = 50\text{ mV s}^{-1}$; Atm. N_2 ; $T = \text{ambiente}$.

También es posible observar en estos voltamperogramas un primer indicador de la actividad de estos materiales respecto a la OER, siendo la mezcla Pt-RuO_2 sobre la que se presenta primero el inicio de la formación de oxígeno, cerca de 1.3V y el Pt puro el material que muestra un mayor sobrepotencial para el

inicio de la evolución del gas, aproximadamente a 1.5 V. En el caso de la mezcla Pt-IrO₂ se observa que la evolución de O₂ inicia a un potencial cercano a 1.4 V.

3.2 Evaluación del efecto del soporte respecto a la ORR.

El efecto del cambio de soporte respecto a la actividad de los catalizadores bifuncionales sobre la ORR fue estudiado mediante la técnica de electrodo rotatorio. Antes de realizar los experimentos de EDR, las soluciones fueron saturadas con oxígeno durante 20 min. Posteriormente se realizaron barridos lineales de potencial en dirección catódica, desde el Potencial a Circuito abierto, hasta potenciales anteriores a la evolución de hidrógeno. En la Figura 3, se muestran los resultados de los voltamperogramas lineales obtenidos al variar la velocidad de rotación del electrodo, fabricado con una mezcla de Pt-IrO₂ sobre Ebonex.

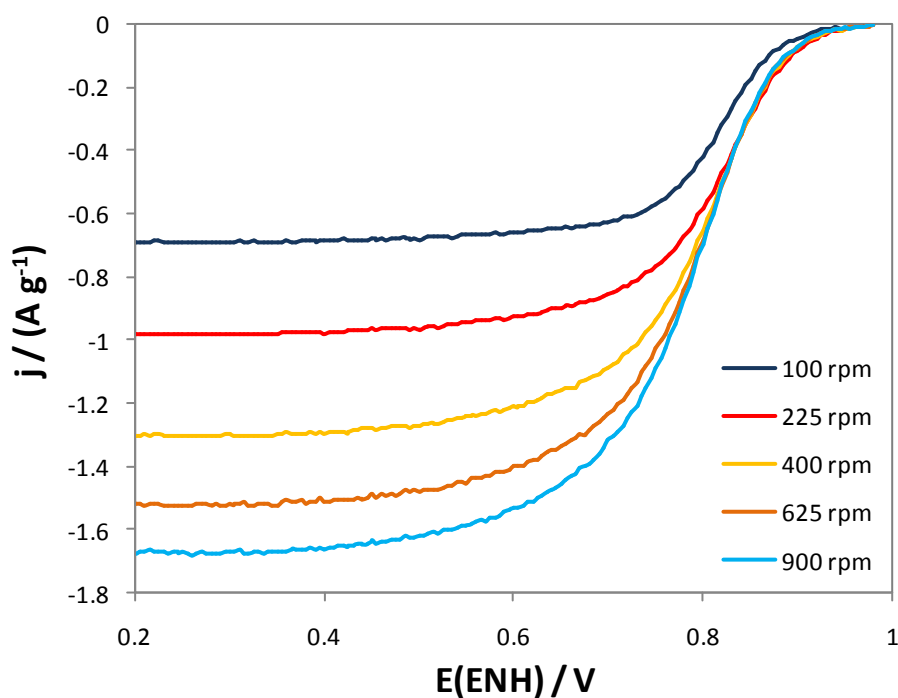


Figura 3. Voltamperometrías lineales para la ORR en electrodos de Pt-IrO₂, soportados en Ebonex en H₂SO₄ 0.5 M, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ y $T = \text{ambiente}$.

El comportamiento observado en la Figura 3 es similar al observado para el Pt sobre Vulcan, presentando un potencial de circuito abierto cercano a 1 V. Existe también una buena definición de las zonas clásicas de EDR respecto al control cinético, mixto y difusional. Estos resultados implican que la presencia del óxido de iridio en la mezcla no afecta el comportamiento del Pt para la ORR. Similarmente, el Ebonex no tendría ningún efecto notorio en el proceso de reducción de oxígeno, lo cual significa que podría emplearse este soporte para la ORR. Un comportamiento similar se observa en el caso de las mezclas catalíticas de Pt-RuO₂. Actualmente se realizan estudios más completos de la ORR sobre estos materiales para obtener los parámetros cinéticos de la reacción sobre estos catalizadores y soportes y poder realizar una comparación más precisa.

3.2 Evaluación del efecto del soporte respecto a la OER.

Para evaluar el efecto del soporte sobre la OER, se realizaron estudios de VL sobre electrodos de Pt-IrO₂ soportados tanto en Ebonex como en Vulcan, en soluciones de electrolito soporte saturado con N₂. En la Figura 4 se muestran las voltamperometrías lineales correspondientes a la OER para mezclas catalíticas de Pt-IrO₂ en ambos soportes. Se puede observar que la evolución de oxígeno ocurre a un potencial cercano a 1.5 V independientemente del soporte empleado. En principio esto indica que la formación de oxígeno es debida primordialmente al óxido de iridio y que el soporte en principio no tiene efecto en el sobrepotencial necesario para la ocurrencia de la reacción. En principio la presencia del Pt tampoco afecta el proceso de evolución. Por otra parte, sin embargo es posible notar un ligero aumento en la corriente de la OER cuando se emplea Ebonex respecto al Vulcan como soporte, esto podría significar una ventaja al momento de emplear el Ebonex como soporte para catalizadores bifuncionales. En el caso de la mezcla Pt-RuO₂, es observado un comportamiento similar y aunque la OER presenta un menor sobrepotencial en este material, es sabida la inestabilidad del óxido de rutenio y su posible corrosión a los potenciales anódicos de evolución.

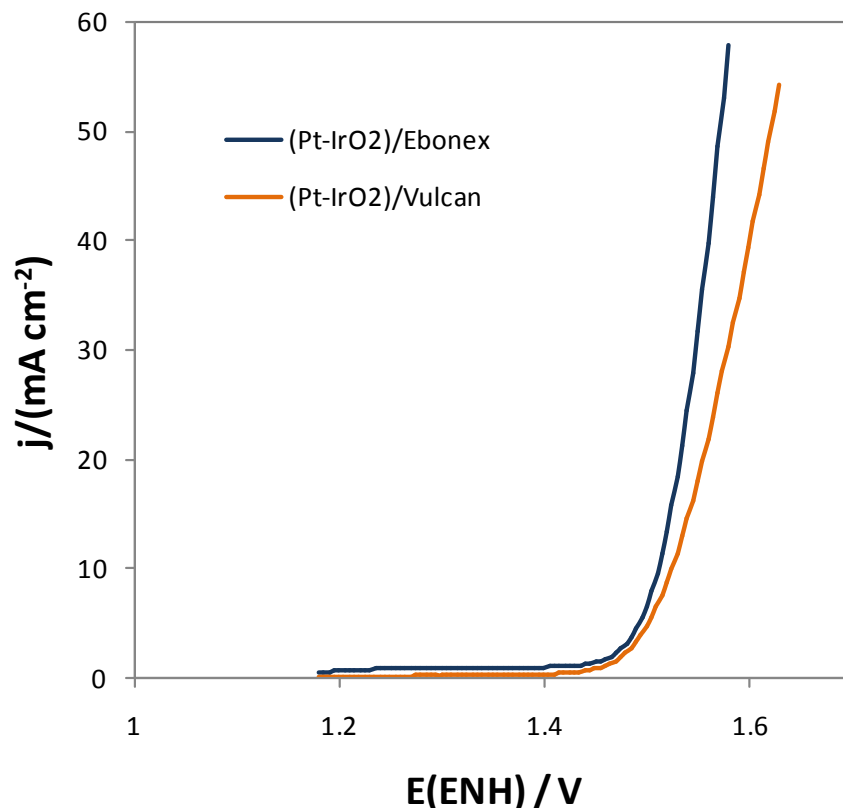
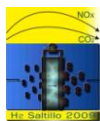


Figura 5. Voltamperometrías lineales para la OER en electrodos de Pt-IrO_2 , soportados en carbón vulcan y Ebonex en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ y $T = \text{ambiente}$.

4.- Conclusiones

De acuerdo a los resultados presentados, se puede señalar que el Ebonex es un prometedor soporte para catalizadores bifuncionales destinados a las URFC. Parece ser que el Ebonex no presenta un efecto notable en la ORR permitiendo que el Pt catalice la reacción de manera similar a su desempeño en otros soportes comunmente empleados como el vulcan. El Ebonex también presenta un adecuado medio para la dispersión del catalizador tal como se muestra de los resultados de VC. Finalmente, en la OER, el Ebonex como soporte para mezclas como Pt-IrO_2 permite obtener corriente un poco mayores que las encontradas al emplear vulcan. Si recordamos que además a los potenciales comunmente usados para la OER ($>1.4 \text{ V}$), el carbón se corroe facilmente, podríamos señalar que el Ebonex significaría un medio adecuado para soportar catalizadores para



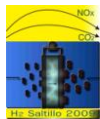
las reacciones del oxígeno. Mayores estudios deberán realizarse para aumentar la conductividad eléctrica del Ebonex y disminuir su tamaño de partícula para aumentar sus propiedades de dispersión de electrocatalizadores.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Zacatecas, Proyecto 81728 por el soporte financiero para este trabajo. También se agradece el apoyo obtenido a través del Proyecto P/PIFI-2007-33-07 de la DES de Ingenierías de la U.A.Z.

6.- Referencias

-
- ¹ B. L. García, R. Fuentes, J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.* 10 (2007) B108
 - ² J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1432
 - ³ S. Gilman and D. Chu in *Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and application*. Ed. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, Vol. 2 p. 652. Ed. John Wiley & Sons New York (2003)
 - ⁴ J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L. G. Arriaga. *J. Electrochem. Soc.* (2009) Submitted
 - ⁵ J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L. G. Arriaga. En proceso
 - ⁶ J. Ma, S. Sui, Y. Zhai, *J. Power Sources* 177 (2008) 470
 - ⁷ V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3794
 - ⁸ K. C. Neyerlin, G. Bugosh, R. Forgie, Z. Liu and Peter Strasser, *J. Electrochem. Soc.* 156 (3) (2009) B363
 - ⁹ G. Chen, S. R. Bare and T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1092
 - ¹⁰ G. Chen, C. C. Waraksa, H. Cho, D. D. Macdonald, T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.* 150 (9) (2003), E423
 - ¹¹ A. S. Fialkov, Russian *J. Electrochem.* 36 (2000) 4
 - ¹² S. K. Natarajan, J. Hamelin, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3751
 - ¹³ S. Y. Park, S. I. Mho, E. O. Chi, Y. U. Kwon, H. L. Park, *Thin Solid Films* 258 (1995) 5



PERSPECTIVES ON RESEARCH AND DEVELOPMENT OF MICROBIAL FUEL CELLS

A. Ortega-Martínez¹, A.L. Vázquez Larios¹, O. Solorza-Feria², H.M. Poggi Varaldo¹

¹Depto. Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal 14-740, 07360 México D.F., México. Correo electrónico: hectorpoggi2001@gmail.com y rareli@hotmail.com.

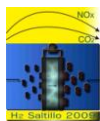
²Depto. Química, CINVESTAV-IPN, A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

ABSTRACT

Microbial fuel cells (MFC), is an anoxic electrochemical bioreactor where bacteria grow in the absence of oxygen in a chamber containing an anode which it may be covered by a biofilm. Microorganisms anoxically oxidize the organic substrate and electrons generated are released to the anode. Released protons are transferred to the cathode. Natural or forced aeration of the cathode supplies the oxygen for the final reaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + (1/2) \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. In this work, we present a critical review on MFC focused on subjects that are receiving a growing interest from the research and technological communities: (i) types of MFC, their relative advantages and disadvantages and ranges of application; (ii) development of biocathodes; (iii) enrichment procedures of microbial communities in MFC.

Recent research shows that one-chamber fitted with cathode aerated by natural aeration, and other special types of high performance MFC, have displaced the historical two-chamber MFC. Recent studies showed that electrochemically active bacteria (EAB) can be successfully enriched in MFC. The cost and eventual poisoning of the platinum catalyst used at the cathode is a major limitation to MFC application and economic viability. Researchers have started working on the concept of biocathodes that would use bacteria instead of platinum as a biocatalyst. Microbial enrichment of inocula seeded to MFC may provide a way to enrich the consortium with EAB, thus substantially increasing the transfer of electrons to the anode. Bioaugmentation of consortia in MFC with strains EAB, could contribute to the same goal.

Keywords: Microbial fuel cell, biocathodes, enrichment.



1.- Introduction

The current energy crisis has launched a renewed interest on alternative energy sources and non-fossil fuels. One promising technology is the direct production of electricity from organic matter or wastes in MFC. A MFC can be envisioned as a bio-electrochemical reactor that converts the chemical energy stored in chemical bonds into electrical energy via the catalytic activity of microorganisms under anoxic conditions.^{1, 2, 3} In addition to electricity generation, a MFC may significantly decrease the organic load of the effluent, acting as a wastewater treatment unit. MFC have also been tested as biochemical oxygen demand (BOD) sensors for monitoring treatment of wastewaters.⁴ Although the MFC research has increased in the last years, several issues remain to be solved.

Microbial fuel cells (MFC) that utilize wastewater or degradable biomass as fuel is a promising technology to carry out energy recovery and pollution control. A MFC is fundamentally an anaerobic process where bacteria grow in the absence of oxygen in a chamber containing an anode and form a biofilm that covers the anode. These bacteria act as a biocatalyst at the anode and replace the use of costly platinum catalyst at the anode.⁵ Of major concern is the optimization of MFC design in order to maximize power output and reduce the installation and operation costs. The cost of the platinum catalyst used at the cathode is a major limitation to MFC application and economic viability. For this reason some researchers have recently started working on the concept of biocathodes that would use bacteria instead of platinum as a biocatalyst at the cathode.⁶

The organic contaminants in wastewater are oxidized by electrochemically active bacteria or microbial consortium, and the resulting electrons are transferred directly or through natural mediators to the electrode.^{7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15} Mediatorless microbial fuel cells (ML-MFC) have been reported that do not require mediators to facilitate electron transfer to MFC electrodes.¹⁶ ML-MFC utilize electrochemically active bacteria or microbial consortium as biocatalysts to convert chemical energy into electrical energy. Several studies showed that electrochemically active bacteria can be successfully enriched in a microbial fuel cell format.^{7, 17, 18, 19, 20, 21} It has been proposed that the nature of both the inoculation source and the fuel used in ML-MFC is crucial to the types of EAB that eventually cover at the anode.²²

2.- Types of MFC and relative advantages and disadvantages

2.1. Two-compartment systems

A typical MFC consists of an anodic chamber (anaerobic) and a cathodic chamber (aerobic) separated by proton exchange membrane (PEM).^{23, 1} Microorganisms in the anodic chamber act as biocatalysts for the oxidation of the biodegradable organic matter. During this oxidation process, protons and electrons are produced. The latter are transferred to the anode and afterwards are transported through an external circuit to

the cathode, where they reunite with protons and oxygen to produce water. In this way, the flow of electrons produces an electrical current and an associated power. On the other hand, protons in the anodic chamber migrate through the solution reaching the proton exchange membrane. They pass through this membrane to the cathodic chamber and eventually they reach the cathode where the above mentioned formation of water occurs.^{3, 23, 24, 25}

This conventional two-compartment system has shown limitations in terms of power output due to the internal resistance of the system. Moreover, generally forced aeration of the cathodic chamber is required with a negative effect on the overall, net energy gain of the MFC which in turn it translates in higher operating costs of the cell.²⁶

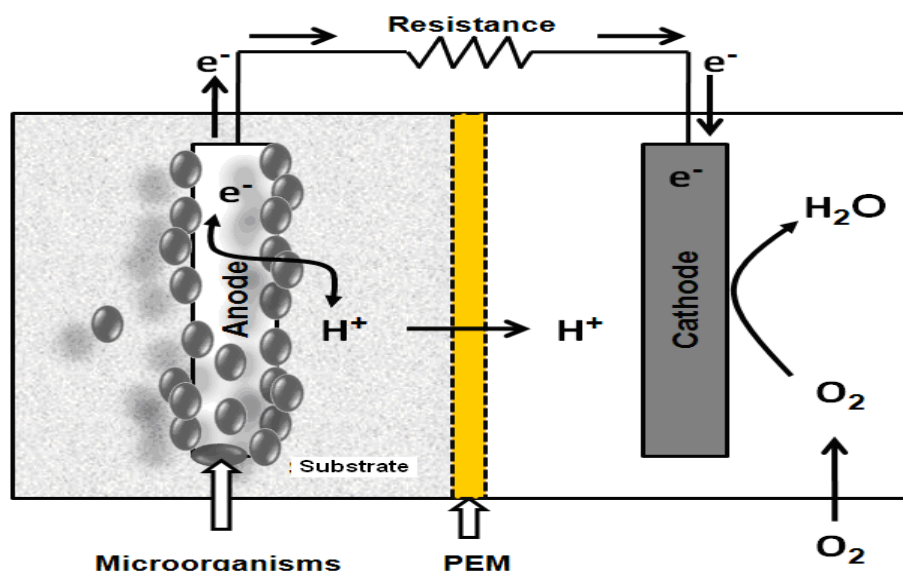


Figure 1. Two-compartments system

2.2. One-compartment systems

A simple and effective MFC design is that with one chamber (anodic chamber). In this design, the cathodic chamber is eliminated. In fact, the PEM is generally bound to the cathode, which is exposed to atmospheric air in one extreme side of the cell. Contact between cathode and air allows for aeration by natural convection, *i.e.*, the need for forced aeration of the cathode is circumvented, at least for lab scale MFC.^{1, 25} Some special one-chamber MFCs have been built without PEM, although their long term efficient operation remains to be demonstrated.²⁶

Liu and Logan²⁶ have designed an MFC consisting of an anode placed inside a plastic cylindrical chamber and a cathode placed outside, Figure 2a shows the schematic of laboratory prototype of the bioreactor. The anode was made of carbon paper without wet proofing. The cathode was either carbon electrode/ PEM assembly fabricated by bonding the PEM directly onto a flexible carbon-cloth electrode.

Rabaey *et al.*¹³ built an MFC that consisted of a robust cation exchange membrane, which was folded and sealed through soldering to provide a cylindrical structure (Figure 2b). The reactor was filled with graphite granules that performed as the anodic electrode material. The cathode comprised of a woven graphite mat with a high surface area tightly matched around the membrane. The cathodic electrolyte was a $K_3Fe(CN)_6$ solution in a phosphate buffer.

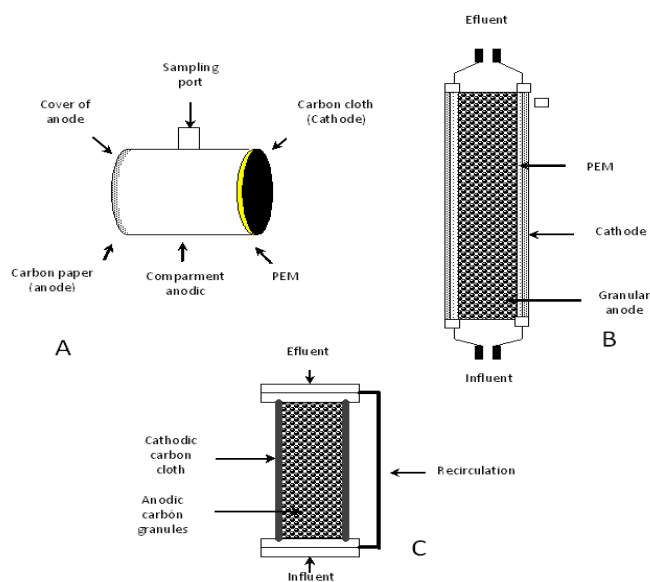
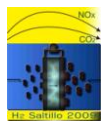


Figure 2. Schematics of one-compartment systems. A.²⁶ B.¹³ and C.²⁷

Zhang *et al.*²⁷ worked with an innovative MFC coined UAMMFC (for upflow air-cathode membrane-free microbial fuel cell) that consisted of a 4 cm-diameter and 13.5 cm-height cylindrical Plexiglas columns shown in Figure 2c. This MFC lacked a PEM. A conical shaped cover was placed at the top of the MFC to collect the treated effluent. Homogeneous holes were drilled on the wall of the anodic zone to form a total holes area of 62 cm^2 that were available for proton transport. Anodic carbon granules filled the anodic zone. External transport of electrons was facilitated with a graphite rod connected into the anode. The cathode was made of a flexible carbon cloth tightly bound to the wall in the anodic zone outside, resulting in an electrode distance as



close as possible. The cathode was prepared with fine C/Pt powders. The two electrodes were connected by copper wires to close the circuit.

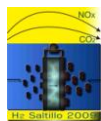
There are several advantages of using a single-chamber MFC versus a two-chambered system: increased mass transfer to the cathode; decreased operating costs, because it is not necessary to sparge the water; an overall decrease in reactor volume; and a simplified design.²⁸

3.- Biocathodes

Biocathodes are feasible in potentiostat-poised half cells, but only very few studies have investigated them in complete MFCs (Table I). Biocathodes may be advantageous over abiotic cathodes for several reasons. First, the cost of construction and operation of MFCs may be lowered. Metal catalysts or artificial electron mediators could be made superfluous in MFCs with biocathodes, because microorganisms can function as catalysts to assist the electron transfer. In addition, under some special conditions, microorganisms, such as algae, can produce oxygen through photosynthetic reactions, omitting the cost for an external oxygen supply. Second, biocathodes may improve MFC sustainability, because problems with sulfur poisoning of platinum or consumption and replenishment of electron mediator will be eliminated. Third, the microbial metabolism in biocathodes may be utilized to produce useful products or remove unwanted compounds. Biocathodes can also be involved in the nitrogen removal process during wastewater treatment by reducing nitrate compounds (i.e., denitrification). By using denitrification in MFCs, electrons from organic waste oxidation can be used, rather than external electron donors, such as ethanol, methanol, or hydrogen gas, which are commonly added to denitrification bioreactors.⁶

3.1 Aerobic Biocathodes

In general, biocathodes can be classified as aerobic and anaerobic biocathodes, depending on the terminal electron acceptors adopted in the cathode. Oxygen is the most popular terminal electron acceptor for the cathode reaction in MFCs, because of its high redox potential and abundance in the air, as well as relatively low cost to supply. Several studies utilized microorganisms to assist the oxidation of transition metal compounds, such as Mn(II) or Fe(II), for electron delivery to oxygen. In addition, bacteria in the cathode benefited the reaction by supplying oxygen.⁶



3.2. Anaerobic Biocathodes

In the absence of oxygen, other compounds, such as nitrate, sulphate, iron, manganese, selenate, arsenate, urinate, fumarate and carbon dioxide can function as terminal electron acceptors (note here that iron and manganese do not function as electron mediators under anaerobic conditions).

Among commonly found compounds, nitrate, iron, and manganese have a relative metabolic activity close to oxygen, while sulfate has a much lower relative activity. Regarding their redox potentials, the cathodic potential with nitrate, manganese, and iron as terminal electron acceptors is comparable to oxygen. On the other hand, sulphate has a negative potential, eliminating a favorable energy generation. Thus, based on metabolic activity and their electrochemical property, nitrate, iron, and manganese are promising as terminal electron acceptors in an anaerobic cathode. An advantage of using an anaerobic biocathode instead of an aerobic biocathode is the elimination of oxygen diffusion into the anode via the PEM, preventing the loss of electrons to oxygen rather than the electrode.⁶

Table I. Application of biocathodes in microbial fuel cells

Type Cell	Electrodes	Operation Mode	Inoculum	Substrate	Power density (W/m ³)	Membrane	Terminal electrons acceptor	Reference
Two-chamber	Plain granular graphite	Batch	Sludge	Start-up stage: domestic wastewater Steady stage: Synthetic wastewater	0.13±0.04 6.46±1.93	Ultrex	Oxygen Nitrate	85
Two-chamber	Non wet-proof carbon paper	Batch	Swage	Start-up stage: domestic wastewater Steady stage: Synthetic wastewater	0.19	Nafion	Nitrate	5
		Batch			83±11			86
Tubular	Granular graphite	Continuous	Effluent from MFC, sludge and sediment	Sodium Acetate	65±5	Ultrex CM17000	Manganese	
Tubular	Granular graphite	Continuous	Effluent from MFC, sludge and sediment	Sodium Acetate	8	Ultrex CM17000	Nitrate	87
Two-chamber	Graphite rods	Batch	Aerobic sludge	Sodium Acetate	0.11	Ultrex CM17000	Oxygen	88

4.- Enrichment

4.1 Microbial fuel cells make it possible to generate electricity using bacteria

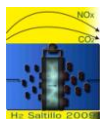
It has been known for almost one hundred years that bacteria could generate electricity,²⁹ but only in the past few years has this capability become more than a laboratory novelty. The reasons for this recent interest in using bacteria to generate electricity are a combination of the need for new sources of energy, discoveries about microbial physiology related to electron transport, and the advancement of fuel-cell technologies. In a microbial fuel cell (MFC), bacteria are separated from a terminal electron acceptor at the cathode so that the only means for respiration is to transfer electrons to the anode. The electrons flow to the cathode as a result of the electrochemical potential between the respiratory enzyme and the electron acceptor at the cathode. Electron transfer from the anode to the cathode must be matched by an equal number of protons moving between these electrodes so that electroneutrality is preserved.³⁰

Microbial fuel cells (MFCs) are devices that convert chemical energy into the form of electricity through the catalytic activity of microorganisms.^{15, 16, 17, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39} Many different bacteria can produce a modicum of electricity in an MFC if a mediator (electron shuttle) is used to facilitate the transfer of electrons between the bacterial cell and the working electrode (anode) in the system.^{15, 35, 36} However, such mediated fuel cells (Figure 3A) tend to be inefficient, expensive, and produce low levels of power.

Recently, a number of bacteria (dubbed “electrochemically active bacteria, or EAB) have been found to possess the ability to transfer electrons from oxidized fuel (substrate) to a working it possible to establish mediator-less MFCs (Figure 3B).

4.2 Mediator-less MFC

A mediator-less MFC was first demonstrated by Kim *et al.*¹⁶ in which anaerobically grown cell suspensions of the metal reducing bacterium, *S. putrefaciens* produced a quasi-reversible cyclic voltammogram (CV) with a reductive peak at -0.32 V and an oxidation peak at 0.03 V against a saturated calomel electrode (SCE). The apparent redox potential was -0.15 V against a SCE, which is about 0.05 V against a normal hydrogen electrode (NHE).¹⁶ No redox peaks were observed in the CV test of the aerobically grown *S. putrefaciens* cells. These results suggested that, as long as anaerobic conditions were maintained, direct electron exchange should be possible using *S. putrefaciens*.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Table II. Comparison of MFC performances

Biocatalyst	Operation condition	Operation Mode	Anode mediator	Cathode Mediator	Power density (mW/m ²)	Sources
Enriched microbial consortium	thermophilic	Continuous	none	None	1030 ± 340	63
Enriched microbial consortium	mesophilic	Continuous	none	None	560	21
<i>Shewanella oneidensis</i>	mesophilic	Continuous	yes	Yes	3000	62
Enriched microbial consortium	mesophilic	Batch	none	None	8.3	10
<i>Shewanella putrefaciens</i>	mesophilic	Batch	none	none	0.32	17
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	mesophilic	Batch	none	none	16	58
<i>Rhodospirillum rubrum</i>	mesophilic	Batch	none	yes	8.2	7
enriched microbial consortium	mesophilic	Batch	none	yes	480	66
enriched microbial consortium	mesophilic	Batch	none	none	1330	28
enriched microbial consortium	mesophilic	Batch	none	yes	3600	20
enriched microbial consortium	mesophilic	Batch	yes	yes	788	67

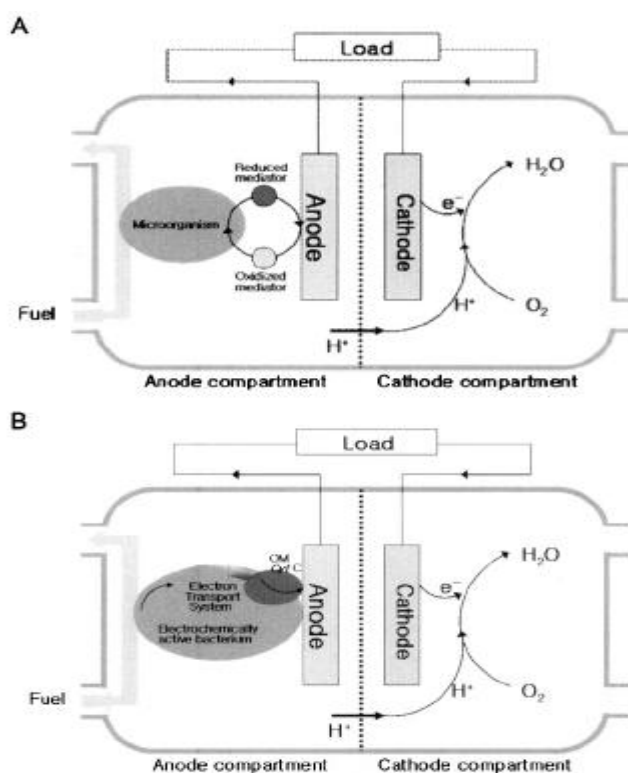


Figure 3. Two microbial fuel cell systems. A. Mediated-MFC, B. Mediator-less MFC.⁴⁰

Direct electron transfer from cells of *S. putrefaciens* to an electrode was also tested using an MFC-type electrochemical device and lactate as the fuel.^{16, 17}

When the circuit was not connected between anode and cathode electrodes (i.e., open circuit), the cells did not consume lactate,⁴¹ while under the closed circuit condition, *S. putrefaciens* consumed lactate and generated electricity.^{15, 16} To our knowledge, this was the first experimental verification of a mediator-less MFC operation. Based on both CV and MFC results, Kim *et al.*¹⁶ also proposed that the electrochemical activity of bacterial cell suspensions was due to the presence of electrochemically active compounds on the cell surface such as cytochromes as depicted in (Figure 4). With regard to this, it is notable that, based on genome analyses, *S. oneidensis* strain MR-1 has 43 possible cytochrome *c* genes on the whole genome sequence,^{42, 43} while another electrochemically active DMRB (dissimilatory metal reducing bacteria), *Geobacter sulfurreducens* has more than 100.^{44, 45} It is also notable for both organisms, that a number of these *c*-type cytochromes are located on the outer membrane of the organism, well sited for their role in extracellular electron exchange.

To our best knowledge, there is no report on the thermophilic mediatorless microbial fuel cells using electrochemically active microbial consortium. However, there is a report that investigates the use of a single thermophilic microorganism to generate electricity in a MFC with a mediator at elevated temperatures (Table II).⁴⁵

4.3 Electrochemically Active Bacteria and Mediator-less MFCs

Recently, a number of microorganisms have been isolated based on their ability to use oxidized metal ions including Fe (III) and Mn (IV) as their electron acceptors.^{46, 47} In anoxic environments, most microbial electron acceptors such as nitrate, sulphate and carbon dioxide are essentially water soluble both before and after reduction. However environmental Fe (III) and Mn (IV) minerals, which are used as electron acceptors by the DMRB, usually exist as insoluble (solid) oxyhydroxide minerals at neutral pH levels. Thus the DMRB face the problem of communicating electrochemically with solid substrates that are by definition unavailable to the membrane-bound enzymes usually involved in respiration. To overcome this obstacle, the DMRB employ several strategies including: 1) the utilization of naturally existing electron shuttles (such as humic substances) as mediators;^{48, 49, 50} 2) the production of their own mediators;⁷¹ and, 3) the use external (outer membrane) components to effect directly electron transfer to the metals. Multiheme *c*-type cytochromes are thought to play a major role in this unique electron transport system (ETS) and outer membrane cytochromes are believed to be the contact point to externally located Fe (III) and Mn (IV) bearing minerals. Among the DMRB, *Shewanella oneidensis* (formerly *S. putrefaciens*),^{42, 53, 54} and *Geobacter sulfurreducens*,^{44, 45, 55, 56} are found to localize some of the *c*-type cytochromes on the outer membrane, rendering the cells electrochemically active in mediator-less MFC systems.^{15, 16, 57, 58} Electrochemical activities have been observed in other DMRB such as *Aeromonas hydrophila*,⁵⁹ *Rhodospirillum rubrum*,⁷ *Desulfobulbus propionicus*³⁰ as well as some fermentative microorganisms such as *Clostridium butyricum*⁶¹ and *Enterococcus gallinarum* (Table III).¹⁹

Dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB), which are capable of the reduction of solid metal oxides, are known EAB species, including *Geobacter* and *Shewanella* spp (Table III).^{16, 41, 45} It was shown that the anode electrode in MFCs served as the electron acceptor for growth and metabolism of EAB, which are capable of current production in the absence of a mediator.⁴¹ Not only did single strains demonstrated this ability in MFC,^{7, 58, 62} but some bacterial consortia also have been enriched on anodes of MFCs, using organic materials in wastewater as fuel and recovering electrons as the current.^{10, 22, 63, 64} This enrichment technique was explored using sludge collected from a cornprocessing wastewater treatment plant as the inoculum. During the operation, repeated wastewater replacements were coupled with current increase.¹⁰

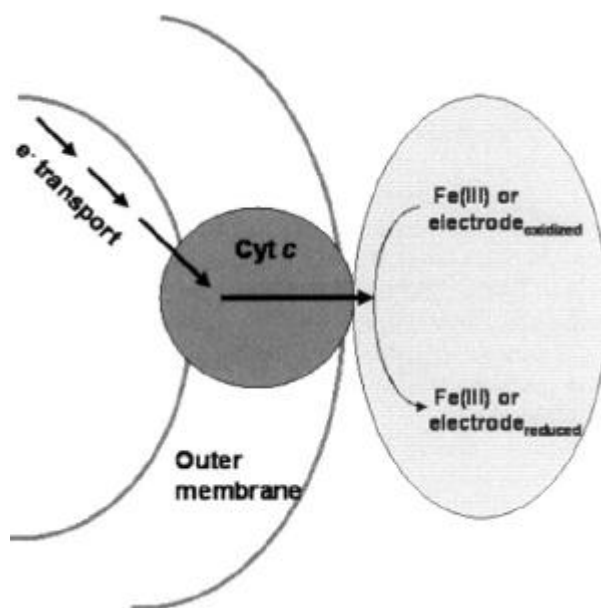


Figure 4. Proposed electron transport by outer membrane cytochrome to oxidized metal or electrode.⁴⁰

Furthermore, enrichments of MFCs were made with continuous feeding of various different fuels, including artificial wastewater containing acetate, propionate, or artificial wastewater containing glucose and glutamate.²² In most cases, current from MFCs was stably generated within 3 weeks under given feeding rates and fuel concentrations. The results revealed that the bacterial population in the MFC was different from that in the original inoculum^{10, 64} and microbial populations in MFCs were dependent on the fuel used. Among the previous research on MFCs, nonfermentative fatty acids such as acetate and butyrate were favorably used as the fuels^{22, 63} to enrich EABs, which are capable of current production without co-metabolism of fermentation. The MFCs fed fermentable substrates such as glucose and glutamate²² showed more diverse bacterial populations on anode electrodes than those fed nonfermentable substrates such as acetate.

However, many species known as non-EABs were also present in MFCs fed with acetate. Formate is also a nonfermentable fatty acid that can be metabolized directly by bacteria. It is also known both as an intermediate and as a precursor in the synthesis of acetate from a single carbon source by acetogenic bacteria. This synthesis process is known as the acetyl-CoA pathway. To our knowledge, there is no report on the use of formate as a fuel for MFCs.⁶⁵

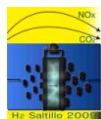


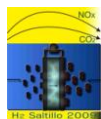
Tabla III. Mediator-less microbial fuel cell operation using metal reducing bacteria

Metal reducing Bacteria	Reference
<i>Aeromonas hydrophila</i>	59
<i>Clostridium butyricum</i>	52
<i>Desulfobulbus propionicus</i>	60
<i>Enterococcus gallinarum</i>	19
<i>Geobactersulfurreducens</i>	58
<i>Rhodoferrax ferrireducens</i>	7
<i>Shewanella putrefaciens</i> (<i>Shewanella oneidensis</i>)	16, 17

4.4 Enrichment of electrochemically active bacteria

Electrochemical techniques are used in various fields of biology, for example in biochemistry to characterize redox proteins and in biotechnology to develop biosensors, bioelectrochemical synthetic processes, and biofuel cells.⁶⁸ Although a large number of redox proteins are electrochemically active, the peptide chain adjoining the redox center of the protein hinders direct electron transfer between the redox proteins and an electrode. Modifications of the protein or the electrode surface can increase the rate of the electrochemical reactions.⁶⁹ In most cases, intact microbial cells that contain active redox proteins are electrochemically inactive, as their cell walls and other surface structures are electrically non-conductive. Mediators can be used to facilitate the transfer of electrons between microbial cells and an electrode.^{32, 70} Alternatively, the bacterial cells can be modified with hydrophobic conducting compounds to increase electrochemical activity.^{71, 72}

Experiments with *Shewanella putrefaciens* showed that under conditions where electron were not present, its metabolism was stimulated by the presence of the MFC anode.¹⁶ Based on these simple observations, it was posited that the anode itself should offer a pathway for the isolation of EAB via anaerobic enrichment. Thus, “Enrichment” using an MFC system was initially proposed⁷³ as a tool for selecting electrochemically active consortia (Figure 5). This technique was explored using sludge collected from a corn-processing wastewater treatment plant as the inoculum. The anode compartment of the MFC was inoculated with the sludge and fed with wastewater from the same source. The cathode compartment contained a buffer under continuous aeration and the two compartments were separated by a cation exchange membrane (i.e. it was an MFC!).¹⁰



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Table IV. Comparison of bacterial communities in MFCs enriched with different fuels.

Fuel value as COD ^a)	Class (%)						Ref
	<i>α-Proteobacteria</i>	<i>β-Proteobacteria</i>	<i>γ-Proteobacteria</i>	<i>δ-Proteobacteria</i>	<i>Firmicutes</i>	<i>Others</i>	
Glucose/ glutamate (copiotrophic, 200)	1.4	6.8	36.5	14.9	27.0	13.4	22
Glucose/ glutamate (copiotrophic, 200)	64.4	21.1	3.3	0	0	11.1	76
SPW ^b (400)	27.2	40.9	0	0	4.5	27.1	76
River water (≈ 5)	10.8	46.2	12.9	12.9	0	17.2	76
Acetate (300)	7.0	1.7	17.3	68.8	1.0	3.8	76
Propionate (100)	0	19.4	22.4	10.2	0	41.8	76

^aCOD unit measured in mg/L

^bSPW: starch processing wastewater

An open circuit potential (OCP) of around 0.6 V was connected through a 10 Ω resistance the potential dropped to 20 mV, which corresponds to a current of 20 μ A. When an aliquot of anode solution was replaced with new wastewater (fuel), the current increased. This current increase was concomitant with COD reduction. Repeated wastewater replacements were coupled with current increase up to 1.2 mA. Similar patterns were also observed in all MFCs which had been inoculated with activated sludge or anaerobic digester sludge.¹⁰

These results suggest that EAB propagated in the MFC and that wastewater and/or sludge of enrichment (Figure 5A top). The electricity production might be the result of electrons transferred to the electrode by EAB after they metabolized electron donor(s) in the wastewater in the absence of any other electron acceptors (Figure 5A middle). Because it is thought that the electrode reducing step is an energy conserving microbial respiration process,^{10, 57} EAB could be enriched during MFC operation. If the enrichment step is stabilized, the electron donor(s) consumption in the wastewater could be metabolized faster than of previous step (Figure 5A bottom).

Furthermore, enrichment cultures were made with various nutritional characteristics, including copiotrophic cultures enriched with artificial wastewater containing acetate,⁷⁴ propionate or artificial wastewater containing glucose and glutamate,²² and oligotrophic cultures with artificial wastewater,⁷⁵ or river water (Table V).^{64, 75}

The small ribosomal RNA genes have been amplified and sequenced from the MFCs enriched with different fuels in the laboratory.^{7, 48, 57} Comparison showed that the population of bacteria that dominates the electrode is dependent on both the type and concentration of the electron donor used as fuel (Table IV). When artificial

wastewater was used, *γ-Proteobacteria* and *Firmicutes* bacteria were most abundant under copiotrophic conditions; however, oligotrophic MFC was dominated by *α-Proteobacteria*. On the other hand, oligotrophic MFC enriched using river water contained a bacterial population dominated by *β-Proteobacteria*. Acetate and propionate, both non-fermentable electron donors, were occupied by different bacterial populations with around 70% of *δ-Proteobacteria* and 41% of other classes respectively. These differences were further substantiated by a denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) method to examine the small ribosomal RNA genes of the MFCs (Figure 6).

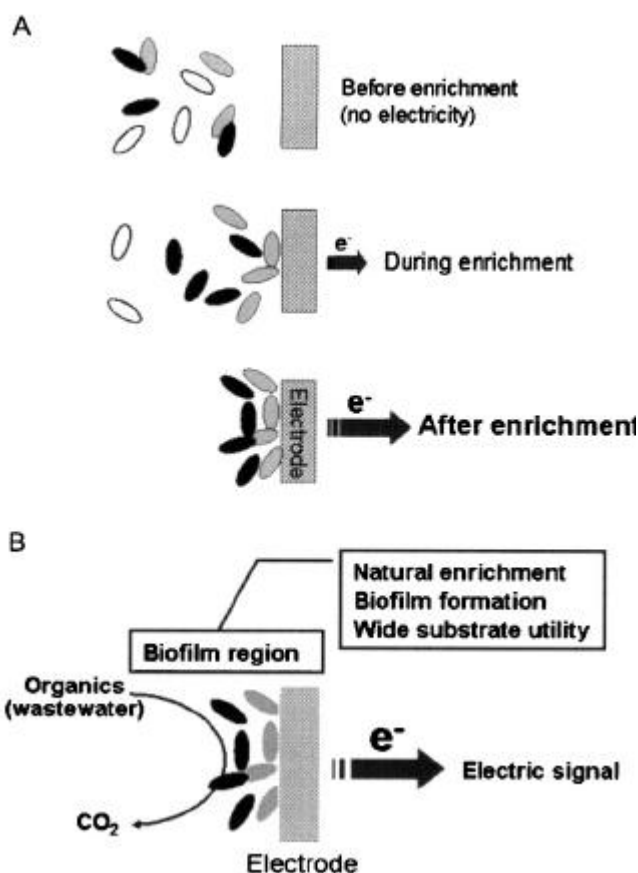
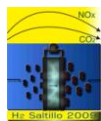


Figure 5. Enrichment steps. (A) and enriched electrode (B) in microbial fuel cell.⁴⁰

Oligotrophs are microorganisms that grow in environments low in nutrient concentrations such as oceans, clear lakes and groundwater aquifers.⁷⁷ The microorganisms present in environments with low levels of nutrients grow under apparently optimal conditions. However, it is not easy to cultivate oligotrophs under laboratory conditions and most of them are therefore classified as “yet to be cultured bacteria”. The ability of



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

bacteria to grow in this way has a number of important biotechnological, medical and environmental implications,^{78, 79} especially regarding MFC application as a BOD sensor.⁸⁰ It has been found that the majority of the bacteria enriched in an MFC are not easily cultivated and no information about oligotrophic communities in MFCs has been available so far.⁸¹ Molecular techniques are now widely applied to assess the diversity of microbial communities by analyzing the 16S rDNA sequence. Molecular ecological techniques include denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE), restriction fragment length polymorphism (RFLP) and 16S rDNA sequencing. These methods are much less time consuming than traditional isolation and cultivation methods [82]-[84] and may be the methods of choice to analyse oligotrophic communities.

Fermentable substrates showed more diverse bacterial populations in the MFC than that of non-fermentable substrates (such as acetate) based on 16S rDNA analyses. This could be due to nutritional characteristics of electron donors.

Non-EAB may also be present in the electrochemically active MFC consortia. These microbes may play a critical role in generating electron donor(s) for the EAB as a result of their metabolism.

Table V. The diversity comparison of oligotrophic communities in the mfcs enriched river water or artificial wastewater.

Classes	Oligotrophic MFCs fed with	
	River water (%)	Artificial wastewater (%)
<i>Alphaproteobacteria</i>	10.8	64.5
<i>Betaproteobacteria</i>	46.2	21.1
<i>Gammaaproteobacteria</i>	12.9	3.3
<i>Deltaproteobacteria</i>	12.9	
<i>Bacteroidetes</i>	8.6	7.8
<i>Actinobacteria</i>		3.3
<i>Acidobacteria</i>		5.4
<i>Verrucomicrobia</i>		1.1
<i>Chloroflexi</i>		2.1

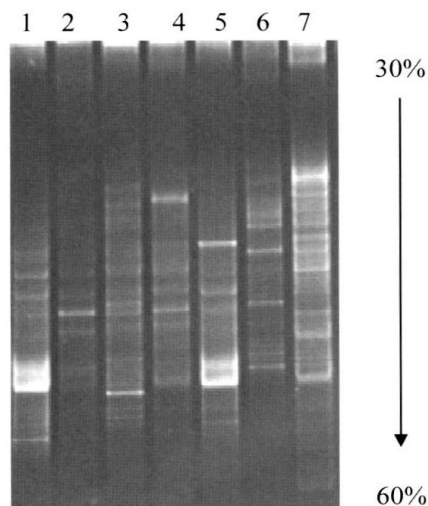


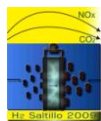
Figure 6. Comparison of DGGE patterns of microbial communities of various MFCs. Denaturing gradients used from 30 to 60%. Lane 1, Sludge (inoculum); lane 2, Acetate enriched MFC; lane 3, Artificial wastewater (copiotrophic) enriched MFC; line 4, Starch wastewater enriched MFC; lane 5, Starch wastewater; lane 6, Acetate control MFC; lane 7, Artificial wastewater (oligotrophic) enriched MFC.⁶⁴

5.- Conclusion

Power output of MFC can be limited by high values of its internal resistance (R_i). So far, R_i has been minimized by the extensive use of Pt for connectors and cathode catalyst. Yet, Pt is very expensive and research on more economic new materials and catalysts is a dynamic area of development. Biocathodes are a welcome advancement in the quest to implement MFCs for practical applications, such as wastewater treatment and sediment MFCs, because of potential cost savings, waste removal, and operational sustainability.

Few studies have described biocathodes in complete MFCs. Results from potentiostat-poised half cells and electrolytic cells, on the other hand, showed that biocathodes are promising substitutions for abiotic cathodes in MFCs. Biocathodes are a welcome advancement in the quest to implement MFCs for practical applications, such as wastewater treatment and sediment MFCs, because of potential cost savings, waste removal, and operational sustainability.

The bacterial electron-transfer mechanisms in the cathode must be fully understood. This is required to ascertain the limitations of electron transfer from cathode to microorganism, and to subsequently reduce the biological overpotentials. Several successful implementations of biocathodes must be demonstrated without external power supplies. The current advances with biocathodes in potentiostat- poised half cells cannot



automatically guarantee the same results in complete MFCs, because an applied potential overcomes many limitations occurring in MFCs, such as anodic charge – and anolyte – resistances. A competitive advantage of electrochemically active bacteria over other bacteria in the cathode must be sustainable, especially in natural systems or when wastewater is used as the catholyte. The presence of other electron donors than the electrode could disturb the cathodic electron flow, and therefore the electric current in MFCs.

Mediator-less MFC systems can use biomass as a fuel source both directly and indirectly by the catalytic activity of microorganisms. Additionally, MFC systems directly produce electricity suggesting that they don't require advance processes to purify (separate) energy resources.

In this review, we have discussed physical and biochemical properties of electrochemically active bacteria as biocatalyst in mediator-less MFC systems and their unique electron transport chain. We also investigated several rate limiting steps. This was a very helpful approach to understand the working of MFC systems, and to optimize the systems for environmental process such as wastewater treatment systems. Based on the discussion here, we may propose that mediator-less MFC systems can be a novel energy production systems in terms of renewable, sustainable energy as well as pollutant control process. Indeed, mediator-less MFC systems have a great potential for future technology.

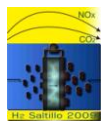
MFC systems can be a tool for selecting EAB consortia. The differences in bacterial populations between the enriched cultures may also be due to the types of fuel cells used for the enrichment studies. Diverse bacterial populations in MFCs enriched under different conditions show that electrochemical activity is not restricted to a few phyla of bacteria. With a deeper understanding of these EAB, we could manipulate them to play an important role in biogeochemical recycling in the future. MFC have the potential to be selective devices for culturing microorganisms, especially EAB, by determining the type and concentration of electron donor and acceptor the type of MFC to be used.

6.- Acknowledgment

The authors appreciate the technical assistance and support of the environmental biotechnology and renewable energies R & D group. Mexican CONACyT granted a graduate a fellowship to Ana Line Vazquez Larios and Areli del Carmen Ortega Martinez.

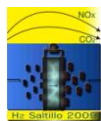
7.- References

- ¹ Z. Du, H. Li and T. Gu., *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 464.



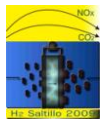
IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ² E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Shröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete and K. Rabaey, "Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology", *Environ Sci Tech.* 40 (2006) 5181.
- ³ B. Min and B. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5809.
- ⁴ I.S. Chang, J.K. Jang, G.C. Gil, M. Kim, H.J. Kim, B.W. Cho and B.H. Kim, *Biosensors and Bioelectronics* 19 (2004) 607.
- ⁵ O. Lefebvre, A. All-Mamun and H.Y. Ng, *Water Sci. Technol.* (2008).
- ⁶ Z. He, L.T. Angenent, *Int. Sci.* 19 (2006) 2009.
- ⁷ S.K. Chaudhuri and D.R. Lovley, *Nature Biotechnol.* 21(2003) 1229.
- ⁸ G.C. Gil, I.S. Chang, B.H. Kim, M. Kim, J.K. Jang, H.S. Park and H.J. Kim, *Biosens. Bioelectron.* 18(2003) 327.
- ⁹ J. K. Jang, T. H. Pham, I. S. Chang, K. H. Kang, H. Moon, K. S. Choo and B. H. Kim, *Process. Biochem.* 39 (2004) 1007.
- ¹⁰ B. H. Kim, H. S. Park, H. J. Kim, G. T. Kim, I. S. Chang, J. Lee and N.T. Phung, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 63 (2004) 672.
- ¹¹ S.E. Oh and B.E. Logan, *Water Res.* 39 (2005) 4673.
- ¹² B.E. Logan, *Water Sci. Technol.* 52 (2005) 31.
- ¹³ K. Rabaey, P. Clauwaert, P. Aelterman and W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8077.
- ¹⁴ P. Aelterman, K. Rabaey, H.T. Pham, N. Boon and W. Verstraete, *Sci. Technol.* 40 (2006) 3388.
- ¹⁵ G.M. Delaney, H.P. Benetto, J.R. Mason, H.D. Roller, J.L. Striling and C.F. Thurtson, *Chem. Tech Biotechnol.* 34B (1984) 13.
- ¹⁶ B.H. Kim, H.J. Kim, M.S. Hyun and D.H. Park, *J. Microbiol. Biotechnol.* 9 (1999) 127.
- ¹⁷ H.J. Kim, H.S. Parck, M.S. Hyun, I.S. Chang, M. Kim and B.H. Kim, *Microbiol. Technol.* 30 (2002) 145.
- ¹⁸ J. Lee, N.T. Phung, I.S. Chang, B.H. Kim and H.C. Sung, *FEMS Microbiol Lett.* 223 (2003) 185.
- ¹⁹ G.T. Kim, M.S. Hyun, I.S. Chang, H.J. Kim, H.S. Park, B.H. Kim, S.D. Kim, J.W.T. Wimpenny and Weightman, *J. Appl. Microbiol.* 99 (2005) 978.
- ²⁰ K. Rabaey, G. Lissens, S. Siciliano and W. Verstraete, *Biotechnol. Lett.* 25 (2003) 1531.
- ²¹ H. Moon, I.S. Chang and B. H. Kim, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 621.
- ²² Y.F. Choo, J. Lee, I.S. Chang and B.H. Kim, *Microbiol. Biotechnol.* 16 (2006) 1481.
- ²³ S. Oh, B. Min and B. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4900.
- ²⁴ S. Oh and B. Logan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 70 (2006) 162.
- ²⁵ B. Logan, *Environ. Sci. Technol.* (2004) 161.
- ²⁶ H. Liu and B. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 38(2004) 4040.
- ²⁷ J.N. Zhang, Q.L. Zhao, S.J. You, J.Q. Jiang and N.Q. Ren, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 1017.
- ²⁸ H. Liu, S. Cheng and B. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 658.
- ²⁹ M.C. Potter, *Proc. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 84 (1911) 260.
- ³⁰ E. Logan and J.M. Regan, *Sci. Direct.* 14 (2006) 12.
- ³¹ T. Akiba, H.P. Benetto, J.L. Striling and K. Tanaka, *Biotechnol. Lett.* 9 (1985) 11.
- ³² M. Allen, and H.P. Benetto, *Appl Biochem Biotech.* 39 (1993) 27.
- ³³ H.P. Benetto, G.M. Delaney, J.R., Mason, H.D. Roller, J.L. Striling and C.F. Thurtson, *Biotechnol. Lett.* 7 (1985) 699.
- ³⁴ H.P. Benetto, J. Box, G.M. Delaney, J.R. Mason, H.D. Roller, J.L. Striling and C.F. Thurtson, *In Turner A.P.F.* (1987) 291.
- ³⁵ H.D. Roller, H.P. Benetto, G.M. Delaney, J.R. Mason, J.L. Striling and C.F. Thurtson, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 34B (1984) 3.
- ³⁶ J.L. Striling, H.P. Benetto, G.M. Delaney, J.R. Mason, H.D. Roller, K. Tanaka and C.F. Thurtson, *Biochem. Soc. Trans.* 11 (1983) 451.
- ³⁷ S. Tanisho, N. Kamiya and N. Wakao, *Bioelectrochem. Bioenergy* 21 (1989) 25.
- ³⁸ C.A. Vega and I. Fernandez, *Bioelectrochem. Bioenergy* 17 (1987) 217.
- ³⁹ X. Zhang and A. Halme, *Biotechnol. Lett.* 17 (1995) 809.



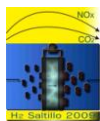
IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁴⁰ I.S. Chang, H. Moon, O. Bretschger, J.K. Jang, H.I. Park, K.H. Nealson and B.H. Kim, *Microbiol. Biotechnol.* 16 (2006) 163.
- ⁴¹ B.H. Kim, H.J. Kim, M.S. Hyun and D.H. Park, *J. Microbiol. Biotechnol.* 9 (1999) 365.
- ⁴² J.F. Heidelberg, I.T. Paulsen, K.E. Nelson, E.J. Gaidos, W.C. Nelson, T.D. Read, J.A. Eisen, R. Seshadri, N. Ward, B. Methe, R.A., Clayton, T. Meyer, A. Tsapin, J. Scott, M. Beanan, L. Brinkae, S. Daugherty, R.T. DeBoy, R.J. Dodson, A.S. Durkin, D.H. Haft, J.F. Kolonay, R. Madupu, J.D. Peterson, L.A. Umayam, O. White, A.M. Wolf, J. Vamathevan, J. Weidman, M. Impraim, K. Lee, K. Berry, C. Lee, J. Mueller, H. Khouri, J. Gill, T.R. Utterback, L.A. McDonald, T.V. Feldblyum, H.O. Smith, J.C. Venter, K.H. Nealson and C.M. Fraser, *Nat. Biotechnol.* 20 (2002) 1118.
- ⁴³ T.E. Meyer, A.I. Tsapin, I. Vandenberghe, L. Smert, D. Fishman, K.H. Nealson, M.A. Cusanovich and J.J. Van Beeumen, *OMICS*, 8 (2004) 57.
- ⁴⁴ H. Monn, I. S. Chang, J. K. Jang and B. H. Kim, *Biotechnol. Lett.* 26 (2004) 1917.
- ⁴⁵ B.A. Methé, K.E. Nelson, J.A. Eisen, I.T. Paulsen, W. Nelson, J.F. Heidelberg, D. Wu, M. Wu, N. Ward, M.J. Beanan, R.J. Dodson, R. Madupu, L.M. Brinkae, S.C. Daugherty, R.T. DeBoy, A.S. Durkin, M. Gwinn, J.F. Kolonay, S.A. Sullivan, D.H. Haft, J. Selengut, T.M. Davidsen, N. Zafar, O. White, B. Tran, C. Romero, H.A. Forberger, J. Weidman, H. Khouri, T.V. Feldblyum, T.R. Utterback, S.E. Van Aken, D.R. Lovley and C.M. Fraser, *Science* 302 (2003) 1967.
- ⁴⁶ B. Min, J. Kim, S. Oh, J.M. Regan and B.E. Logan, *Water Res.* 39 (2005) 4961.
- ⁴⁷ K. Rabaey and W. Verstraete, *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 291.
- ⁴⁸ P.M. Bradley, F.H. Chapelle and D.R. Lovley, *Appl. Environ. Microbiol.* 64 (1998) 3102.
- ⁴⁹ D.R. Lovley, J.D. Costes, E.L. Blunt Harris, E.J.P. Phillips and J.C. Woosward, *Nature* 382 (1996) 445.
- ⁵⁰ D.R. Lovley and E.J.P. Blunt-Harris, *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (1999) 4252.
- ⁵¹ D.K. Newman and R. Kolter, *Nature* 405 (2000) 94.
- ⁵² C.R. Myers and J.M. Myers, *J. Bacteriol.* 194 (1992) 3429.
- ⁵³ T.H. Pham, J.K. Jang, H. Moon, I.S. Chang and B.H. Kim, *J. Microbiol. Biotechnol.* 15 (2005) 438.
- ⁵⁴ J.M. Myers and C.M. Myers, *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (2001) 260.
- ⁵⁵ J.E. Bulter, F.H. Kaufmann, M.V. Coppi, C. Nunez and D.R. Lovley, *J. Bacteriol.* 186 (2004) 4042.
- ⁵⁶ C. Leang, M.V. Coppi and D.R. Lovley, *J. Bacteriol.* 185 (2003) 2096.
- ⁵⁷ D.R. Bond, D.E. Holmes, L.M. Tender and D.R. Loveley, *Science* 295 (2002) 483.
- ⁵⁸ D.R. Bond and D.R. Loveley, *Appl. Environ. Microbiol.* 69 (2003) 1548.
- ⁵⁹ P.A. Cuong, S.J. Jung, N.T. Phung, J. Lee, I.S. Chang, B.H. Kim, H. Yi and J. Chun, *FEMS Microbiol. Lett.* 223 (2003) 129.
- ⁶⁰ D.E. Holmes, D.R. Bond and D.R. Loveley, *Appl. Environ. Microbiol.* 70 (2004) 1234.
- ⁶¹ H.S. Park, B.H. Kim, H.S. Kim, H.J. Kim, G.T. Kim, M. Kim, I.S. Chang, Y.K. Park and H.I. Chang, *Anaerobe* 7 (2001) 297.
- ⁶² B. R. Ringeisen, E. Henderson, P.K. Wu, J. Pietron, R. Ray, B. Little, J.C. Biffinger and J.M. Jones-Meehan, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2629.
- ⁶³ B. C. Jong, B.H. Kim, I. S. Chang, W. Y. L. Pauline, Y. F. Choo and G. S. Kang, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6449.
- ⁶⁴ N.T. Phung, J. Lee, K.H. Kang, I.S. Chang, G.M. Gadd and B.H. Kim, *FEMS Microbiol. Lett.* 233 (2004) 77.
- ⁶⁵ P.T. Ha, B. Tae and I.S. Chang, *Energy & Fuels* 22 (2008) 164.
- ⁶⁶ S. Cheng, H. Liu and B.E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 364.
- ⁶⁷ K. Rabaey, N. Boon, S.D. Siciliano, M. Verhaege and W. Verstraete, *Appl. Environ. Microbiol.* 70 (2004) 1.
- ⁶⁸ I.J. Higgins and H.A.O. Hill, "Bioelectrochemistry", *Essays Biochem.* 21 (1985) 119.
- ⁶⁹ K. Uosaki and H.A.O. Hill, *J. Electroanal. Chem.* 122 (1981) 321.
- ⁷⁰ T.S. Kim and B.H. Kim, *Biotechnol. Lett.* 10 (1988) 123.
- ⁷¹ D.H. Park, B.H. Kim, B. Moore, H.A.O. Hill, M.K. Song and H.W. Rhee, *Biotechnol. Tech.* 11 (1977) 145.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁷² D.H. Park, M. Laivenieks, M.V. Guettler, M.K. Jain and J.G. Zeikus, *Appl Environ. Microbiol.* 65 (1999) 2912.
- ⁷³ M.S. Hyun, H.J. Kim and B.H. Kim, *General Meeting of American Society for Microbiology*, Atlanta, U.S.A. (1998) 309.
- ⁷⁴ J. Lee, N.T. Phung, I.S. Chang, B.H. Kim and H.C. Sung, *FEMS Microbiol. Lett.* 223 (2003) 185.
- ⁷⁵ K.H. Kang, J.K. Jang, T.H. Pham, H. Moon, I.S. Chang and B.H. Kim, *Biotechnol. Lett.* 25 (2003) 1357.
- ⁷⁶ T.H. Pham, J.K. Jang, I.S. Chang and B.H. Kim, *J. Microbiol. Biotechnol.* 14 (2004) 324.
- ⁷⁷ S.I. Kuznetsov, G.A. Dubinina and N.A. Lavteya, *Ann. Rev. Microbiol.* 33 (1979) 377.
- ⁷⁸ M. Wainwright, F. Barakah, I. Turk and T.A. Ali, *Sci. Prog.* 75 (1991) 313.
- ⁷⁹ Y. Tada, T. Kobata and C. Nakaoka, *Appl. Microbiol. Lett.* 32 (2001) 12.
- ⁸⁰ B.H. Kim, I.S. Chang, G.C. Gil, H.S. Park and H.J. Kim, *Biotechnol. Lett.* 25 (2003) 541.
- ⁸¹ B.H. Kim, H.S. Park, H.J. Kim, G.T. Kim, I.S. Chang, J. Lee and N.T. Phung, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* DOI:10.1007/S00253-003-1412-6, In press.
- ⁸² R.I. Amann, W. Ludwig and K.H. Schleifer, *Microbiol. Rev.* 59 (1995) 143.
- ⁸³ G. Muyzer, E.C. De Waal and A.G. Uitterlinden, *Appl. Environ. Microbiol.* 59 (1993) 695.
- ⁸⁴ W.T. Liu, T.L. Marsh, H. Cheng and L.J. Forney, *Appl. Environ. Microbiol.* 63 (1997) 4516.
- ⁸⁵ G.W. Cheng, S.J. Choi, T.H. Lee, G.Y. Lee, J.H. Cha and C.W. Kim, *Microbiol. Biotechnol.* 79 (2008) 379.
- ⁸⁶ P. Clauwaert, K. Rabaey, P. Aelterman, L. De Schampelaire, T. H. Ham, P. Boechy, N. Boon and W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.* 41(2001) 3354.
- ⁸⁷ P. Clauwaert, D. Van Der Ha, N. Boon, K. Verbeken, M. Verhaege, K. Rabaey and W. Verstraete, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7564.
- ⁸⁸ P. Liang, M. Pham, X. Cao and X. Huang, *Inter. Sci.*, DOI 10.1002/jctb. (2008) 2114.



MEJORA DEL DESEMPEÑO DE UN NUEVO TIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA CÁMARA COMPARADO CON UNA CELDA CONVENCIONAL

A.L. Vázquez Larios¹, G. Vázquez-Huerta², F. Esparza-García¹, O. Solorza-Feria², H.M. Poggi Varaldo¹

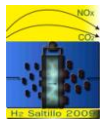
¹Depto. Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal 14-740, 07360 México D.F., México. Correo: hectorpoggi2001@gmail.com y linevazquez@yahoo.com.mx

²Depto. Química, CINVESTAV-IPN, A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue diseñar, construir y operar una celda de combustible microbiana de nuevo tipo (CCM-A), y evaluar los cambios de arquitectura en la producción de electricidad. Los resultados fueron comparados con los de una celda de combustible estándar (CCM-B). La CCM-A consistió de un cilindro horizontal de acrilato, con dos sistemas de electrodos emparedados (cada uno con cátodo/membrana de intercambio protónico/ánodo) separados por 78 mm. La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo cada uno en las caras opuestas de la celda. Las R_i de las celdas fueron determinadas por curva de polarización. Las celdas fueron operadas en lote durante 50 h, a 30°C, y fueron inoculadas con un inóculo sulfato reductor (In-SR) y cargadas con un extracto modelo similar al perfil de metabolitos, generados en la producción biológica de hidrógeno a partir de residuos sólidos municipales. La densidad de potencia máxima a 30°C obtenida fue 38 mW/m² y 5 mW/m² para la CCM-A y CCM-B respectivamente. Los cambios en la arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos dieron lugar a una densidad de potencia ocho veces mayor, asociado a la disminución de la resistencia interna (R_i), de 1200 y 3900 Ω para CCM-A y CCM-B, respectivamente. El cambio de arquitectura (doble electrodo en el mismo volumen para CCM-A) permitió obtener potencias por unidad de volumen 13 veces superior, siendo 922 mW/m³ en la nueva celda CCM-A, contra 69 mW/m³ en CCM-B.

Palabras clave: Celda de combustible microbiana, resistencia interna, inóculo, sulfato reductor



1. - Introducción

En la actualidad gran parte de la humanidad depende para subsistir de alguna forma de energía fósil. El uso de combustibles fósiles, presentan diversas desventajas, como ser un recurso de **escasez** en un futuro cercano, la emisión de diversos contaminantes en su explotación, manejo y combustión.¹

Una alternativa prometedora es la producción de energía a partir de sustratos renovables, tales como biomasa, pues coadyuva la producción energética sostenible y reduce las emisiones globales de bióxido de carbono CO_2 . Se sabe que la electricidad se puede producir directamente de la oxidación de la materia orgánica en una celda de combustible microbiana (CCM).² Una **CCM** es un reactor bio-electroquímico que convierte la energía química almacenada en los enlaces químicos de la materia orgánica e inorgánica a energía eléctrica mediante reacciones catalíticas de microorganismos bajo condiciones anóxicas.³ Los microorganismos en el ánodo oxidan la materia orgánica y transfieren los electrones al cátodo vía ánodo, a través de un circuito externo produciendo una corriente. Los protones (H^+) producidos en el ánodo migran a través de la solución a la membrana de intercambio protónico (MIP) y llegan al cátodo donde reaccionan con el oxígeno y los electrones (e^-) para formar agua.⁴ El desempeño de una CCM es afectada por la velocidad de conversión del sustrato, el exceso de potencial en el ánodo y el cátodo, el rendimiento de la MIP y la resistencia interna.⁵ La optimización de CCM requiere de una amplia exploración en los parámetros de operación que afectan la producción de energía. Algunos estudios de estos parámetros han sido enfocados principalmente al estudio de nuevos materiales para la construcción de electrodos, área superficial del ánodo, la distancia entre los electrodos, tipo de configuración del reactor, etc.^{6,7,8}

El objetivo de este trabajo fue diseñar, construir y operar una celda de combustible microbiana de nuevo tipo, y evaluar los cambios de arquitectura en la producción de electricidad, comparándolos con un sistema estándar.

2.- Parte experimental

Construcción de las CCMs

La CCM-A consistió en un cilindro horizontal de acrilato de 78mm de largo y un diámetro interno de 49mm, en cada uno de los extremos se colocó un sistema de electrodos emparedados constituido por una malla de acero inoxidable perforada, tela carbón Toray (cátodo), membrana de intercambio protónico (Nafion 117), tela de carbón Toray (ánodo) con una concentración de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-ETEK) y una malla de acero inoxidable perforada (Figura 1) .

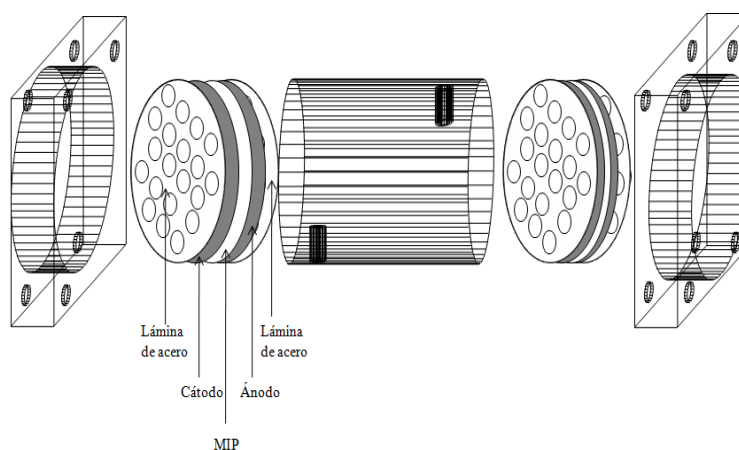


Figura 1. Esquema de la celda de combustible microbiana de nuevo tipo

La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo colocados en sitios opuestos separados de una cámara cilíndrica con las mismas dimensiones de la CCM-A. El ánodo consistió en una malla de acero inoxidable y tela de carbón Toray, mientras que el cátodo consistió en una membrana de intercambio protónico (Nafion 117), una tela de carbón Toray con una concentración de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-ETEK) y una malla de acero inoxidable. Los cátodos en ambas celdas fueron aireados por convección natural.

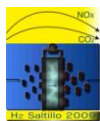
Condiciones de operación

Las CCMs fueron cargadas con 7mL de un extracto modelo similar al perfil de metabolitos generados en la producción biológica de hidrógeno a partir de residuos sólidos municipales.^{9,10} El extracto modelo fue constituido de una mezcla de los siguientes compuestos: 4 g L^{-1} ácido acético, 4 g L^{-1} ácido propiónico y 4 g L^{-1} ácido butírico, así como también 4 g L^{-1} acetona, 4 g L^{-1} etanol y sales minerales $3 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $3 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCO}_3$, $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ y $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$. La concentración de materia orgánica del extracto modelo fue de ca. 27 g DQO/L .

Las CCMs fueron inoculadas con un inóculo sulfato reductor (In-SR) proveniente de un reactor inoculador completamente mezclado. La concentración de biomasa en el inóculo fue de ca. 1000 mg SSV/L .

Cálculos

La operación de las CCMs fue en régimen por lote, con un tiempo de operación de 50 h a 30°C . El circuito de la CCM-A y CCM-B se fijó a un valor de resistencia externa de 1200 y 3900Ω respectivamente de acuerdo al Teorema de Jacobi.¹¹ El Potencial (E_{CCM}) fue medido a través de un Multímetro ESCORT 3146A de $5 \frac{1}{2}$



dígitos, y con una pantalla de doble despliegue de datos. La corriente (I_{CCM}) se calculó mediante la Ley de Ohm:

$$I_{CCM} = \frac{E_{CCM}}{R_{ext}} \quad (1)$$

La Potencia (P_{CCM}) se obtuvo mediante el producto de la Corriente y el Potencial de acuerdo a:

$$P_{CCM} = I_{CCM} E_{CCM} \quad (2)$$

Con la intención de obtener un índice que permita comparar la Corriente y la Potencia generada por la CCM, éstos se normalizan con respecto al área efectiva del ánodo como Densidad de Potencia (P_{An}).

$$P_{An} = \frac{E_{CCM}^2}{A_{An} R_{ext}} \quad (3)$$

Donde A_{An} es el área superficial efectiva del ánodo en m^2 . Con el objetivo de realizar cálculos en ingeniería para el tamaño y costo de reactores, la potencia puede ser normalizada respecto al volumen del reactor:

$$P_V = \frac{E_{CCM}^2}{VR_{ext}} \quad (4)$$

El desempeño de una CCM se puede medir en función de Remoción de DQO del sistema (η_{DQO}), la Eficiencia Coulombimétrica (η_{Coul}), la densidad de potencia (P_{An}) y la potencia volumétrica (P_V). La η_{DQO} es una técnica distribuida ampliamente para analizar la remoción de materia orgánica en un sistema (Robles-González, 2003), en la cual interviene la Demanda Química de Oxígeno inicial y final del sistema:

$$\eta_{DQO}(\%) = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \quad (8)$$

La Eficiencia Coulombimétrica que es la razón entre los e^- generados (CRS) y los e^- que teóricamente podrán obtenerse a partir de la conversión del sustrato (CTS) se cálculo como sigue.

$$\eta_{Coul}(\%) = \frac{CRS}{CTS} \times 100 \quad (9)$$

$$CRS = \int_{t=0}^{t=t} I_{CCM} dt \quad (10)$$

$$CTS = \frac{F_i \cdot b_{DQO} \cdot (DQO_i - DQO_f) \cdot V_{CCM}}{M_{DQO}} \quad (11)$$

donde:

F_i :	Constante de Faraday (Coulombs/mol e^-)
b_{DQO} :	mol de e^- generados por la DQO (mol e^-)
DQO_i :	DQO inicial (g/L)
DQO_f :	DQO final (g/L)
V_{CCM} :	Volumen de la CCM (L)
M_{DQO} :	Peso molecular de la DQO (16 g O_2 /mol DQO)

3.- Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestra el voltaje generado a lo largo de 50 h de tiempo de operación de las celdas cargadas con un In-SR. En la Figura 1 se muestra el voltaje máximo a circuito abierto para la CCM-A y CCM-B con valores de 0.5 y 0.3 V respectivamente. El voltaje promedio obtenido por la CCM-A y CCM-B bajo una resistencia externa fue de 0.21 y 0.18 V respectivamente.

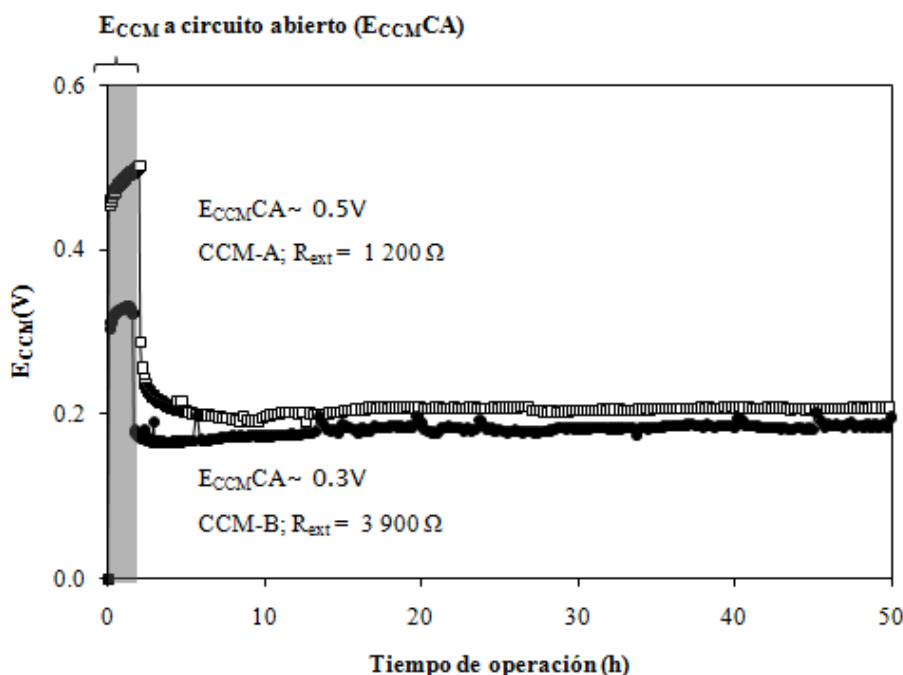


Figura 2. Generación de electricidad por una CCM-A (\square) y CCM-B (\bullet) usando un inóculo Sulfato reductor

Todas las variables mostraron un mejor desempeño al usar la CCM-A que al usar la CCM-B. En la Tabla I se muestran los valores máximos y promedios para cada CCM durante 50 h de operación. La máxima densidad de potencia para la CCM-A y CCM-B fue de 38.43 y 4.63 mW/m² respectivamente, donde los cambios en la arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos dieron lugar a una densidad de potencia ocho veces

mayor. El incremento de la densidad de potencia corresponde al menos en parte a la disminución de la resistencia interna (R_i) de 1 200 a 3 900 Ω para CCM-A y CCM-B, esto atribuido a la disminución de la distancia de los electrodos.^{7,8}

Los valores de densidad de potencia y potencia volumétrica obtenidos para la CCM-A fueron mayores a los obtenidos por Poggi-Varaldo y col. (CCM de una cámara, In-SR y extracto modelo similar al perfil de metabolitos generados en la producción biológica de hidrogeno a partir de residuos sólidos municipales) a lo reportado por Liu y Logan (CCM de una cámara, agua residual) debido principalmente a los altos valores de R_i .^{12,13} Sin embargo las densidades de potencia son menores comparados con otros estudios (Tabla II) donde se operaron sistemas similares a los aplicados en este trabajo, en estos estudios predominan la aplicación de inóculos provenientes de aguas residuales y lodos anaerobios, el uso de sustratos simples (glucosa, acetato, etc.) hasta sustratos complejos (ácido tereftálico, ácido propiónico, ácido butírico, etc.). Así como también el uso de Pt como catalizador en la composición de los electrodos y para conectar el circuito externo.^{14,15,16,17}

Tabla I. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
P_{An-max} (mWm^{-2})	38.43	4.63
P_{V-max} (mWm^{-3})	922.24	69.75
$E_{CCM-max}$ (V)	0.29	0.20
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.24	0.05
$P_{CCM-max}$ (mW)	0.14	0.01
$P_{An-prom}$ (mWm^{-2})	19.98±1.92	4.64±0.39
P_{V-prom} (mWm^{-3})	479.59±23.09	55.63±4.72
$E_{CCM-prom}$ (V)	0.21±0.01	0.18±0.01
$I_{CCM-prom}$ (mA)	0.17±0.03	0.04±0.002
$P_{CCM-prom}$ (mW)	0.07±0.003	0.01±0.0007
η_{DQO} (%)	35	38
η_{Coul} (%)	0.6	0.2

Notas: P_{An-max} : Máxima densidad de potencia; $P_{An-prom}$: Densidad de potencia promedio; P_{V-max} : Máxima potencia volumétrica; P_{V-prom} : Potencia volumétrica promedio; η_{COD} : Remoción de la demanda química de oxígeno; η_{Coul} : Eficiencia coulombimétrica.

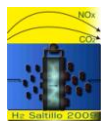
Tabla II. Comparación de este trabajo con trabajos publicados actualmente.

Celda	Inóculo	Sustrato	Operación	Desempeño	Membrana	Referencia
Doble cámara	<i>G. metallireducens</i>	Agua residual modificada	T=30°C O _i =895h	P _{An} =40 mWm ⁻²	Nafion 117	¹²
Doble cámara	Lodo anaerobio	Acetato	T=30°C O _i =100h	P _{An} =70 mWm ⁻²	Nafion 117	¹³
Una cámara	Agua residual	Agua residual	T=30°C O _i =120h	P _{An} =28 mWm ⁻² P _V =706 mWm ⁻³	Nafion 117	¹⁴
Una cámara	Agua residual	Agua residual	T=30°C O _i =60h	P _{An} = 483mWm ⁻²	Sin membrana	¹⁵
Una cámara	Agua residual	Agua residual modificada con TA	T=30°C O _i =60h	P _{An} = 160mWm ⁻² P _V =369 mWm ⁻³	Sin membrana	¹⁶
Una cámara	Inóculo sulfato reductor	Mezcla de ácidos orgánicos y solventes	T=37°C O _i =50h	P _{An} = 12mWm ⁻²	Nafion 117	¹⁷
Una cámara	Inóculo sulfato reductor	Mezcla de ácidos orgánicos y solventes	T=30°C O _i =50h	P _{An} = 4.63 mWm ⁻² P _V =69 mWm ⁻³	Nafion 117	Este trabajo
Una cámara modificada	Inóculo sulfato reductor	Mezcla de ácidos orgánicos y solventes	T=30°C O _i =50h	P _{An} = 38.43mWm ⁻² P _V =902 mWm ⁻³	Nafion 117	Este trabajo

Los valores de las densidades de potencia son menores debido a que solo se usó Pt como catalizador en el cátodo, otro factor que pudo afectar fue al cambio de sustrato en el inóculo. El inóculo fue aclimatado con una alimentación rica en sacarosa y ácido acético, cuando el inóculo fue transferido a la CCM el sustrato que se alimentó fue un extracto modelo que contenía ácido acético, ácido butírico, ácido propiónico, así como acetona, etanol y sales minerales, la falta de aclimatación del inóculo al nuevo sustrato pudo haber tenido un efecto negativo sobre el rendimiento de la CCM-A y CCM-B. Una posible alternativa para mejorar el desempeño de la celda de combustible de nuevo tipo es mediante la modificación en la temperatura y pH de operación, así como también el tipo de inóculo que contenga bacterias electroquímicamente activas.

4.- Conclusiones

Los cambios en la arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos dieron lugar a una densidad de potencia ocho veces mayor, asociados a la disminución de la resistencia interna (R_i), de 1200 y 3900 Ω para CCM-A y CCM-B, respectivamente. El cambio de arquitectura (doble electrodo en el mismo volumen para CCM-A) permitió obtener potencias por unidad de volumen 13 veces superior, siendo 922 mW/m³ en la nueva celda CCM-A, contra 69 mW/m³ en CCM-B.

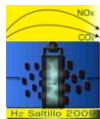


5.- Agradecimientos

Se agradece la colaboración del personal del Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables y del Grupo de H₂ y Celdas de Combustible del CINVESTAV-I.P.N., así como al CONACYT por la beca para Ana Line Vázquez-Larios 209829.

6.- Referencias

- ¹ J. R. McNeill, *Something New Under the Sun: An Environmental History of the Twentieth Century World*. W.W. Norton and Company, New York, NY, (2002).
- ² S. Cheng, H. Liu and B.E. Logan. *Electrochemistry Communications*. 8 (2006) 489.
- ³ Z. Du, H. Li and T. Gu, *Biotechnology Advance*. 25 (2007) 464.
- ⁴ S-E. Oh and B.E. Logan. *App. Microbiol. Biotechnol.* 70 (2006) 162.
- ⁵ K. Rabaey, and W. Verstraete, *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 291.
- ⁶ B. H. Kim, I. S. Chang and G. M. Gadd, *App. Microbiol. Biotechnol.* 76 (2007) 485.
- ⁷ T. Song, Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen and S. Shen, *J Chem Technol Biotechnol.* 84 (2008) 356.
- ⁸ P. Liang, X. Huang, M-Z Fan, X-X Cao and C. Wang, *App Mirobiol Biotechnol.* 77 (2007) 551.
- ⁹ H.M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, F. Esparza-García, G. Fernández-Villagómez, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 197.
- ¹⁰ I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, A. Carmona-Martínez, K. Muñoz-Páez, H. Poggi-Varaldo, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2005) 3409.
- ¹¹ D. Halliday, R. Resnick, J. Walker., *Fundamentals of Physics*, 7th ed. ISBN: 978-0-471-21643-8, (2004).
- ¹² B. Min, J. Kima, S. Oha, J. M. Regana, B. E. Logan, *Water Research*. 39 (2005) 4961.
- ¹³ B. Min, O.B. Román, I. Angelidaki, *Biotechnol Lett.* 30 (2008) 1213.
- ¹⁴ H. Liu and B.E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4040.
- ¹⁵ X. Wang, Y. J. Feng and H. Lee, *Water Sci. & Technol.* 57.7(2008) 1117.
- ¹⁶ T. Song, Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen and S. Shen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 356.
- ¹⁷ H. M. Poggi-Varaldo, A. Carmona Martínez, A. L. Vázquez-Larios and O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems*. 12 (2009) 049.



CAMBIOS EN LA RESISTENCIA INTERNA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA CÁMARA ASOCIADOS A CAMBIOS DE ARQUITECTURA Y TIPO DE INÓCULO

A.L. Vázquez Larios¹, G. Vázquez-Huerta, F. Esparza-García¹, O. Solorza-Feria², H.M. Poggi Varaldo¹

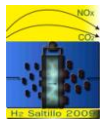
¹Depto. Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apdo. Postal 14-740, 07360 México D.F., México. Correo electrónico: hectorpoggi2001@gmail.com y linevazquez@yahoo.com.mx

²Depto. Química, CINVESTAV- IPN. A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue caracterizar electroquímicamente una celda de combustible microbiana de nuevo tipo (CCM-A), y evaluar el efecto de tres tipos de inóculos sobre la resistencia interna (R_i). Los resultados fueron comparados con los de una celda de combustible estándar (CCM-B). La CCM-A consistió de un cilindro horizontal de acrílico, equipado con dos sistemas de electrodos emparedados (cada uno con cátodo/membrana de intercambio protónico/ánodo) en cada uno de los extremos de la cámara. La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo colocados cada uno en las caras opuestas de la celda, separados por 78 mm. Las R_i de las celdas fueron determinadas por el método de curva de polarización. Los inóculos procedieron de reactores continuos de mezcla completa, biomasa en suspensión, escala laboratorio. El inóculo que mostró menores valores de R_i fue el sulfato reductor (In-SR) con valores de 1 200 y 3 900 Ω . El segundo lugar correspondió a las celdas con inóculo metanogénico (In-M) con R_i de 5 300 y 7 500 Ω . Por último, las celdas con inóculo aerobio (In-A) mostraron valores extremadamente altos de R_i , con 100 000 y 130 000 Ω para la CCM-A y la CCM-B, respectivamente. La R_i para todos los inóculos resultó menor en la CCM-A lo cual se adjudica al cambio de arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos. Estos resultados son alentadores, ya que la disminución de R_i es un requisito para incrementar la potencia y la eficiencia de una celda de combustible microbiana.

Palabras clave: Resistencia interna, sulfato reductor, metanogénico, aerobio



1. - Introducción

Una CCM es un reactor bio-electroquímico que convierte la energía química almacenada en los enlaces químicos de la materia orgánica e inorgánica a energía eléctrica mediante reacciones catalíticas de microorganismos bajo condiciones anóxicas.¹ Los microorganismos en el ánodo oxidan la materia orgánica y transfieren los electrones al cátodo vía ánodo, a través de un circuito externo produciendo una corriente. Los protones (H^+) producidos en el ánodo migran a través de la solución a la membrana de intercambio protónico (MIP) y llegan al cátodo donde reaccionan con el oxígeno y los electrones (e^-) para formar agua.² Una de las principales limitaciones electroquímicas en el desempeño de las CCMs es su resistencia interna (R_i), la cual es el resultado de las limitaciones óhmicas (resistencia de los electrolitos), cinéticas (resistencia a la transferencia de carga), y de transporte (difusión). Debido a que existe una correlación entre la producción de electricidad y la R_i , los investigadores han tratado de reducir la R_i mediante la optimización en la configuración del reactor.³

La R_i es una de las características esenciales de una CCM, ya que de acuerdo con el teorema de Jacobi de la máxima potencia generada por una fem, “una CCM operada bajo una resistencia externa igual a su resistencia interna dará la potencia máxima”.⁴

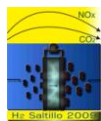
El objetivo de este trabajo fue caracterizar electroquímicamente una celda de combustible microbiana de nuevo tipo (CCM-A), y evaluar el efecto de tres tipos de inóculos sobre la resistencia interna (R_i).

2.- Parte experimental

Construcción de las CCMs

La CCM-A consistió en un cilindro horizontal de acrilato de 78mm de largo y un diámetro interno de 49mm, en cada uno de los extremos se colocó un sistema de electrodos emparedados constituido por una malla de acero inoxidable perforada, tela carbón Toray (cátodo), membrana de intercambio protónico (Nafion 117), tela de carbón Toray (ánodo) con una concentración de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-E TEK) y una malla de acero inoxidable perforada.

La CCM-B consistió de un ánodo y un cátodo colocados en sitios opuestos separados por 78 mm de una cámara cilíndrica. El ánodo consistió en una malla de acero inoxidable y tela de carbón Toray, el cátodo consistió en una membrana de intercambio protónico (Nafion 117), una tela de carbón Toray con una



concentración de 0.5 mg Pt/cm^2 (Pt 10 wt%/C-E TEK) y una malla de acero inoxidable. Los cátodos en ambas celdas fueron aireados por convección natural.

Condiciones de operación

Las CCMs fueron cargadas con 7 mL de un extracto modelo similar al perfil de metabolitos generados en la producción biológica de hidrogeno a partir de residuos sólidos municipales.^{5,6} El extracto modelo fue constituido de una mezcla de los siguientes compuestos: 4 g L^{-1} ácido acético, 4 g L^{-1} ácido propiónico y 4 g L^{-1} ácido butírico, así como también 4 g L^{-1} acetona, 4 g L^{-1} etanol y sales minerales 3 g L^{-1} NaHCO_3 , 3 g L^{-1} NaCO_3 , 0.6 g L^{-1} K_2HPO_4 y 0.6 g L^{-1} NH_4Cl . La concentración de materia orgánica del extracto modelo fue de *ca.* 27 g DQO/L .

Las CCMs fueron inoculadas con un inóculo sulfato reductor (In-SR), inóculo metanogénico (In-M) o inóculo aerobio (In-A), provenientes de reactores inoculadores completamente mezclados. La concentración de biomasa en los inóculos fue de *ca.* 1000 mg SSV/L .

Curva de polarización y cálculos

La curva de polarización fue obtenida variando la resistencia externa (R_{ext}).⁷ Inicialmente la CCM se operó a circuito abierto (CA) durante 1 h, posteriormente se varió la R_{ext} de un valor de $10 \text{ k}\Omega$ a 1000Ω y viceversa. Al finalizar nuevamente se operó a CA para corroborar el estado estacionario del sistema. El Potencial (E_{CCM}) fue medido a través de un Multímetro ESCORT 3146A de 5 ½ dígitos, y con una pantalla de doble despliegue de datos. La corriente (I_{CCM}) se calculó mediante la Ley de Ohm:

$$I_{\text{CCM}} = \frac{E_{\text{CCM}}}{R_{\text{ext}}} \quad (1)$$

La Potencia (P_{CCM}) se obtuvo mediante el producto de la Corriente y el Potencial de acuerdo a:

$$P_{\text{CCM}} = I_{\text{CCM}} E_{\text{CCM}} \quad (2)$$

Con la intención de obtener un índice que permita comparar la Corriente y la Potencia generada por la CCM, éstos se normalizan con respecto al área efectiva del ánodo como Densidad de Potencia (P_{An}).

$$P_{\text{An}} = \frac{E_{\text{CCM}}^2}{A_{\text{An}} R_{\text{ext}}} \quad (3)$$

Donde A_{An} es el área superficial efectiva del ánodo en m^2 . Con el objetivo de realizar cálculos en ingeniería para el tamaño y costo de reactores, la potencia puede ser normalizada respecto al volumen del reactor:

$$P_v = \frac{E_{CCM}^2}{VR_{ext}} \quad (4)$$

3.- Resultados y discusión

La variación del potencial y la densidad de potencia con respecto a la intensidad de corriente para la CCM-A y CCM-B con In-SR se muestran en la Figura 1, la regresión de la curva de polarización fue lineal para las dos celdas, mediante la pendiente de la curva se obtuvo la R_i con valores de 1 200 y 3 900 Ω para la CCM-A y CCM-B respectivamente. Los valores de máxima potencia generados por la CCM-A y CCM-B fueron de 20.90 y 3.25 mWm^{-2} , siendo el valor de la CCM-A 6.4 veces mayor que el valor de la CCM-B, esto se debió al menos en parte a la disminución de la R_i mediante el cambio de configuración de la CCM y diseño de los electrodos.

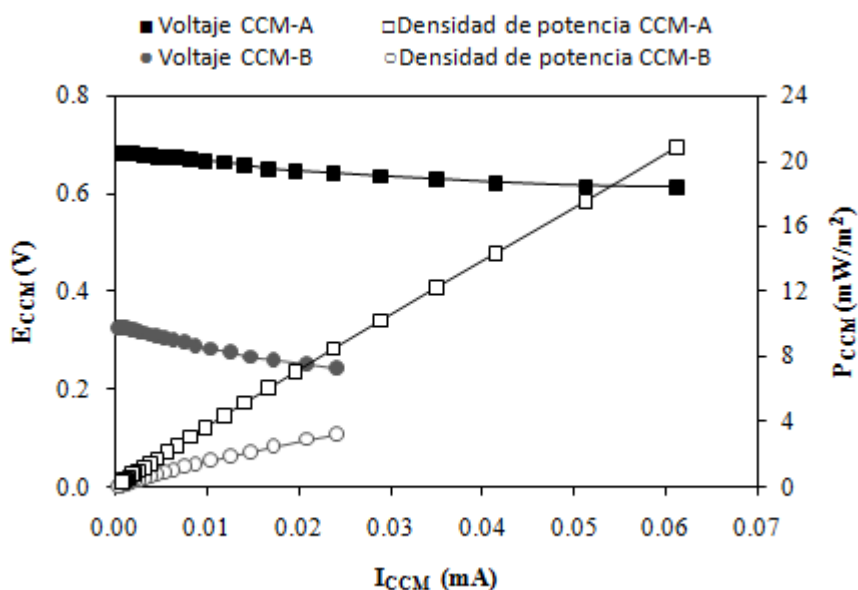


Figura 1. Curva de polarización y densidad de potencia de la CCM-A y CCM-B con inóculo Sulfato reductor

Los parámetros obtenidos para la CCM-A fueron mayores que para la CCM-B (Tabla I), donde se puede observar que la máxima potencia volumétrica para la CCM-A con un valor de 501 mWm^{-3} es 12.8 veces mayor al de la CCM-B con un valor de 39 mWm^{-3} .

Tabla I. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas con In-SR: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
R_i (Ω)	1200	3900
P_{An-max} (mWm^{-2})	20.90	3.25
P_{V-max} (mWm^{-3})	501	39
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.061	0.02
$E_{CCM-max}$ (V)	0.68	0.33
$P_{CCM-max}$ (mW)	0.08	0.006
$P_{An-prom}$ (mWm^{-2})	5.061 ± 5.81	0.94 ± 0.95
P_{V-prom} (mWm^{-3})	121 ± 69.8	11.29 ± 11.4
$I_{CCM-prom}$ (mA)	0.14 ± 0.02	0.006 ± 0.007
$E_{CCM-prom}$ (V)	0.66 ± 0.02	0.30 ± 0.03
$P_{CCM-prom}$ (mW)	0.02 ± 0.003	0.002 ± 0.002

Notas: P_{An-max} : Máxima densidad de potencia; $P_{An-prom}$: Densidad de potencia promedio; P_{V-max} : Máxima potencia volumétrica; P_{V-prom} : Potencia volumétrica promedio.

La curva de polarización para la CCM-A y la CCM-B con In-M se muestra en la Figura 2 donde los valores de R_i fueron de 3 300 y 7 500 Ω para la CCM-A y CCM-B respectivamente. Los valores de máxima densidad de potencia fueron de 5.73 y 6.24 mWm^{-2} , la máxima potencia volumétrica obtenida fue de 137 y 74 mWm^{-3} para la CCM-A y CCM-B respectivamente (Tabla II).

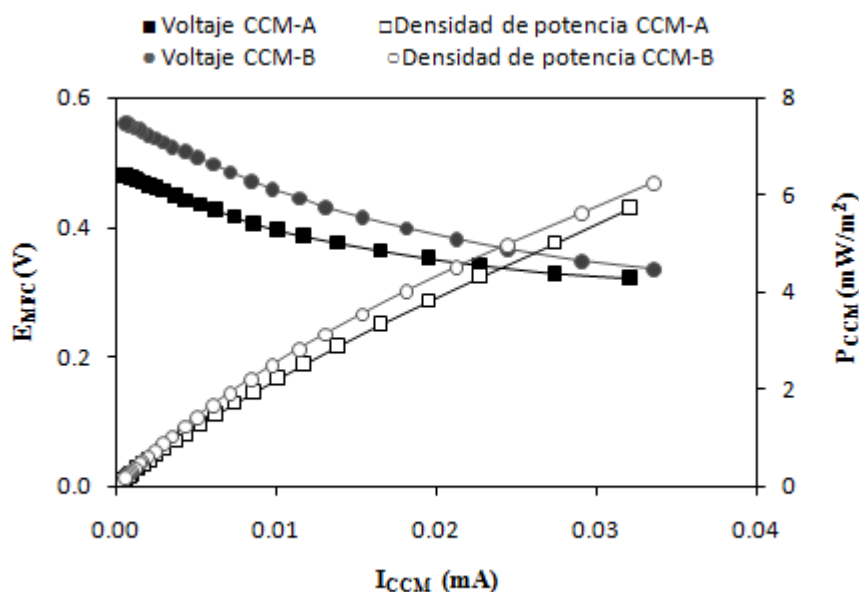
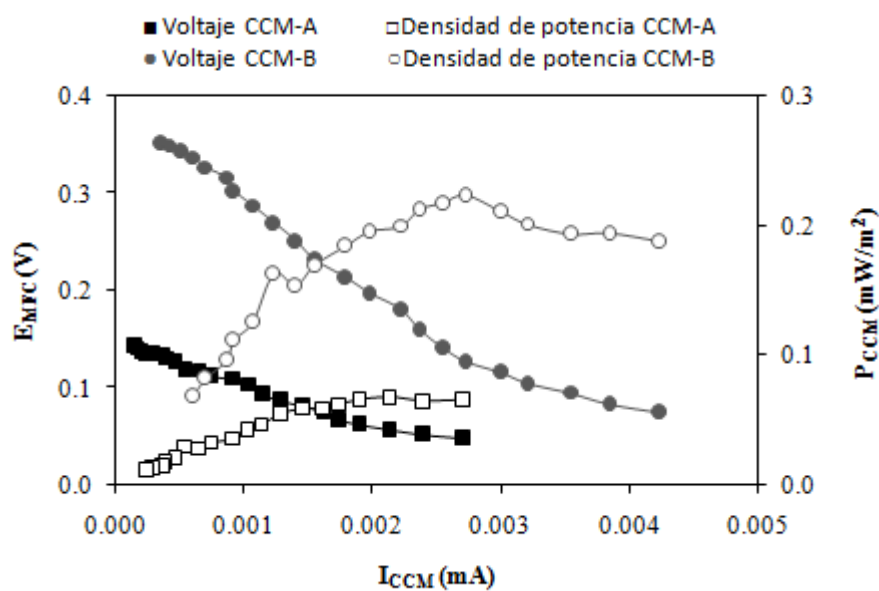

Figura 2. Curva de polarización y densidad de potencia de la CCM-A y CCM-B con inóculo metanogénico

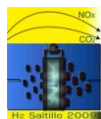
Tabla II. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas con In-M: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
R_i (Ω)	3 300	7 500
P_{An-max} (mWm^{-2})	5.73	6.24
P_{V-max} (mWm^{-3})	137.55	74.88
$I_{CCM-max}$ (mA)	0.032	0.03
$E_{CCM-max}$ (V)	0.48	0.56
$P_{CCM-max}$ (mW)	0.21	0.01
$P_{An-prom}$ (mWm^{-2})	1.69 ± 1.64	2.05 ± 1.83
P_{V-prom} (mWm^{-3})	76.35 ± 19.68	24.63 ± 22.04
$I_{CCM-prom}$ (mA)	0.008 ± 0.01	0.01 ± 0.01
$E_{CCM-prom}$ (V)	0.42 ± 0.05	0.48 ± 0.07
$P_{CCM-prom}$ (mW)	0.006 ± 0.003	0.004 ± 0.003

Notas: P_{An-max} : Máxima densidad de potencia; $P_{An-prom}$: Densidad de potencia promedio; P_{V-max} : Máxima potencia volumétrica; P_{V-prom} : Potencia volumétrica promedio

La R_i para la CCM-A y CCM-B con In-A fue de 100 000 y 130 000 Ω respectivamente (Figura 2), la máxima densidad de potencia $0.06 mWm^{-2}$ (CCM-A) y $0.048 mWm^{-2}$ (CCM-B). Los valores de máxima potencia volumétrica fueron de 1.44 y $0.59 mWm^{-3}$ para la CCM-A y la CCM-B respectivamente (Tabla II).





IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Figura 3. Curva de polarización y densidad de potencia de la CCM-A y CCM-B con inóculo Aerobio

Tabla III. Desempeño de las Celdas de Combustible Microbianas con In-A: resultados promedios.

Parámetro	CCM-A	CCM-B
$R_i (\Omega)$	3 300	7 500
$P_{An-max} (mWm^{-2})$	0.06	0.048
$P_{V-max} (mWm^{-3})$	1.44	0.59
$I_{CCM-max} (mA)$	0.002	0.002
$E_{CCM-max} (V)$	0.21	0.18
$P_{CCM-max} (mW)$	2.3×10^{-3}	8.8×10^{-4}
$P_{An-prom} (mWm^{-2})$	0.05 ± 0.01	0.31 ± 0.05
$P_{V-prom} (mWm^{-3})$	1.10 ± 0.31	0.37 ± 0.05
$I_{CCM-prom} (mA)$	0.120 ± 0.06	0.096 ± 0.05
$E_{CCM-prom} (V)$	$9.0 \times 10^{-4} \pm 0.0005$	$1.0 \times 10^{-3} \pm 0.05$
$P_{CCM-prom} (mW)$	$1.7 \times 10^{-3} \pm 0.0004$	$5.7 \times 10^{-4} \pm 0.05$

Notas: P_{An-max} : Máxima densidad de potencia; $P_{An-prom}$: Densidad de potencia promedio; P_{V-max} : Máxima potencia volumétrica; P_{V-prom} : Potencia volumétrica promedio

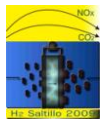
Los valores de R_i para los tres tipos de inóculos (In-SR, In-M y In-A) fueron menores para la CCM-A esto al menos en parte al cambio de configuración en la arquitectura de la CCM y el arreglo de los electrodos donde la distancia de los electrodos fue disminuida.^{8,9} El inóculo que mostro menores valores de R_i para la CCM-A y CCM-B fue el In-SR esto puede ser debido a que se enriquezca más con bacterias electroquímicamente activas (BEA) ya que las bacterias sulfato reductoras realizan un transporte de electrones basado en citocromos, los cuales han sido implicados en la transferencia de los electrones al ánodo.^{10,11}

4.- Conclusiones

La R_i para todos los inóculos resultó menor en la CCM-A lo cual se adjudica al cambio de arquitectura de la celda y el diseño de los electrodos. El inóculo que mostró menores valores de R_i para las celdas fue el sulfato reductor, en segundo lugar correspondió a las celdas con inóculo metanogénico y por último las celdas con inóculo aerobio. Estos resultados son alentadores, ya que la disminución de R_i es un requisito para incrementar la potencia y la eficiencia de una celda de combustible microbiana.

5.- Agradecimientos

Se agradece la colaboración del personal del Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables y del Grupo de H_2 y Celdas de Combustible del CINVESTAV-IP.N., así como al CONACYT por la beca para Ana Line Vázquez-Larios, Ref. 209829.



6.- Referencias

- ¹ Z. Du, H. Li and T. Gu, *Biotechnology Advances*, 25 (2007) 464.
- ² S-E. Oh and B.E. Logan. *App. Microbiol. Biotechnol.* 70 (2006) 162.
- ³ A. He, N. Wagner, S. D. Minter and L. T. Angenent, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5212.
- ⁴ D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentals of Physics*, 7th ed. ISBN: 978-0-471-21643-8, 2004.
- ⁵ H.M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, F. Esparza-García, G. Fernández-Villagómez, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 197.
- ⁶ I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, A. Carmona-Martínez, K. Muñoz-Páez, H. Poggi-Varaldo, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2005) 3409.
- ⁷ B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schöder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete and K. Rabaey, *Environmental Science & Technology*. 40 (2006) 5181.
- ⁸ T. Song, Y. Xu, Y. Ye, Y. Chen and S. Shen, *J Chem Technol Biotechnol.* 84 (2008) 356.
- ⁹ P. Liang, X. Huang, M-Z Fan, X-X Cao and C. Wang, *Appl Microbiol Biotechnol.* 77 (2007) 551.
- ¹⁰ K.J. Chin, A. Esteve -Nuñez, C. Leang and D. R. Lovley, *Appl Environ Microbiol.* 70(2004) 5183.
- ¹¹ S. Srikanth, E. Marsili, E. C. Flickinger and D. R. Bond, *Biotechnology and Bioengineering.* 99 (2008) 1065.



MODIFICACIÓN DE LA POROSIDAD EN LA CAPA CATALÍTICA DE ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO EMPLEANDO AGENTES FORMADORES DE POROS.

J. Roberto Flores Hernández¹, Brenda Reyes², Romeli Barbosa P.³, Ulises Cano Castillo¹, Lorena Albarrán¹,

¹IIE. Gerencia de Energías No Convencionales. Av. Reforma 113 Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62490

²UNAM. Facultad de Química, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F. C.P. 04510

³CIE-UNAM, Av. Xochicalco s/n, Col. Centro, 62580, Temixco, Morelos. México

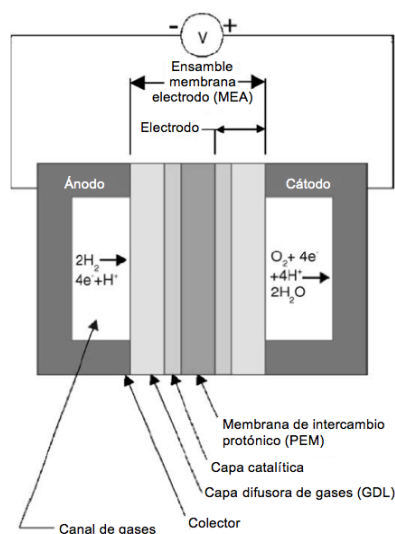
Tel. (777)3623811, ext.7781, Fax (777)3623881, ext. 7781, jrflores@iie.org.mx

RESUMEN

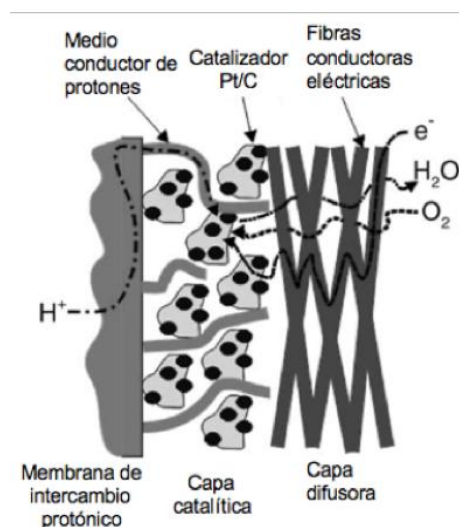
Los Ensamblajes Membrana-Electrodo (MEA's) son la parte más importante en las celdas de combustibles tipo PEM, ya que en su interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que hacen posible la generación de electricidad. El MEA está compuesto de una membrana de intercambio protónico a la cual se le impregna en ambos lados una capa catalítica normalmente de platino soportado en carbón. Dependiendo de la técnica empleada en su fabricación (atomizado, serigrafía, brocha, reducción química, etc.), las propiedades del MEA pueden ser diferentes en cuanto a porosidad, distribución del catalizador, grosor y estructura de la capa catalítica, así como la calidad de la unión entre la capa catalizadora y la membrana, etc. Actualmente, la porosidad de los electrodos es generada por la evaporación del isopropanol (solvente utilizado en la tinta) durante el proceso de fabricación que se realiza en el IIE. En este documento se presentan los resultados obtenidos al integrar un agente poroso a la composición base de la tinta catalítica que se utiliza en la fabricación de MEA's en el IIE.

1.- Introducción

El corazón de las celdas de combustible tipo PEM es el Ensamble Membrana-Electrodo (MEA por sus siglas en inglés), donde se llevan a cabo las reacciones de descomposición de hidrógeno (ánodo) y la reducción de oxígeno (cátodo) para formar agua, calor y electricidad, ver Figura 1a. El MEA consiste en una membrana de intercambio protónico, capas catalíticas y capas difusoras de gases (GDL por sus siglas en inglés). Este MEA se coloca entre dos placas con campos de flujo, para permitir la alimentación y salida de los gases de reacción. Cuando se quiere obtener mayores voltajes, normalmente los MEA's se colocan apilados en serie entre placas bipolares para formar un stack. El electrodo o capa catalítica está formado por un material conductor de electrones (partículas de carbón vulcan) que sirve de soporte para el catalizador (nanopartículas de Pt), el cual además, debe estar en contacto con un electrolito disperso (Nafion®). Esto forma una región tridimensional donde coexisten: un conductor y soporte, un catalizador y un electrolito en forma dispersa, además de un gas reactante. La capa catalítica suele ser de espesor micrométrico y en ella ocurren las reacciones electroquímicas, y parte del transporte de masa que determinará el desempeño de la celda de combustible. Por lo cual, dicha región debe ser porosa para permitir el acceso de los gases reactantes, para desalojar el producto formado (agua en fase vapor y líquida) y para proveer una mayor área activa, pero al mismo tiempo permitir una buena conducción de electrones y protones en el electrodo, Figura 1b.

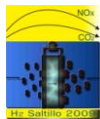


(a)



(b)

Figura 1. Esquema típico de una celda de combustible tipo PEM (a) y estructura que debe tener la capa catalítica para el transporte de gases, protones, electrones y agua en una celda tipo PEM (b).



Un electrodo efectivo es aquel que favorece los procesos de transporte requeridos para la operación de la celda de combustible. Los procesos de transporte requeridos son: el transporte de protones de la membrana al catalizador, el de los electrones del colector al catalizador a través de la GDL y el transporte de los gases reactivos y productos por y desde la capa catalítica a los canales de gases¹. Actualmente se utilizan en la capa catalítica electrodos porosos debido a que proveen un área superficial activa mayor, sin embargo, un problema común de estos electrodos es que generan tortuosidades en el material y un mal diseño de la microestructura podría promover sitios no activos del catalizador.

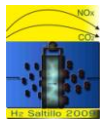
Según la estructura que se obtenga se tendrán distintos comportamientos eléctricos, iónicos, hidráulicos y catalíticos que influirán directamente en el desempeño electroquímico de la capa catalítica, los cuales repercutirán directamente en la respuesta global de la celda. En la elaboración de los electrodos es importante la composición y la técnica de depósito utilizada, éstos determinan la morfología y estructura de los elementos que conforman la capa catalítica, cabe mencionar que el actual trabajo solo se enfocará en el estudio de la composición del electrodo.

Actualmente la porosidad de la capa catalítica se debe solamente a la evaporación de disolvente y a la técnica de manufactura empleada para realizar los ensambles (atomizado), por lo que se ha introducido un agente formador de poros a la composición de la capa catalítica (carbonato de amonio), buscando promover una estructura porosa. Variando la carga de este agente formador de poros, se estudió su estructura por medio de imágenes obtenidas con microscopia electrónica de barrido; mientras que la influencia de estas estructuras en la MEA se estudiaron mediante curvas de polarización, voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica. Para verificar que el proceso de eliminación del agente formador de poros no afecta los componentes de la capa catalítica, se realizó un análisis termogravimétrico a las muestras.

2.- Condiciones experimentales

Manufactura de los MEA's

Para la elaboración de los Ensamblados Membrana-Electrodo se prepararon tintas con los siguientes componentes: como electrolito una dispersión de Nafion[®] al 5% (DuPont), como catalizador Pt soportado en carbón Vulcan XC-72 al 20% (E-tek), como disolvente agua desionizada e isopropanol (Fermont 06095) y por último el agente formador de poros carbonato de amonio (Fermont 17052) variando su contenido en cada ensamble. Las tintas se agitaron por una hora en ultrasonido (baño ultrasónico Bransons 1510 con una frecuencia de operación de 40 kHz) y se depositaron sobre el difusor (papel Toray BC30) por medio de la



técnica de atomizado y se dejaron secar en el horno por 30 minutos a 130 °C para eliminar el carbonato de amonio^{2,3} y promover la formación de poros. Por último los ensambles se prensaron en caliente a 130°C durante 3 minutos a una presión de 50Kg/cm² junto con la membrana Nafion[®] 117, para formar MEA's de 5cm² de área activa.

De las diferentes cantidades de agente formador de poros que se reportan en la literatura^{2,3} se tomó un valor de 25% en peso de la tinta en seco como la cantidad base para nuestro experimento. A partir de este valor se varió la carga del porógeno en 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5 veces la reportada en la literatura, lo que corresponde a 0.0, 12.5, 25.0 y 37.5 % en peso del total de la tinta en seco.

Caracterización electroquímica de los MEA's

Curvas de Polarización

Se obtuvieron las curvas I-E utilizando una celda de caracterización ElectroChem de 5 cm², el MEA se colocó entre un plato monopolar con canales de flujo horizontales de serpentín en el ánodo y un plato monopolar con canales de flujo verticales en el cátodo. Los flujos de ambos gases reactantes fueron controlados para una relación estequiométrica 1.0/1.3 de H₂/O₂, ambos gases de alta pureza. Antes de realizar esta prueba se acondicionó el ensamble, operando la celda en las condiciones de caracterización durante 30 minutos a 0.6V, a una temperatura de celda de 70°C y una presión absoluta de los gases 10psi. El barrido de potencial se realizó desde circuito abierto hasta alcanzar una densidad de corriente límite mediante un potenciostato (Solartron SI1287).

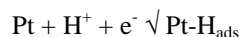
Voltamperometría cíclica

Por medio de esta técnica se determina la corriente de la celda en función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. En el caso de una celda tipo PEM la caracterización se realiza en un electrodo por separado pero *in-situ*, es decir dentro de la celda pero utilizando solo un compartimiento de la celda como simulador de un electrodo de referencia. El cátodo de la celda (electrodo de trabajo) es purgado con nitrógeno mientras se alimenta hidrógeno en el compartimento del ánodo. Este último compartimento es utilizado como contra electrodo y electrodo de referencia (CE/RE) conociendo que la polarización de dicho electrodo es relativamente pequeña comparada con la polarización impuesta por el cátodo de la celda.

Al hacer el barrido de potencial cíclico sobre el electrodo se obtienen voltamperogramas que caracterizan el platino que está accesible a reaccionar. Esto se obtiene integrando los picos de desorción y absorción de

hidrógeno que resultan de los barridos hacia delante y de regreso respectivamente, ayudando a estimar el área superficial electroactiva del electrocatalizador.

La reacción de interés es la reducción electroquímica de protones (H^+) y subsecuentemente el depósito de hidrógeno atómico en la superficie del electrocatalizador de platino, el cual es:



La densidad de carga de la adsorción de hidrógeno atómico (q en unidades de C/cm^2) debida a esta reacción es determinada mediante la integración de los picos de adsorción de hidrógeno (A_{eq}) resultantes de la curva de voltamperometría cíclica y la velocidad de barrido (v)

$$q(C/cm^2) = \frac{A_{eq}}{v} \quad (1)$$

La Figura 2 muestra una curva típica de voltamperometría cíclica *in situ* para una celda de combustible tipo PEM y la región que se integra para obtener A_{eq}

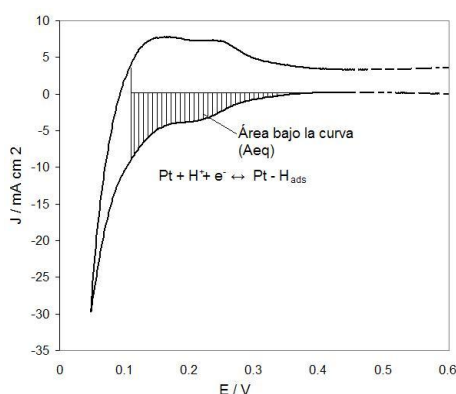


Figura 2. Voltamperometría cíclica *in-situ* en una celada tipo PEM y el área bajo la curva para estimar el área electroactiva.

El área superficial electroactiva (ASE) del catalizador es calculada mediante la ecuación 2, donde q es la densidad de carga, Γ la cantidad estabilizada de la carga para reducir una monocapa de protones sobre Pt ($\Gamma=210\mu C/cm^2$ Pt) y L el contenido de Pt en el electrodo, [4].

$$ASE (cm^2 Pt/g Pt) = \frac{q}{\Gamma \cdot L} \quad (2)$$

La determinación del área electroactiva para los diferentes ensambles se llevó a cabo a una temperatura de 35°C. El ánodo fue drenado con H_2 para ser utilizado como electrodo de referencia y como contra electrodo, mientras que el cátodo (electrodo de trabajo) fue drenado con N_2 . La presión absoluta de los gases fue 10psi.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia es una técnica electroquímica en la cual se aplica al sistema estudiado una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (potencial o corriente) de pequeña amplitud a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también es sinusoidal y se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada. La relación perturbación-respuesta es expresada como una cantidad vectorial, y está determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia $|Z|$, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase (θ) del vector impedancia. En la caracterización de la celda de combustible tipo PEM la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica tiene un gran potencial para evaluar las capas catalíticas, la membrana y todo el ensamble en conjunto⁵. El equipo utilizado para las mediciones fue un analizador de frecuencia (FRA-SOLARTRON SI1260), esta técnica se utilizó en un intervalo de frecuencia de 100 Hz a 10kHz, evaluando la celda a potencial de circuito abierto.

Verificación de los componentes debido al proceso de eliminación del carbonato de amonio

Análisis Termogravimétrico

Para verificar si el tratamiento térmico utilizado para la eliminación del carbonato de amonio fue adecuado, es decir no hubo pérdida de otro componente de la capa catalítica, se realizó un análisis termogravimétrico midiendo la pérdida de peso de la muestra como función de la temperatura, lo que da la estabilidad térmica de los materiales. Los análisis se realizaron a los componentes de la capa catalítica por separado (Catalizador Pt/C, papel toray y a la membrana de Nafion[®] sin otro componente) y en el ensamble con 0% del agente porógeno. Todas las muestras se analizaron bajo atmósfera de oxígeno y en un rango de temperaturas de 20 a 900°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min.

3.- Resultados y discusión

Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

En la Figura 3 se presentan las imágenes del SEM para los electrodos manufacturados. A 50 aumentos (50X) no se encontró una tendencia clara sobre la estructura de la capa catalítica, ya que el electrodo con 12.5% de carga de porógeno no presenta grietas (o islas) evidentes. Sin embargo a 500, 1000, 2000 y 5000 de magnificación, la microestructura cambia: al introducir el agente formador de poros existe una tendencia a aumentar el tamaño de poros y aglomerados mientras se aumenta la carga del porógeno para las muestras con 12.5 y 25% de carga de porógeno y una disminución de estos tamaños para las muestras con 37.5% de carga de porógeno. Esta disminución en los tamaños de poros y aglomerados al tener la mayor cantidad de carga de

porógeno puede ser debida a un colapso en la estructura al tener mucho material que fue eliminado durante el pretratamiento. Por otro lado a 10,000 aumentos la tendencia del tamaño de los microporos parece ser inversa: la capa catalítica con 25% de carga de agente poroso tiene los microporos de menor tamaño y este tamaño se incrementa al disminuir o aumentar la carga de porógeno.

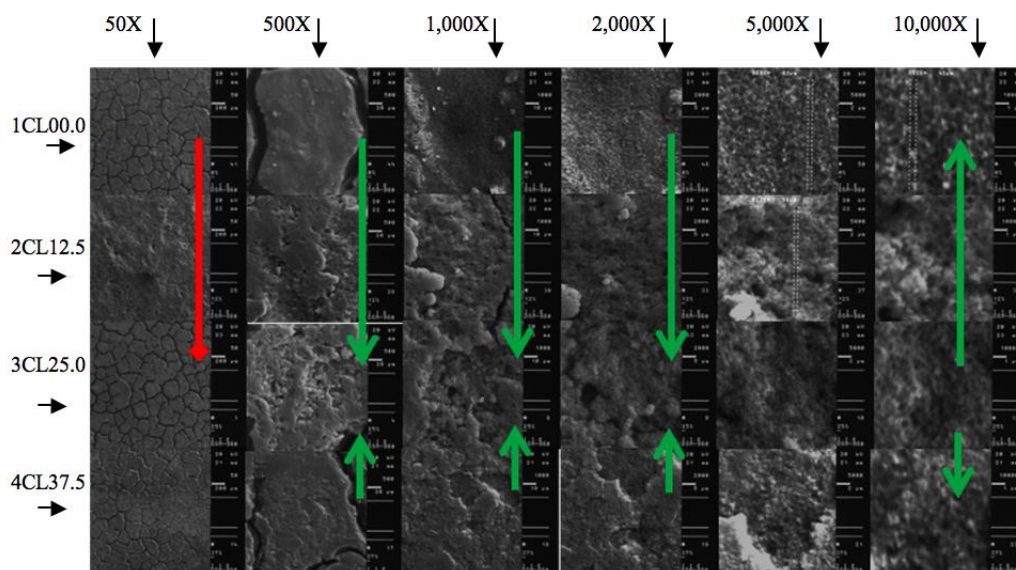


Figura 3. Microscopia de electrodos manufacturados. La magnificación aumenta por columnas de izquierda a derecha de 50 hasta 10,000 aumentos y de arriba hacia abajo por renglones la carga de porógeno aumenta de 0.0 a 37.5% de carga de porógeno.

Es importante recalcar que las interpretaciones de este estudio preliminar deben ser sustentadas más adelante mediante otras técnicas (ejemplo: porosimetría, EIS exclusivo de la capa catalítica, TEM, etc.)

Caracterización electroquímica de los MEA's

Curvas de Polarización

En la Figura 4 se muestran las curvas de polarización de diferentes electrodos a las mismas condiciones de operación. De estas gráficas se puede observar que la carga de porógeno afecta principalmente la región de transporte de masa. Debido a que el transporte de masa es un fenómeno afectado por la permeabilidad de los gases, se puede deducir que al ir aumentando la cantidad de porógeno en la capa catalítica la permeabilidad de los gases aumenta hasta encontrar un máximo entre 25 y 37.5% de carga de porógeno, lo cual es congruente con las imágenes observadas al microscopio electrónico de barrido y nos hace suponer que a cerca del 37.5% de carga de porógeno la estructura colapsa.

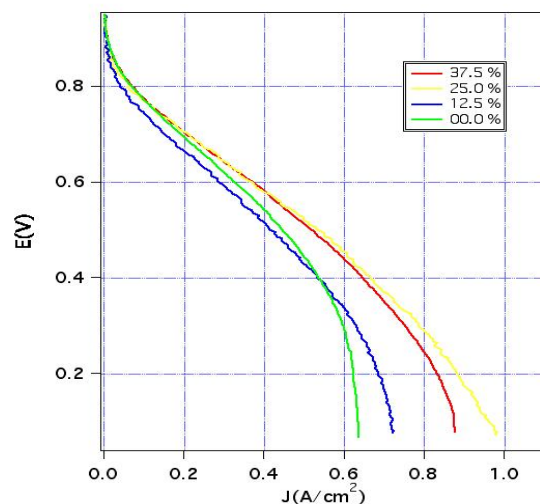


Figura 4. Curvas de polarización de las celdas caracterizadas con los electrodos manufacturados.

Voltamperometría cíclica

En la figura 5 se presentan los resultados del área electroactiva calculada mediante voltamperometría cíclica in-situ para los ensambles caracterizados. La tendencia del área electroactiva de los electrodos con diferentes cargas de porógeno no es clara, aunque parece tener una tendencia lineal, lo que hace pensar que el porógeno no promueve una mayor cantidad de sitios activos, solamente un mejor transporte de masa. Será necesario realizar futuros experimentos en base a un diseño de experimentos que permita comprobar estos resultados de forma estadística.

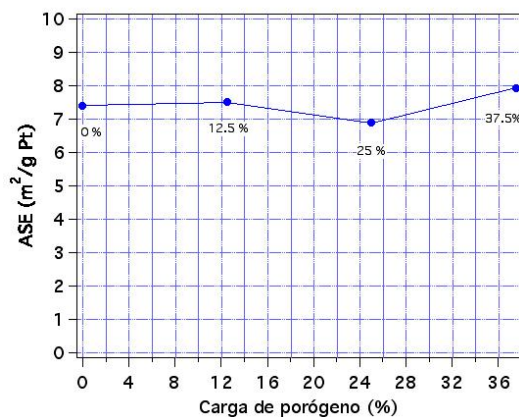


Figura 5. Área superficial electroactiva de las celdas con los electrodos manufacturados

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Por esta técnica se determinó la resistencia total de la celda, es decir la resistencia iónica y óhmica de todas las partes que componen la calda. La Figura 6 muestra los resultados obtenidos con los electrodos modificados.

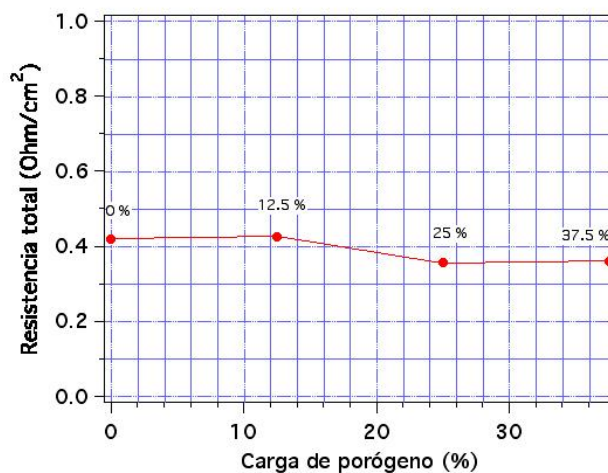


Figura 6. Resistencia total de la celda empleando los diferentes electrodos manufacturados.

Se observa que el cambio en la resistencia es poco significativo, con una tendencia a disminuir conforme se aumenta la carga de porógeno. La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica muy poderosa de la cual se pueden obtener muchos parámetros, los resultados obtenidos en este estudio preliminar orientarán sobre las técnicas que se requieren implementar para la validación de la simulación estructural: (1) resistencia óhmica y eléctrica por separado y solo para la capa catalítica; (2) transporte de masa solo de la capa catalítica; (3) caracterización de la celda completa.

Verificación de los componentes debido al proceso de eliminación del carbonato de amonio

Análisis Termogravimétrico

De la Figura 7 se ve que hasta 300°C no hay una pérdida considerable de ninguno de los materiales que constituyen la capa catalítica, ni de la capa catalítica una vez manufacturada (0% de porógeno), por lo que se asume que antes de 130 °C los componentes solamente han perdido cierta cantidad de agua que acumulan en su estructura.

Tabla I. Muestras analizadas mediante análisis termogravimétrico.

Muestra	Descripción
Pt/C	Material referencia 1. Polvos de Pt/C
GDL	Material referencia 2. Papel toray (GDL) sin carga catalítica.
Nafion	Material referencia 3. Membrana de Nafion® sin otro componente.
0%	Capa catalítica sin porógeno depositada sobre el papel toray.

También vale la pena notar que la capa catalítica manufacturada (0% de porógeno) tiene dos pérdidas apreciables (aproximadamente entre 450 y 550 °C respectivamente), la primera pérdida puede corresponder a algún componente del Nafion®, mientras que la segunda a la descomposición del GDL.

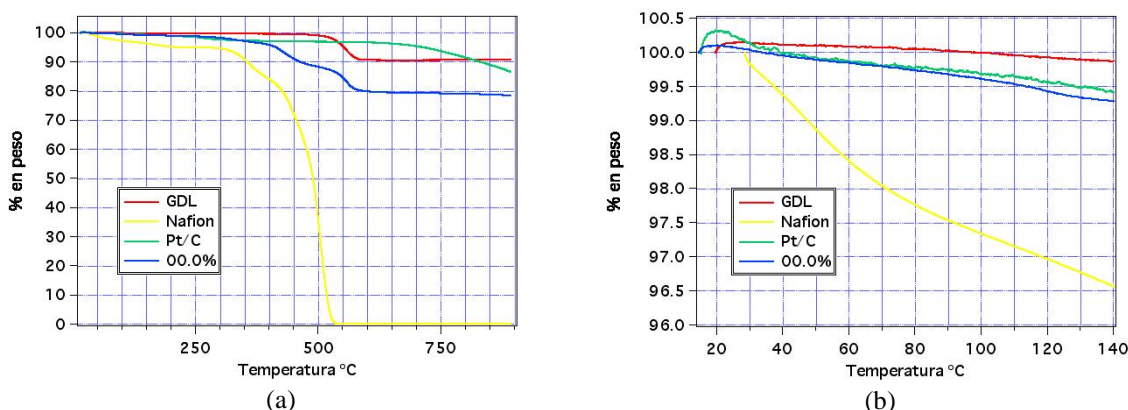
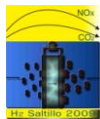


Figura 7. Análisis termogravimétrico completo (de 20 a 900 °C) de los diferentes componentes de la capa catalítica por separado y una vez que han sido utilizados en la manufactura de un MEA (a). Ampliación de una parte del análisis termogravimétrico (de 20 a 140 °C) de los diferentes componentes de la capa catalítica por separado y una vez que han sido utilizados en la manufactura de un MEA (b).

4.- Conclusiones

De los resultados obtenidos se puede concluir que la carga con 25% de porógeno es la que promueve una mejor estructura de la capa catalítica, permitiendo un mejor transporte de masa, ya que a 37 % se observa un colapso en la estructura y un menor transporte de masa, basándose en las imágenes al microscopio electrónico de barrido y a las curvas de polarización realizadas. Sin embargo, contrario a lo esperado, el porógeno parece no promover una mayor cantidad de sitios activos, quizá debido a que cierta cantidad de porógeno bloquea estos sitios, para saberlo, será necesario realizar más experimentos que nos permitan hacer un análisis



estadístico de los datos. Las interpretaciones de este estudio preliminar deben ser sustentadas más adelante mediante otras técnicas (porosimetría, EIS exclusivo de la capa catalítica, TEM, etc.).

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al IIE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de infraestructura 13687.

6.- Referencias

- ¹S. Litster, G. M. *Journal of Power Sources*, 130, (2004), 61–76.
- ²Tatyana V., Reshetenko, H.-T. K., Ho-Jin Kweon, *Journal of Power Sources* 171, (2007), 433–440.
- ³Ying Songa, Y. W., Hui Xu, Minkmas Williams, Yuxiu Liu, Leonard J. Bonville, H. Russell Kunz, James M.
- ⁴K. R. Cooper, et al., *Experimental Methods and Data Analyses for polymer electrolyte Fuel cell*, Scribner Associates Inc. 2005.
- ⁵Roni Fábio Dalla Costa, et al., *Journal of Membrane Science*, 215, (2003), 115–28.



CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ORO Y NÍQUEL REALIZADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 304 PARA SU EMPLEO EN LA FABRICACIÓN DE PLACAS COLECTORAS DE CORRIENTE PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE

J. Roberto Flores Hernández¹, M. Tulio Aguilar Gama², Ulises Cano Castillo¹,
Lorena Albarrán¹, J. Carlos Olvera³, Germán Orozco³

¹IIE. Gerencia de Energías No Convencionales. Av. Reforma 113 Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62490

²UNAM. Facultad de Química, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F. C.P. 04510

³CIDETEQ, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo.

Tel. (777)3623811, ext.7781, Fax (777)3623881, ext. 7781, jrflor@iie.org.mx

RESUMEN

De los diferentes componentes que integran la tecnología de celdas de combustible (MEA's, placas bipolares, sellos, etc.), las placas colectoras de corriente tienen un importante rol en el buen desempeño de la celdas de combustibles, ya que en éstas placas se colecta toda la corriente generada y se distribuye al circuito externo. Debido a esto, las propiedades más importantes que deben tener las placas colectoras de corriente son: excelente conductividad y buena resistencia a las condiciones corrosivas presentes en la celda de combustible. En este documento se presentan los resultados obtenidos en el proceso de electrodeposición de níquel y oro sobre acero inoxidable AISI 304, así como la morfología y el espesor de cada recubrimiento, sus valores de adherencia, dureza y conductividad. Finalmente se muestran también los resultados obtenidos de algunas pruebas electroquímicas a los que fueron sometidos los recubrimientos.

1.- Introducción

Las celdas de combustible han despertado gran interés en los últimos años como una tecnología viable y limpia para la generación de electricidad. Sin embargo, uno de los mayores obstáculos para su comercialización es la calidad y el costo de los materiales empleados en su fabricación. Actualmente, gracias al esfuerzo realizado por diversos grupos de investigación se ha reducido el costo de algunos de los componentes que la integran (membrana y catalizadores), mientras que para otros (placas bipolares, placas terminales, sellos, etc.), este esfuerzo ha sido limitado, surgiendo gran interés en la optimización de estos componentes.

Las placas finales en una celda de combustible están generalmente en contacto directo con las últimas placas colectoras de grafito ó placas monopolares, es decir, las últimas placas en contacto con gases reactivos. Aunque la placa final en general no se espera este en contacto directo con la membrana, si podría tener contacto con humedad debido a la evaporación del agua generada ó alimentada a la celda durante su operación¹. La aplicación de materiales para desarrollar competitivamente esta tecnología, permitirá la construcción de *stacks* más compactos y ligeros, haciéndose necesario el estudio de materiales capaces de resistir los ambientes contenidos dentro de las celdas de combustible.

El níquel es un excelente conductor eléctrico, sin embargo, su forma metálica pura tiene muy poca resistencia a la corrosión bajo ambientes ácidos², por lo que presentaría un desempeño deplorable al ser implementado directamente dentro de una celda de combustible; no obstante, la combinación del níquel como elemento aleante con otros metales, ha demostrado ser capaz de soportar ataques químicos permitiendo utilizar estos materiales para la elaboración de películas resistentes a la corrosión, o como sustrato para la deposición de otro metal. Si bien el objetivo final del depósito de níquel es dar una mejor base de depósito para otro metal más resistente como el oro, las pruebas del presente trabajo se realizan en virtud de la posibilidad de que el recubrimiento final que recubrirá a estas placas pudiera presentar algún defecto y exponga el metal base, caracterizando así los recubrimientos obtenidos en un ambiente simulado presente en una celda de combustible.

2.- Condiciones experimentales

El electrodeposición de níquel se llevo a cabo en un arreglo experimental que consistió de una parrilla eléctrica (Cimarec® 3), una fuente de poder (GW, modelo GPR 3060D), un medidor de pH, un termómetro y un cristizador que se empleó como celda electrolítica de dos electrodos (ánodo y cátodo). El electrodeposición de níquel se realizó sobre el cátodo (placa de acero inoxidable AISI 304 de 10 cm de largo, 1 cm de ancho y 1 mm de espesor), utilizando un ánodo de níquel y uno de platino respectivamente. El área superficial del ánodo se mantuvo siempre mayor que la del cátodo para evitar problemas de polarización. El depósito de oro fue

realizado en el Cideteq empleando un procedimiento propio sobre las placas de acero inoxidable previamente recubiertas de níquel en el IIE.

Como solución electrolítica para el depósito de níquel se utilizó el baño de Watt sin aditivos, cuya composición junto con las condiciones operativas utilizadas en el proceso de deposición están reportadas en la referencia³. El tratamiento superficial del sustrato y la superficie del recubrimiento de níquel fue realizado conforme el procedimiento descrito en las referencias^{1,4}.

En la Figura 1 se muestran algunos recubrimientos de níquel y oro que se obtuvieron empleando las condiciones operativas descritas anteriormente, y con las cuales es posible tener una excelente reproducibilidad independientemente del tamaño de las piezas a recubrir.

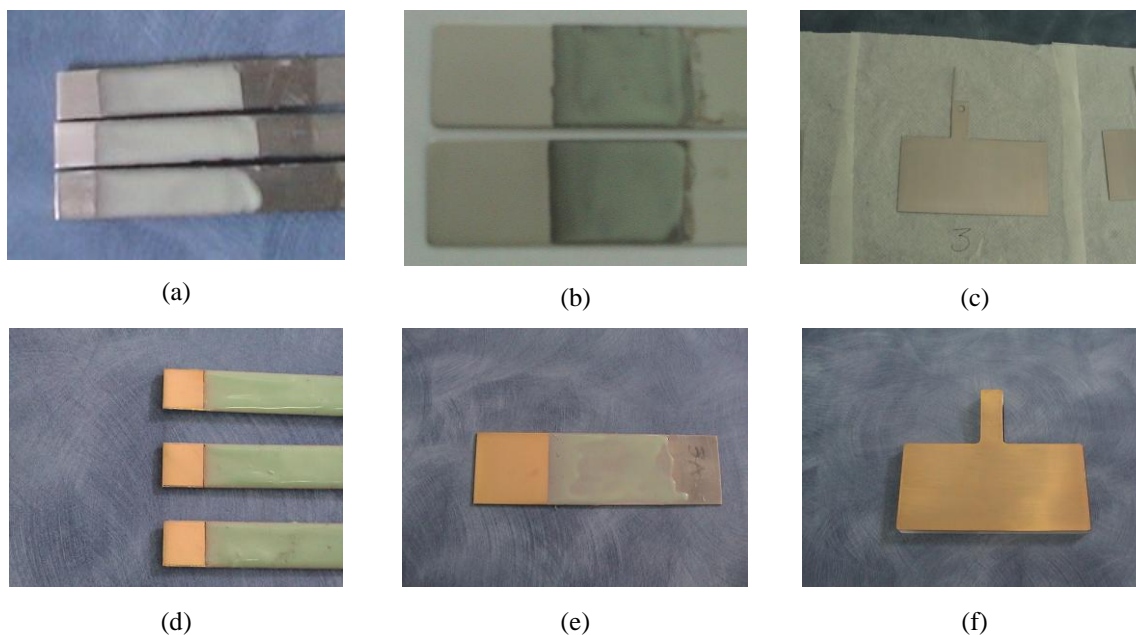


Figura 1. Fotografía de algunos depósitos de níquel y oro obtenidos sobre diferentes tamaños de placas de acero inoxidable AISI 304. Depósitos de níquel en áreas de 1, 9 y 54 cm² (a), (b), y (c) respectivamente, mientras que en las fotografías (d), (e), (f) se observan los depósitos de oro sobre las placas recubiertas de níquel.

El espesor de los recubrimientos se calculó empleando la diferencia de pesos entre la placa de acero inoxidable con y sin recubrimiento y la ley de Faraday. Las imágenes reportadas en la microscopía electrónica de barrido así como del análisis químico elemental, fueron realizadas con un SEM/EDXA marca Jeol modelo JSM-5900LV y un SEM marca ZEISS DSM 960.

La determinación de la adherencia se realizó bajo la norma ASTM D-3359, la cual determina la adhesión de recubrimientos sobre sustratos metálicos aplicando y removiendo una cinta adhesiva estandarizada sobre un rallado en el espesor de película como lo especifica la norma.

La medición de dureza se realizó con un microdurómetro marca LECO modelo LM 300AT automático con indentador piramidal rómbico de diamante, siguiendo la norma ASTM E- 384 con una carga de 25g con un tiempo de indentación de 15s. La medición de dureza del recubrimiento se realizó a través del corte transversal realizado a una probeta que contenía en su interior una placa de AISI 304 recubierta con un depósito previo de níquel y posteriormente por una película de oro.

La caracterización electroquímica consistió en someter las placas a una solución 0.5M de H_2SO_4 polarizando a partir de 0.15V en sentido catódico con respecto al potencial de circuito abierto hasta 0.5V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, simulando así las condiciones extremas de potencial y pH a las cuales podrían estar sujetas las placas colectoras de corriente dentro de una celda de combustible a una temperatura de operación de 70°C. El equipo utilizado fue un potenciostato/galvanostato PAR modelo 263A.

3.- Resultados y discusión

Como se observa en la Figura 1, todos los recubrimientos de níquel y oro tienen una apariencia muy uniforme y sus superficies están libres de defectos que puedan ser percibidos a simple vista. Con la finalidad de conocer la morfología superficial de los recubrimientos de níquel y oro realizados sobre el acero inoxidable AISI 304, se hicieron varios análisis utilizando la microscopía electrónica de barrido. Con esta técnica fue posible saber el tamaño de grano de cada recubrimiento, la presencia de porosidad en los mismos, la determinación de los elementos puros presentes en los recubrimientos y el espesor de cada uno de ellos. En la Figuras 2, 3 y 4 se muestran las fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del acero inoxidable AISI 304, del recubrimiento de níquel y del oro.

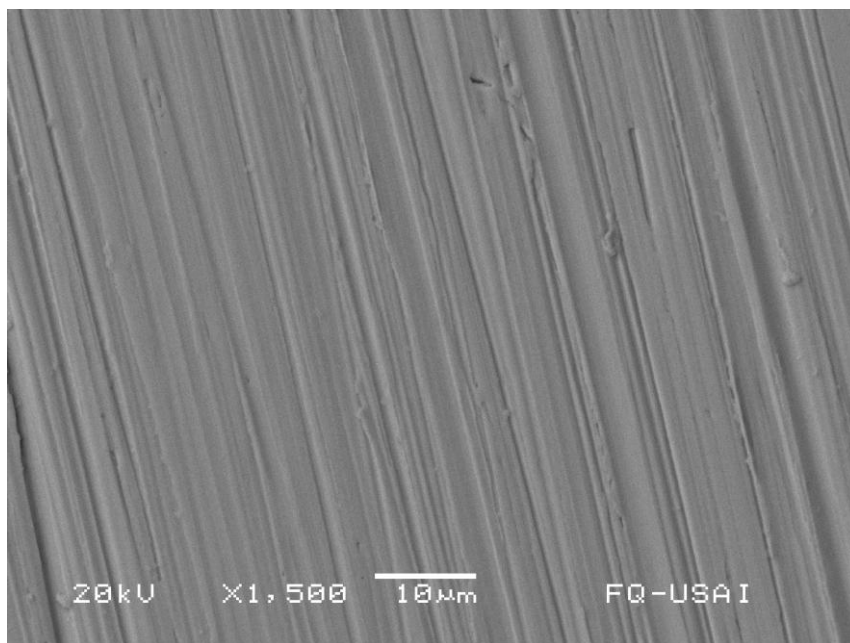


Figura 2. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie tratada del acero inoxidable AISI 304 aumentada 1,500 veces.

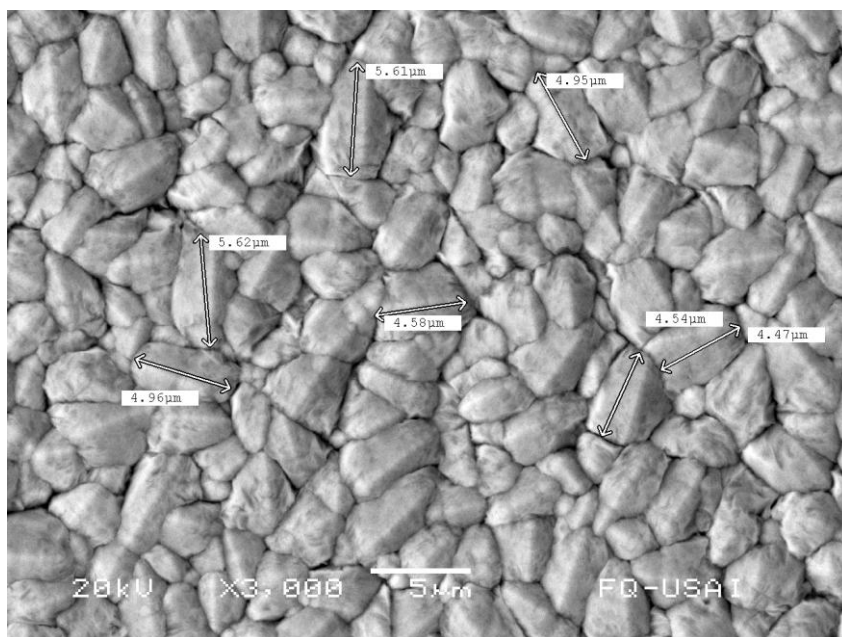


Figura 3. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del recubrimiento de níquel aumentada 3,000 veces.

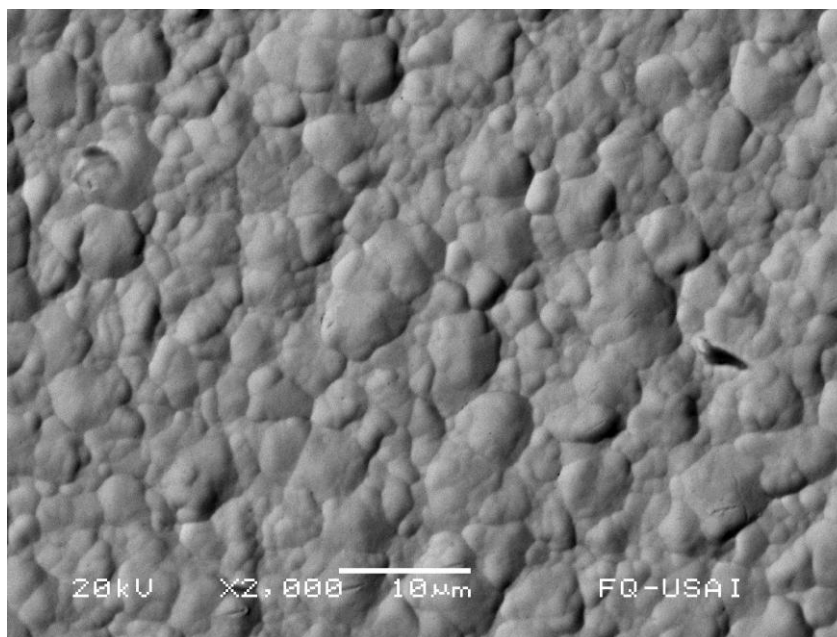


Figura 4. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del recubrimiento de oro aumentada 2,000 veces.

En la Figura 2 se puede observar la homogeneidad de la superficie del acero inoxidable y la rugosidad provocada por el lijado durante la etapa de preparación previa al recubrimiento de níquel. Por otro lado en la Figura 3, se observa la forma irregular de los granos de níquel donde su tamaño oscila entre 2 y 7 μm . Es importante resaltar la buena distribución homogénea de los granos en el recubrimiento de níquel y la ausencia de grandes poros. Asimismo, en la Figura 4 se observa la morfología del recubrimiento de oro, en la cual se ve una morfología muy similar a la del recubrimiento de níquel, solo que aquí el oro recubre bien la interfaz de contacto entre cada grano de níquel dando una apariencia menos rugosa. Cabe resaltar también la ausencia de poros en este recubrimiento de oro lo cual es esencial para garantizar una buena protección contra el medio corrosivo en que podrán operar las placas colectoras de corriente.

Con la misma técnica de la microscopía electrónica de barrido se midió el grosor de los recubrimientos de níquel y oro. Para llevar a cabo esta medición fue necesario preparar un corte transversal de ambos recubrimientos. En la Figura 5 se muestran las fotografías utilizadas para determinar el espesor de los recubrimientos de níquel y oro. Como puede observarse, el espesor del recubrimiento de níquel es de alrededor de 17 μm el cual se considera adecuado para la aplicación en que se usará este recubrimiento. Por otro lado el espesor del recubrimiento de oro es de alrededor de 3 μm .

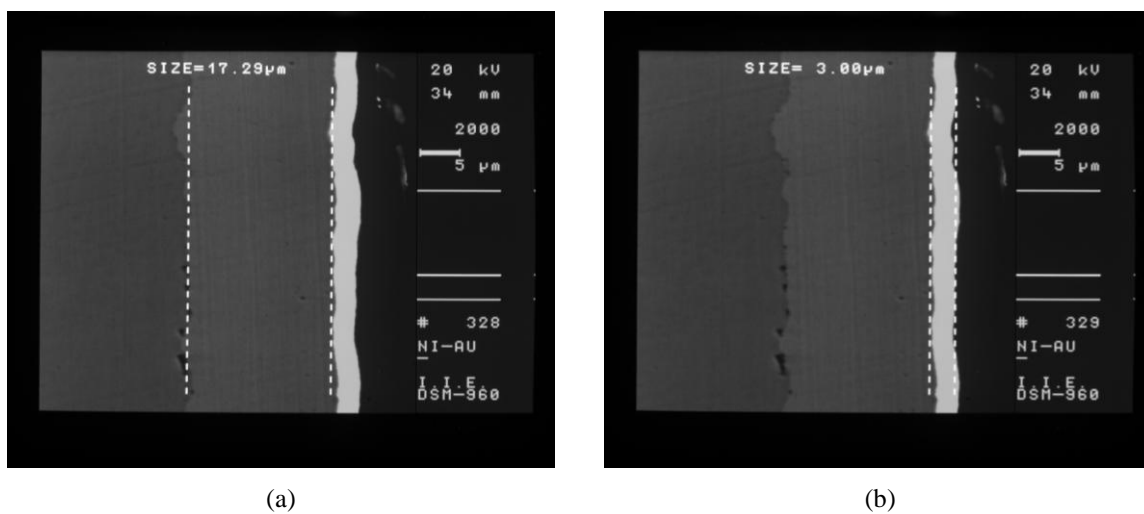


Figura 5. Medición del espesor del recubrimiento de níquel (a), el cual es de alrededor de 17μm, mientras que el espesor del recubrimiento de oro es de alrededor de 3μm (b).

La buena calidad de los recubrimientos de níquel y oro se comprobó con un análisis químico elemental realizado por el sistema EDX integrado al microscopio electrónico de barrido de la facultad de química de la UNAM. Los resultados del análisis químico realizado a los recubrimientos de níquel y oro se muestran en la Figuras 6 y 7.

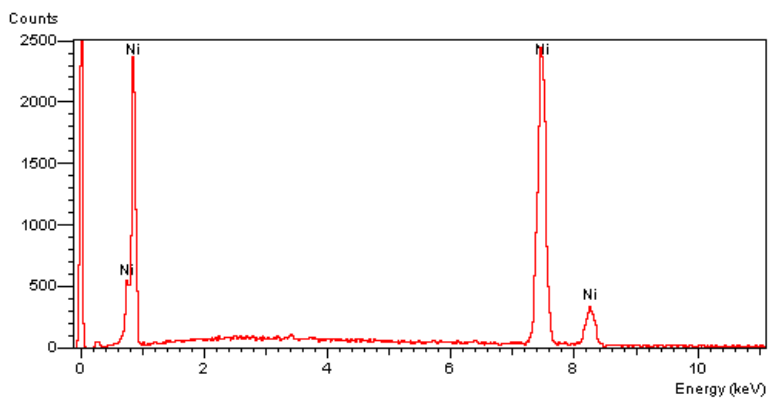


Figura 6. Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de níquel realizado sobre el acero inoxidable AISI 304.

Como se puede observar en la Figura 6, el recubrimiento de níquel cumple muy bien la función de proteger al acero inoxidable, ya que como se muestra en el análisis químico elemental el único elemento encontrado en el depósito fue níquel y no se aprecia hierro, cromo u otro metal presentes en la aleación del acero inoxidable.

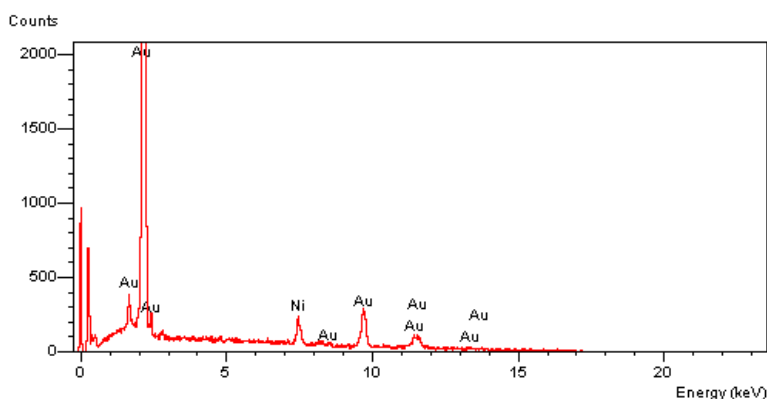


Figura 7. *Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de oro realizado sobre el recubrimiento de níquel previamente depositado sobre el acero inoxidable AISI 304.*

De la misma manera que con el recubrimiento de níquel, el análisis químico elemental realizado sobre el recubrimiento de oro muestra la buena calidad del depósito y la protección efectiva que se hace al acero inoxidable. En el análisis los únicos elementos encontrados fueron oro y un poco de níquel, por lo que se puede asegurar que ambos recubrimientos protegerán adecuadamente al acero del ambiente corrosivo en que operarán las placas colectoras de corriente.

Para la realización de la prueba de adherencia se emplearon los recubrimientos realizados en áreas de 9cm². Debido a la dureza de los recubrimientos de níquel y oro se tuvo que hacer el rayado de manera manual con un exacto, ya que con el dispositivo que se tenía planeado utilizar conforme la norma no fue posible lograr que el rayado llegara hasta el sustrato (acero inoxidable o níquel en su caso). El rayado se realizó manualmente en forma de cuadrícula con 11 líneas separadas una de otra por una distancia de 1 mm como se puede ver en la Figura 8.

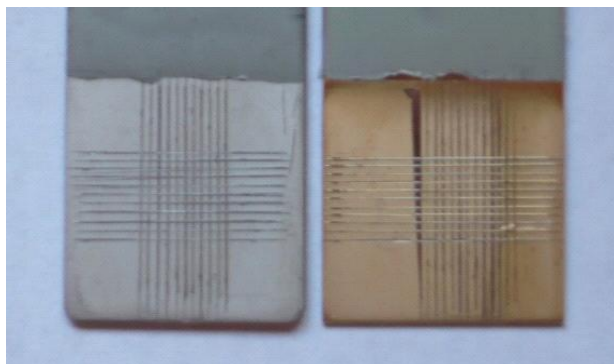


Figura 8. Rayado realizado sobre los recubrimientos de níquel y oro hecho manualmente con una separación de 1mm entre cada línea. En el rayado que se hizo al recubrimiento de oro hubo un pequeño desprendimiento del mismo debido a un mal corte durante el rayado.

Los resultados de adherencia para los recubrimientos de níquel y oro sobre el acero inoxidable AISI 304 que se reportan en la Tabla 1, se obtuvieron en base a la clasificación establecida en la norma ASTM D-3359.

Tabla 1. Resultados de la prueba de adherencia realizada a los recubrimientos de níquel y oro.

Material	Grado de adherencia
Acero inoxidable AISI 304 + níquel	5B
Acero inoxidable AISI 304 + níquel + oro	4B

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que los valores de adherencia entre el acero inoxidable AISI 304 y el recubrimiento de níquel es muy bueno ya que no se observó ningún desprendimiento del recubrimiento (ver Figura 9). De igual manera, la adherencia entre el recubrimiento de oro y el níquel depositado previamente sobre el acero inoxidable AISI 304, muestra un buen nivel de adherencia ya que solamente se alcanzó a desprender un poco menos del 5% del recubrimiento de oro (ver Figura 10).

Cabe resaltar que el desprendimiento del recubrimiento de oro observado fue muy poco y que el recubrimiento de níquel quedó bien adherido al acero inoxidable. El desprendimiento del oro pudo haber sido producido por una preparación superficial inadecuada al momento de realizar el depósito de oro sobre el sustrato de níquel depositado previamente sobre el acero inoxidable, o por un esfuerzo producido al momento de preparar la muestra para la determinación de adherencia con la herramienta de corte con la cual fue hecho el rayado.

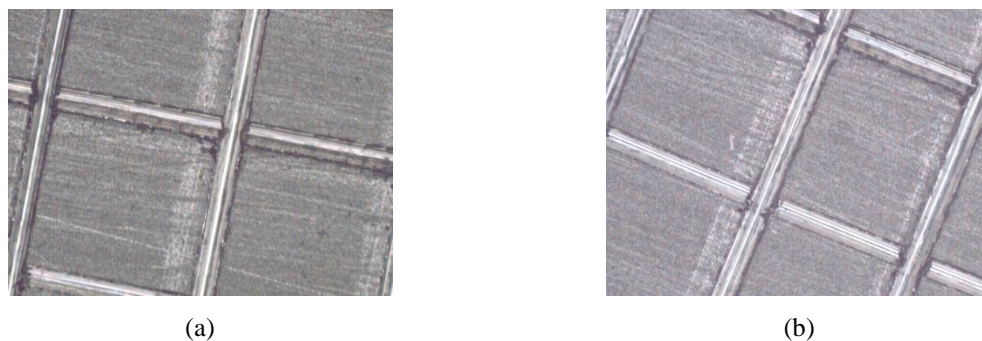


Figura 9. Fotografía del recubrimiento de níquel antes y después de la prueba de adherencia (a) y (b) respectivamente. Las fotografías se tomaron con un aumento de 10 veces y no se observa ningún desprendimiento del recubrimiento de níquel.

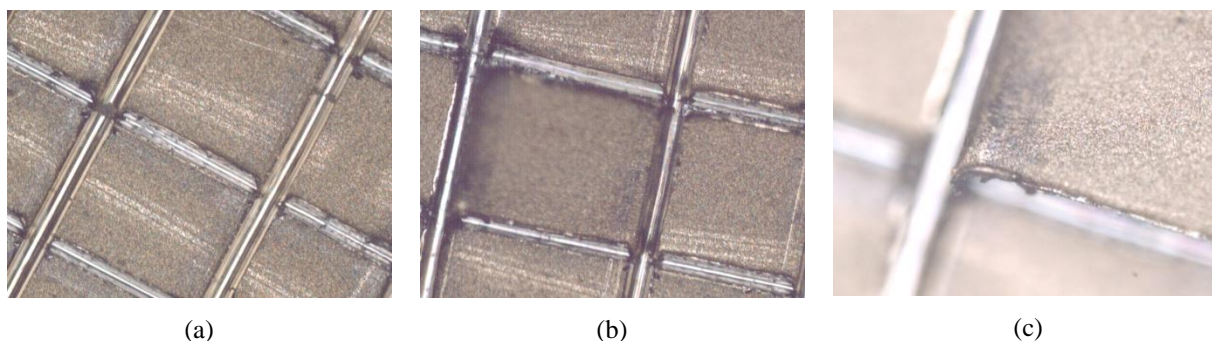


Figura 10. Fotografía del recubrimiento de oro antes y después de la prueba de adherencia (a) y (b) respectivamente. En la fotografía (b) se alcanza a apreciar un poco de desprendimiento del recubrimiento de oro en el borde del rayado y el cual se aprecia mejor en la fotografía (c) que se tomó con un aumento de 20 veces.

Con los resultados de adherencia obtenidos para los recubrimientos de níquel y oro se puede estimar que ambos recubrimientos podrán proteger adecuadamente al acero inoxidable del ambiente corrosivo, lo que permitirá tener placas colectoras de corriente con buena conductividad por periodos largos de operación y aumentar el rendimiento del *stack* de celdas de combustible.

Los resultados de las mediciones de dureza realizados sobre los recubrimientos se obtuvieron en escala de Knoop que se muestran en la Tabla 2, son los valores promedio de 5 mediciones que se realizaron para cada recubrimiento y el acero inoxidable como lo establece la norma ASTM E-384.

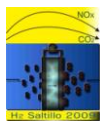


Tabla 2. Resultados de dureza obtenidos para el acero inoxidable AISI 304 y los recubrimientos de níquel y oro.

Material	Distancia de indentación (μm)	Dureza (HK)
Acero inoxidable AISI 304	28.85	427.30
Recubrimiento de níquel	30.33	386.96
Recubrimiento de oro	38.64	238.25

Es importante señalar que no fue posible medir la dureza del recubrimiento de oro en su sección transversal, ya que el espesor de recubrimiento es menor a las dimensiones del indentador. La dureza que se reporta para el recubrimiento de oro en la Tabla 2 se realizó de forma superficial.

Los valores obtenidos pueden no reflejar la dureza “verdadera” de los recubrimientos obtenidos, sin embargo, los valores pueden ser útiles cuando se correlacionen con otras propiedades del recubrimiento como la resistencia al desgaste. La prueba de dureza puede servir como herramienta útil para el control del baño, particularmente en el caso de metales y aleaciones depositadas mediante la técnica de electrodeposición, en la cual la dureza será sensible a la composición del baño y otras variables importantes en el proceso, tales como la densidad corriente, la temperatura, y la agitación que determinan el tamaño de grano y morfología de los recubrimientos obtenidos.

3.1 Caracterización Electroquímica de los recubrimientos

En la Figura 11 pueden observarse las curvas de polarización que se obtuvieron en cada uno de los 3 materiales antes mencionados (AISI 304, AISI 304+ Ni-Film, AISI 304+ Ni-Film+ Au-Film) en una solución de H_2SO_4 0.5 M y una temperatura de 70°C .

Como puede observarse en la Figura 11, las curvas correspondientes a Au y Ni son muy similares. Ambas muestran potenciales de corrosión cercanos (-0.08V para Ni y 0.0V para Au). Ambos metales muestran actividad a mayores potenciales con una primera etapa de pasivación seguida de una reactivación, mucho más pronunciada para el Ni. En una segunda pasivación ambos metales llegan a densidades de corriente del mismo orden de magnitud. Por otra parte, el acero inoxidable presenta una gran actividad a circuito abierto (mayor a Au y Ni), la cual disminuye a medida que se le lleva a potenciales más anódicos. En general todo el tiempo parece ir llegando a una pasivación similar en orden de magnitud a la corriente del Ni y del Au. Es de esperarse que el inoxidable eventualmente sufra picaduras en este medio (H_2SO_4 0.5 M y 70°C). Otras pruebas electroquímicas serán necesarias para tener una mayor caracterización de estos materiales. Por ahora basta decir que el caso del contacto de este medio ácido con las placas colectoras es poco probable pero servirá de referencia, mientras que la presencia de agua desionizada podría estar en contacto con la superficie de las

placas colectoras. En otras pruebas se emplearán técnicas como impedancia, pruebas potenciostáticas para tener una caracterización más completa.

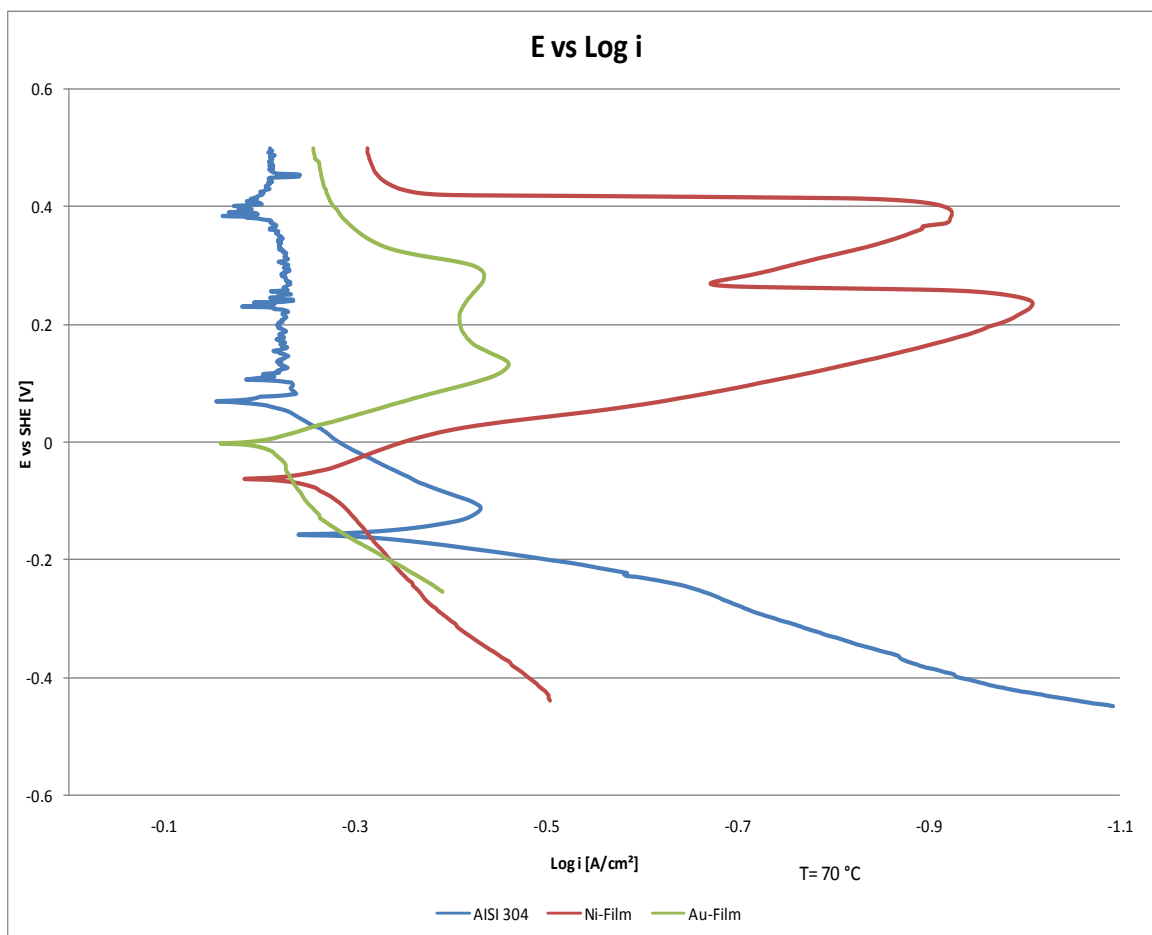
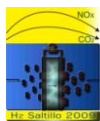


Figura 11. Curvas de Polarización realizadas al acero inoxidable, al acero inoxidable con recubrimiento de níquel y al acero inoxidable con recubrimiento de níquel y oro empleando como electrolito una solución de H_2SO_4 0.5 M a 70 °C.

4.- Conclusiones

Se cuenta con un procedimiento para la electrodeposición de níquel que puede utilizarse en placas de acero inoxidable de diferentes tamaños, obteniendo buenas características físicas de este recubrimiento y altamente reproducible.



El tratamiento superficial y activación del sustrato es indispensable para garantizar una buena adherencia del recubrimiento de níquel sobre el acero inoxidable.

Con los resultados de adherencia obtenidos para los recubrimientos de níquel y oro se puede estimar que ambos recubrimientos podrán proteger adecuadamente al acero inoxidable del ambiente corrosivo, lo que permitirá tener placas colectoras de corriente con buena conductividad por periodos largos de operación y aumentar el rendimiento del stack de celdas de combustible.

Con las curvas de polarización obtenidas no es suficiente para describir el comportamiento de los materiales estudiados, por lo que será necesario ampliar esta información con pruebas de impedancia y potenciostáticas para tener una caracterización más completa.

5.- Agradecimientos

Este trabajo se pudo llevar a cabo gracias a la financiación del Instituto de Investigaciones Eléctricas con el proyecto de infraestructura 12491. Asimismo, los autores expresamos nuestro agradecimiento al I.Q. Ivan Puente Lee de la facultad de química de la UNAM por su colaboración en la realización de la microscopía electrónica de barrido, al Dr. Arnoldo Bedolla del Centro de Investigaciones Metalúrgicas por la fabricación de los electrodos de níquel, al Dr. Isai Rosales del CIICAP-UAEM por la medición de dureza.

6.- Referencias

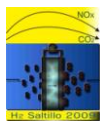
¹Flores, H. J. Roberto, Aguilar, G. M. Tulio, VII congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrogeno y Pilas de Combustible de la Sociedad Mexicana de Hidrogeno y pilas de combustible, 26 al 28 de septiembre, 2007, Chihuahua, México.

²D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.

³Lowenheim, Frederick A., Modern Electroplating, third edition, 1980, p. 287.

⁴Richard Holiday and Paul Goodman, *IEE Review*, May 2002.

⁵Flores, H. J. Roberto, Aguilar, G. M. Tulio, Fabricación de placas colectoras de corriente, Nota técnica, IIE, 2009.



Estudio para incrementar el tiempo de estabilización de una tinta catalítica para facilitar la fabricación de ensambles membrana-electrodo.

J. Roberto Flores Hernández¹, F. Isaías Martínez Vado², Ulises Cano Castillo¹, Lorena Albarrán Sánchez¹

¹ Instituto de Investigaciones Eléctricas. Reforma, Col. Palmira. C.P. 62490

² Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria 04510 México D.F.

¹Tel (777) 3623811 ext. 7781, Fax 3623881 ext. 7781, jrflores@iie.or.com

RESUMEN

En el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) se ha venido trabajando en un proyecto de infraestructura sobre la tecnología de hidrógeno y celdas de combustible. Dentro de este proyecto se tiene una actividad orientada a la fabricación de Ensamblados Membrana-Electrodo (MEA's). Actualmente se tiene un proceso de fabricación bien establecido para la elaboración de MEA's utilizando la técnica de rociado, asimismo, se tiene una composición base de tinta catalítica con la cual se fabrican MEA's de buena calidad y con buen grado de reproducibilidad. Sin embargo, la inestabilidad de la tinta con respecto al tiempo impide tener una fabricación continua de los MEA's. En este documento se presentan los resultados obtenidos hasta ahora de una investigación que se realiza en el IIE orientada a incrementar la estabilidad de la tinta catalítica adicionando un tensoactivo en diferentes concentraciones, además de incrementar también la concentración de la solución de Nafion®. Se ha encontrado que el efecto de adicionar el tensoactivo a la tinta catalítica genera una disminución cualitativa en los tamaños de aglomerados aunque también disminuye la porosidad en la tinta una vez que se ha secado. Por otro lado, se encontró también que el incrementar el contenido de Nafion® en la tinta catalítica, genera un incremento en la porosidad.



1.- Introducción

Una celda de combustible tipo PEM (celda de combustible de membrana de intercambio protónico), es una celda capaz de producir energía eléctrica que puede ser aprovechada para realizar trabajo. La celda consiste en una membrana de electrolito sólido, comúnmente Nafion[®], capas catalíticas, difusores, placas bipolares, sellos, placas colectoras de corriente, entre otros componentes.

En el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) los gases de alimentación para este tipo de celdas de combustible son típicamente hidrógeno y oxígeno, se alimentan por el ánodo y cátodo respectivamente. El catalizador comúnmente empleado para esta reacción es Pt/C. Para evitar el uso de grandes cantidades de platino, la tendencia es utilizar partículas de Pt de tamaño nanométrico. Sin embargo, existe un límite en el cual la disminución del tamaño de estas nanopartículas es útil para incrementar la capacidad catalítica¹.

Una celda de combustible eficiente debe cumplir que la capa catalítica tenga una porosidad tal que las moléculas de oxígeno y de hidrógeno puedan llegar a las partículas de Pt en donde se realiza la catálisis además de permitir la salida del subproducto de la reacción, agua. Debe tener una cantidad adecuada de Nafion[®] tal que exista una red de conducción de protones desde el sitio de catálisis en el ánodo hasta el sitio catalítico ubicado en el cátodo para poder completar la reacción. Todas estas características llevan a un compromiso en la cantidad de Pt y negro de carbón que puede utilizarse, la cantidad de Nafion[®], y la porosidad de la estructura tridimensional².

A la unión de las capas catalíticas con el electrolito sólido (membrana) se le conoce como Ensamble Membrana-Electrodo (MEA). En la preparación de MEA's por el método de rociado el problema principal es la estabilidad de la tinta catalítica. La estabilidad de una tinta catalítica se encuentra determinada por una serie de factores fisicoquímicos como la diferencia de densidades entre el medio de dispersión y la fase dispersa, la viscosidad y las interacciones de Van der Waals entre la fase dispersa, la energía interfacial entre otros³.

La estabilidad actual de la tinta catalítica con la que se fabrican los MEA's en el IIE es reducida, ver Figura 1. Como se mencionó anteriormente en este trabajo se busca incrementar la estabilidad de la tinta catalítica mejorando las interacciones entre el medio de dispersión con el medio disperso a través de cambiar las propiedades interfaciales vía tensión superficial. Con este propósito se eligió trabajar con nonilfenol 12 moles etoxilado (NP-12), que es uno de los tensoactivos utilizados ampliamente en pinturas. El propósito de este agente humectante es el de cambiar las propiedades superficiales del negro de carbón con el propósito de observar si hay una mejora en la dispersión de las partículas.

2.- Condiciones experimentales

Todas las tintas catalíticas se prepararon a temperatura ambiente en viales con una capacidad de 6 ml. Los reactivos utilizados para preparar las tintas catalíticas fueron grado reactivo analítico. El agua utilizada fue desionizada con una resistividad de 17.8 MΩcm. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica. Para preparar las tintas catalíticas se adiciona primero el catalizador al vial, seguido del medio de dispersión variando la composición según cada experimento. Las tintas permanecieron en agitación en un baño ultrasónico marca BRANSON, modelo 1510 con una frecuencia de operación de 40kHz por un intervalo de tiempo de 1 hora. Una vez homogenizada la tinta catalítica en el baño ultrasónico fue empleada en cada experimento no permitiendo que el tiempo de reposo excediera más de 10 minutos.

El medio de dispersión para los sólidos en cada experimento está compuesto por: solución de Nafion® en suspensión, agua, 2-propanol y tensoactivo en su caso. Los sólidos pueden ser negro de carbón o Pt/C. Cuando se utiliza negro de carbón en lugar de Pt/C se incrementa la masa de sólidos que correspondería a la del Pt, para conseguir la que concentración de sólidos sea constante. El tensoactivo utilizado en todos los casos fue nonilfenol 12 moles etoxilado (NP-12).

Para las tintas catalíticas preparadas para su análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM) se mantuvo constante la concentración de sólidos, con excepción en la tinta 2. El equipo aquí utilizado fue un DSM 960 ZEISS West Germany. Para mantener la concentración de sólidos se realizó lo siguiente: la masa del componente extra se resta a la masa de 2-propanol utilizado en la composición de la tinta catalítica base.

La preparación de las muestras para su observación en SEM se realizó depositando una gota de tinta catalítica con una pipeta de 1 ml sobre un cubre objeto de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente quedando así listas para su análisis.

3.- Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el proceso típico de sedimentación de la tinta catalítica que se utiliza en la fabricación de MEA's en el IIE. Se puede observar que la estabilidad de la dispersión es inferior a 1 hora (alrededor de 40 minutos), lo que impide preparar volúmenes grandes de tinta para tener una fabricación continua de MEA's. Es necesario señalar que durante el tiempo de reposo en que se mantuvo la tinta, existe una pérdida en el volumen del medio de dispersión debido a la evaporación, a pesar de que los viales se encontraban cerrados. Cuando se cumplen 21 horas de reposo se pierden aproximadamente 0.7 ml, cuando la tinta cumplió 1 semana en reposo la pérdida total del medio de dispersión fue de aproximadamente 1.7 ml. Sin embargo cuando el tiempo de reposo fue de 1 hora, no fue posible detectar pérdida alguna del medio de dispersión. Otro aspecto

que vale la pena resaltar aquí es la presencia de partículas suspendidas en la solución aún después de que la tinta estuvo en reposo por 72 horas. A la semana de estar en reposo (168 horas) se observa ya una solución completamente transparente, lo que evidencia la precipitación completa de las partículas.

Para estudiar el efecto del surfactante se prepararon diferentes tintas con negro de carbón sin platino con las composiciones que se muestran en Tabla 1, donde sólo se varió la concentración de NP-12. Cuando la concentración de NP-12 es del 4% cualitativamente no se observa diferencia alguna con respecto a la tinta base sin platino. Cuando la concentración de NP-12 se incrementa arriba del 4% se observa cualitativamente un incremento en la viscosidad y en la homogeneidad de la tinta.

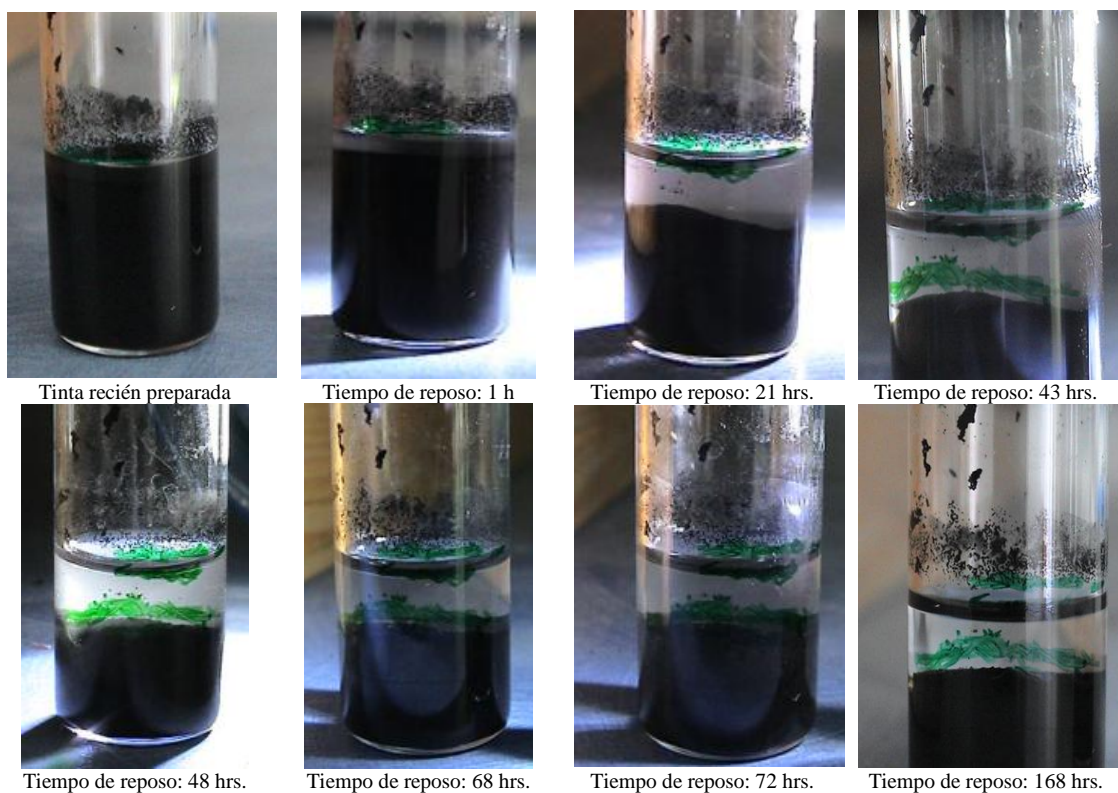


Figura 1. Proceso de sedimentación de la tinta catalítica en reposo con respecto al tiempo. Las marcas verdes se utilizaron para registrar el volumen y la sedimentación de los sólidos durante el proceso.

Tabla 1. Concentraciones de NP-12 utilizadas en las diferentes tintas preparadas con negro de carbón. La tinta con 0% de NP-12 corresponde a la tinta base sin platino.

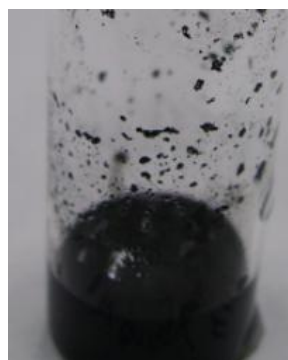
Experimento	Concentración de NP-12
1	0 %
2	4 %
3	13 %
4	17.5 %
5	18.5 %

A concentraciones mayores a 13 % de NP-12 cualitativamente se observa que la suspensión se vuelve muy viscosa y que el negro de carbón pierde afinidad por el medio de dispersión prefiriendo pegarse a las paredes del recipiente de vidrio que a permanecer en el seno del medio de dispersión.

De las diferentes concentraciones de NP-12 estudiadas, se encontró que la del 13% es la que mejor resultados da como se puede observar en la Figura2. Los resultados de estos experimentos indican que fue posible a través del NP-12 modificar las propiedades superficiales del negro de carbón.



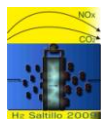
0 % NP-12



13 % NP-12

Figura 2. Comparación de la tinta preparada con y sin surfactante donde se observa una mejor afinidad del negro de carbón al medio de dispersión cuando se emplea 13% de NP-12 que cuando no se utiliza surfactante (mayor afinidad del negro de carbón al vidrio del vial).

Con base a los resultados obtenidos en las tintas con negro de carbón, se decidió preparar las siguientes tintas catalíticas: (i) tinta catalítica con la composición base, (ii) tinta catalítica base con una concentración de 13% de NP-12, (iii) tinta catalítica base con un exceso de 20% en masa de 2-propanol, y (iv) tinta catalítica base



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

con un contenido de 33% en peso de Nafion®. Los resultados de las observaciones realizadas a las micrografías obtenidas por SEM de cada una de las diferentes tintas catalíticas que se prepararon se muestran en la Tabla 2, mientras que las imágenes de las micrografías se muestran en la Figura 3.

Tabla2. Resultado de las observaciones realizadas a las micrografías obtenidas por SEM de cada una de las diferentes tintas catalíticas que se prepararon. *El peso en seco se refiere a la composición de la tinta catalítica base una vez que se han evaporado todos los disolventes.

Tintas preparadas	Composición de la tinta catalítica	Observaciones morfológicas	Tamaño de cualitativo aglomerado
Tinta 1	Composición base	Presenta los aglomerados más grandes y una porosidad intermedia	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 μm y 6 μm
Tinta 2	Composición base con NP-12 al 13 % en peso	Muestra los aglomerados más pequeños y poca porosidad	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 μm y 2 μm
Tinta 3	Composición base con un incremento de 20 % en masa correspondiente a 2-propanol	Los aglomerados son de tamaño pequeño y porosidad intermedia	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 μm y 3 μm
Tinta 4	Composición base con un contenido de 33 % de Nafion en peso seco *	Aglomerados pequeños y la mayor porosidad	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 μm y 3 μm

En la Figura 3, se observa que el incremento en la cantidad de 2-propanol en la tinta catalítica provocó que al disminuir la concentración de sólidos se pudiera disminuir el tamaño de los aglomerados, además de incrementar la porosidad con respecto a la tinta catalítica base. Por otro lado, la adición de NP-12 a la tinta catalítica promueve la formación de aglomerados más pequeños de la serie de experimentos, esto es debido a que las partículas de negro de carbón son recubiertas con el tensoactivo lo cual provoca que exista una repulsión estérica entre los aglomerados de negro de carbón evitando así la formación de aglomerados de mayor tamaño. El recubrimiento del negro de carbón por el tensoactivo se corroboró durante el análisis de esta muestra en el SEM, ya que se observó que al mantener por algún tiempo el haz de electrones en un solo lugar, la muestra se dañaba debido a que al estar cubierto el negro de carbón se reducía la conductividad del mismo. Asimismo, se pudo observar que la presencia del NP-12 promueve la menor porosidad de esta serie de

experimentos. Sin embargo, cabe aclarar que es posible que se obtenga una mayor porosidad cuando se fabrique un MEA utilizando la tinta catalítica con NP-12, ya que durante el proceso de fabricación se emplea temperatura para evaporar los solventes. Por otro lado, se encontró también que al incrementar la concentración de Nafion® es posible promover una mayor porosidad en la estructura y obtener aglomerados de tamaño muy similares a los de la tinta 2.

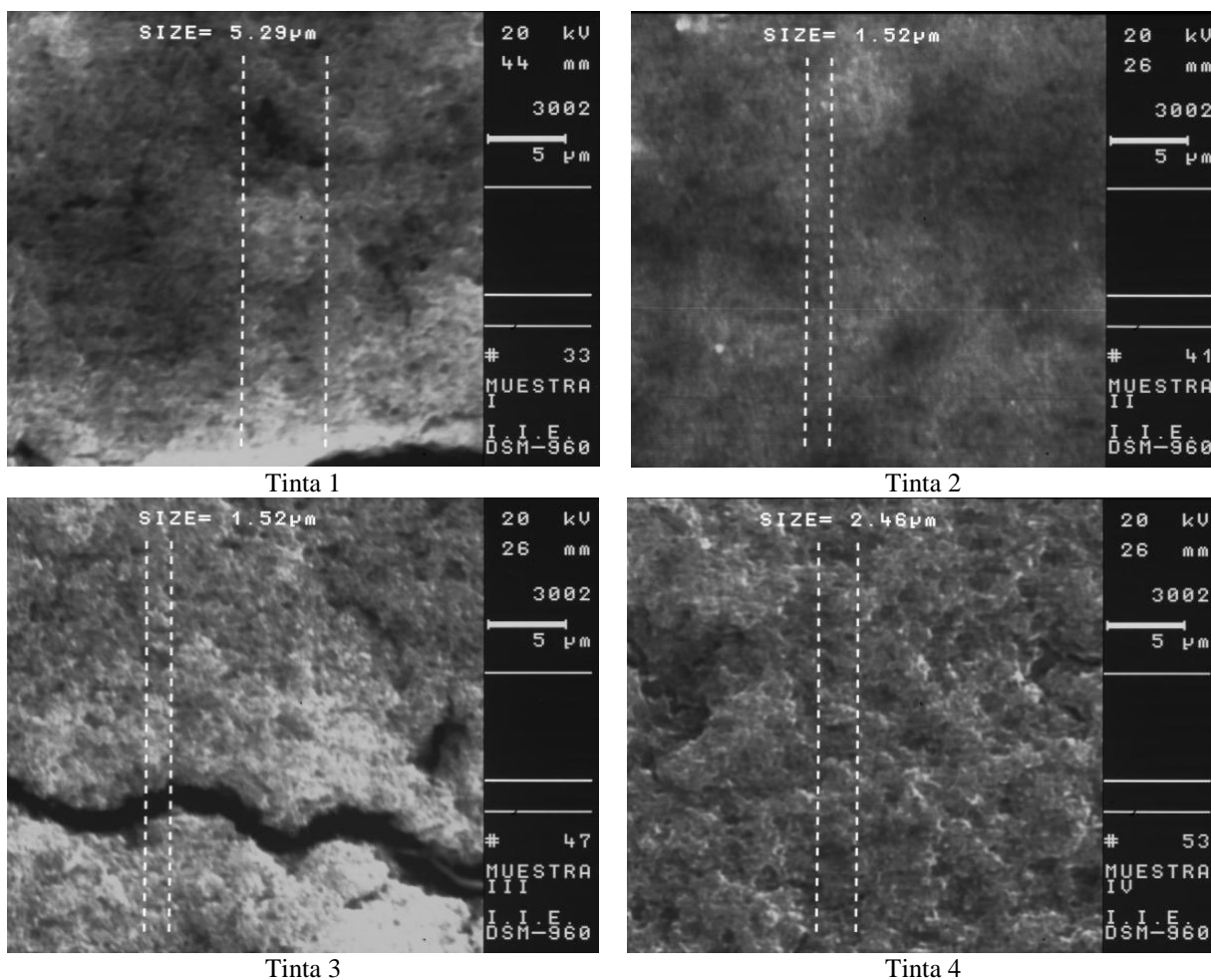
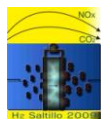


Figura 3. Imágenes obtenidas por SEM para las diferentes composiciones de tintas catalíticas preparadas. Tinta 1: composición base, tinta 2: composición base con NP-12, tinta 3: tinta base con 20 % extra de la masa de 2-propanol, y tinta 4: composición base con 33% de Nafion en peso seco.

Conclusiones



La serie de experimentos realizados en este trabajo muestran que el tensoactivo tiene el efecto más importante sobre el tamaño de los aglomerados, mientras que el incremento en la concentración de Nafion[®] promueve una mejor porosidad en la estructura de la capa catalítica. Estos resultados sugieren que una combinación entre el Nafion[®] y tensoactivo podría mejorar la morfología de la capa catalítica.

Para conseguir mejorar el desempeño de la celda de combustible se debe tener cuidado en no recubrir excesivamente los aglomerados de Pt/C con Nafion[®] o tensoactivo para no perder desempeño en la celda de combustible. Por lo tanto, es necesario realizar más experimentos para conocer más a detalle el efecto de la concentración de cada uno de estos componentes en la morfología de la capa catalítica y después probar su desempeño en una celda de combustible del tipo PEM.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al IIE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de infraestructura 13687. Asimismo, agradecemos al Dr. Jesús Porcayo del IIE por el apoyo brindado para realizar el análisis de las muestras en el SEM.

6.- Referencias

- ¹Joshua D. Snyder, Yossef A. Elabd, *Journal of Power Sources*, 186, (2009), 385-392.
- ²S. -J. Shin, J. -K. Lee, H. -Y. Ha, S. -A. Hong, H. -S. Chun, I. -H. Oh, *Journal of Power Sources* 106, (2002), 146-152.
- ³Ronald F. Probstein, *Physicochemical Hydrodynamics – An Introduction*, 2nd ed., Wiley and Sons, New York, (2003), pp.237-276, 305-362.



ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE PRENSADO Y VARIACIÓN DE LA CARGA DE Pt EN EL ÁNODO EN EL RENDIMIENTO DE ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO

Irma Lorena Albarrán S.¹, J. Roberto Flores Hernández¹, Ulises Cano Castillo¹, Felix Loyola²

¹IIE. Gerencia de Energías No Convencionales, Av. Reforma 113 Col. Palmira, Cuernavaca, Mor. C.P. 62490

²UNAM. Facultad de Química, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F. C.P. 04510, México. D.F.

¹Tel. (777)3623811, ext.7395, Fax (777)3623881, ext. 7395, ilas@iie.org.mx

RESUMEN

En la fabricación de los Ensamblados Membrana-Electrodo (MEA's) intervienen diferentes variables que determinan su desempeño, como lo son: cantidad de catalizador, concentración de los diferentes solventes que se emplean en la fabricación de la tinta catalítica, el uso de un proceso termomecánico para incrementar el grado de adherencia entre las capas catalíticas y la membrana, etc. De las variables anteriormente mencionadas, en este trabajo se estudió el efecto de la carga anódica de Pt en el desempeño, así como del proceso termomecánico en la fabricación de MEA's. Es evidente que la carga óptima de Pt debe ser aquella que proporcione un buen rendimiento por un periodo de vida útil aceptable a un costo competitivo. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al variar la carga de Pt en el ánodo entre 1.0 a 0.4 mgPt/cm² manteniendo una carga constante de 1 mgPt/cm² en el cátodo. También se muestra la comparación de las curvas de polarización y las áreas activas obtenidas en MEA's sometidas al prensado y sin prensar durante su fabricación.



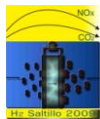
1.- Introducción

Las celdas de combustible, son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en electricidad de forma eficiente sin ningún tipo de contaminación ambiental, siendo las más desarrolladas las membranas polimérica (PEMFC) y las alimentadas con metanol (DMFC). El corazón de una celda de combustible tipo PEM es el Ensamble Membrana-Electrodo (MEA por sus siglas en inglés). La membrana, funciona como electrolito transportador de protones, está constituida por un polímero de ácido perfluorosulfónico hidratado tal como el Nafion[®] que se coloca entre dos electrodos a los que se le incorporan el catalizador. Hoy en día la mayor parte de los desarrollos han sido en dirección a la mejora de los electro-catalizadores, minimizando el contenido de metal noble (Pt) junto con el aumento en la eficiencia por un periodo de vida útil aceptable a un costo competitivo, así como la sustitución del Pt por otro tipo de material alternativo con prestaciones similares en las celdas PEM. En este trabajo se estudió el efecto de la carga anódica de Pt en el desempeño, así como del proceso termomecánico en la fabricación de MEA's.

2.- Condiciones experimentales

Variación de la carga de Pt en el ánodo

La fabricación de los Ensamblados Membrana-Electrodo se llevo a cabo mediante la prepararon de las tintas catalíticas con los siguientes componentes: dispersión de Nafion[®] al 5% (DuPont), como catalizador Pt soportado en carbón Vulcan XC-72 al 20% (E-tek), como disolvente agua desionizada e isopropanol. En las tintas que se utilizaron en el ánodo de cada MEA se varió el contenido de platino en 1.0, 0.7 y 0.4 mgPt/cm². Por otro lado, las tintas utilizadas en el cátodo se prepararon todas con una concentración de platino de 1mg/cm² y similares concentraciones de dispersión de Nafion[®] al 5% y disolventes. Con estas concentraciones de fabricó una serie de tres MEA's. Para mantener el contenido de platino como única variable se fabricaron otras 3 MEA's, donde se adicionó una cantidad proporcional de carbón Vulcan en las tintas utilizadas en el ánodo con menor cantidad de platino para así tener la misma concentración de sólidos. La concentración de dispersión de Nafion[®] al 5% y los disolventes fue la misma en estas tintas. Para la fabricación de los MEA's se utilizó la membrana Nafion[®] NRE-212 de 50µm de espesor. La aplicación de la tinta catalítica se llevó a cabo por la técnica de atomizado y todos los ensambles fueron sometidos a un proceso termomecánico para mejorar la adherencia entre las capas catalíticas y la membrana. La descripción detallada del procedimiento que se utilizó en este trabajo para la fabricación de los MEA's puede consultarse en las referencias^{1, 2}. Los seis ensambles se evaluaron en una celda de comercial ElectroChem de 5cm² de área activa. Las pruebas que se realizaron fueron las siguientes: (i) medición de resistencia, y (ii) curvas de polarización. Empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se determinó la resistencia



total de la celda, es decir la resistencia iónica y óhmica de todas las partes que componen la calda. El equipo utilizado para las mediciones fue un analizador de frecuencia (FRA-SOLARTRON SI1260). Los procedimientos empleados en cada prueba se encuentran reportados en la referencia³.

Comparación entre una MEA con y sin sometimiento a un proceso termomecánico

Con la finalidad de ver el efecto de someter al MEA a un proceso termomecánico se fabricaron dos MEA's mediante el proceso anteriormente mencionado. El contenido de platino en ambos ensambles fue de $1.2\text{mgPt}/\text{cm}^2$ en el ánodo, mientras que en el cátodo fue de $0.8\text{mgPt}/\text{cm}^2$. Uno de los ensambles (MP4) no fue sometido al proceso termomecánico para mejorar la adherencia entre las capas catalíticas y la membrana, mientras que al otro (MP5) si se le aplicó este proceso. Las pruebas que se realizaron a estos dos MEA's fueron las siguientes: (i) curva de polarización y determinación del área superficial electroquímica.

3.- Resultados y discusión

Valores de resistencia

En la Figura 1 se presentan los valores de resistencia obtenidos al ir variando el torque para cada uno de los seis MEA's fabricados. Se puede observar que en todos los casos a partir de un torque de 20lb-in la variación del valor de la resistencia ya no es muy significativa y que tanto para las concentraciones de platino de 0.4 y $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ los valores mínimos de resistencia alcanzados fueron muy similares. Solamente para la concentración de $0.7\text{mgPt}/\text{cm}^2$ se tuvo un valor de resistencia un poco más alta para la MEA fabricada en la segunda serie con respecto a la primer serie.

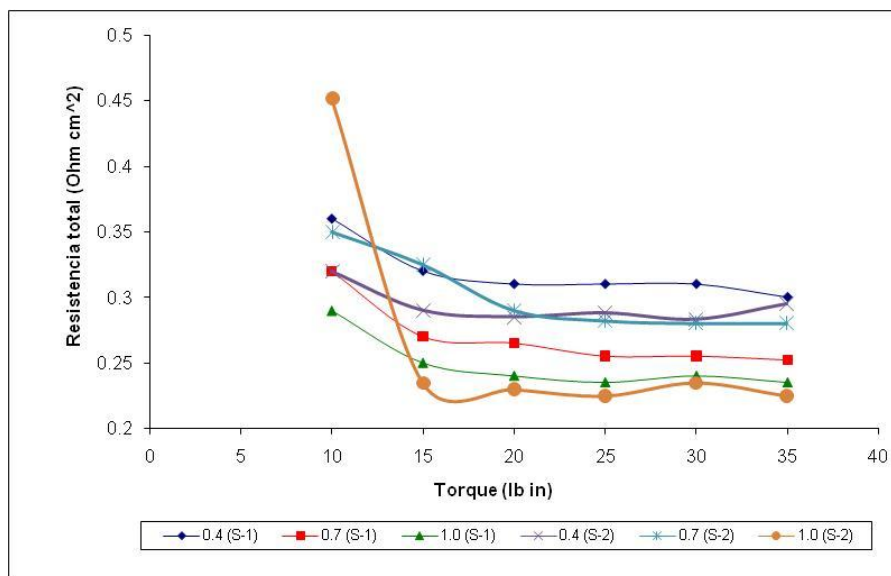


Figura 1. Curvas de resistencias obtenidas para cada uno de los seis MEA's fabricados variando el contenido de platino en el ánodo de 1.0, 0.7 y 0.4mgPt/cm² y manteniendo constante 1 mg Pt/cm² en el cátodo.

Curva de polarización

En la Figura 2 se presentan las curvas de polarización obtenidas en la caracterización de los seis ensambles fabricados. Las curvas que se presentan es el promedio de tres mediciones que se realizaron a cada uno de los MEA's. Se puede observar como las curvas son muy parecidas para los ensambles de la serie 1 y 2 con concentraciones de 0.4 y 0.7mgPt/cm² en el ánodo. Sin embargo, para la concentración de 1mgPt/cm², se obtuvo un mejor rendimiento para el ensamble fabricado en la segunda serie, no obstante que los valores de resistencia obtenidos para los ensambles con esta concentración de platino fueron muy similares. Este menor rendimiento del ensamble fabricado en la primera serie puede ser debido a un defecto de fabricación del ensamble. Para tener una mejor idea de esta diferencia será necesario realizar algunas otras pruebas a ambos MEA's y fabricar un tercero para asegurar una tendencia más clara.

Por otro lado, se puede observar que el mejor rendimiento de los MEA's se obtuvo con una concentración de platino de 0.4mgPt/cm², y el cual fue muy similar al obtenido en la MEA fabricada en la segunda serie con una concentración de platino de 1mgPt/cm². La decisión de que concentración de platino es la más conveniente de utilizar, dependerá principalmente de aquella que mantenga su rendimiento por un periodo de vida más largo.

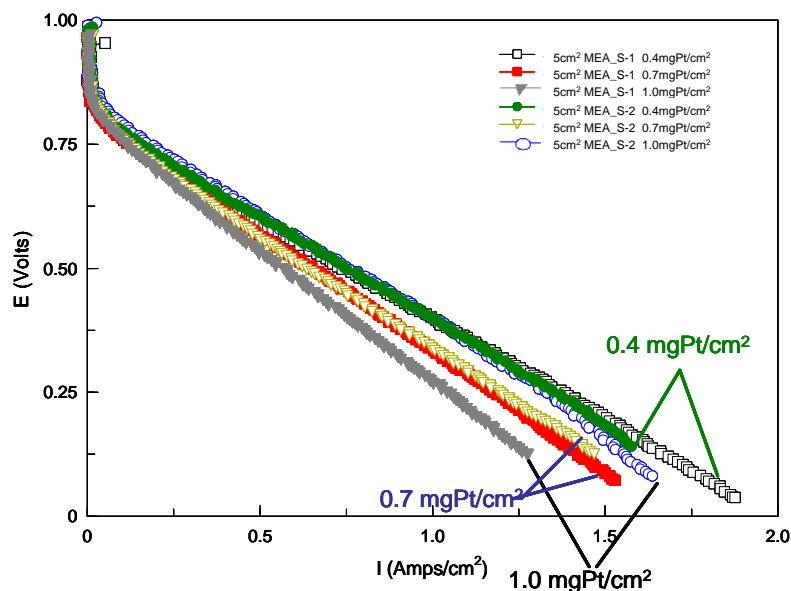


Figura 2. Curvas de polarización variando el contenido de platino en el ánodo de 1.0, 0.7 y 0.4 mgPt/cm², manteniendo constante 1 mgPt/cm² en el cátodo.

Resultados de la comparación entre una MEA con y sin sometimiento a un proceso termomecánico

En la Figura 3 se presenta la comparación de las curvas de polarización obtenidas para un ensamble (MP4) que no fue sometido a un proceso termomecánico durante su proceso de fabricación contra otro ensamble (MP5) que sí fue sometido a este proceso termomecánico. Es importante mencionar que en ambos casos no se prensó el difusor a los ensambles. Como puede verse en la Figura 3, el proceso termomecánico tiene un efecto muy importante en el desempeño del MEA, ya que mejora la unión entre las capas catalíticas y la membrana reduciendo así el valor de la resistencia, además de propiciar una mejor estructura de las capas catalíticas que aumenta considerablemente la eficiencia del MEA.

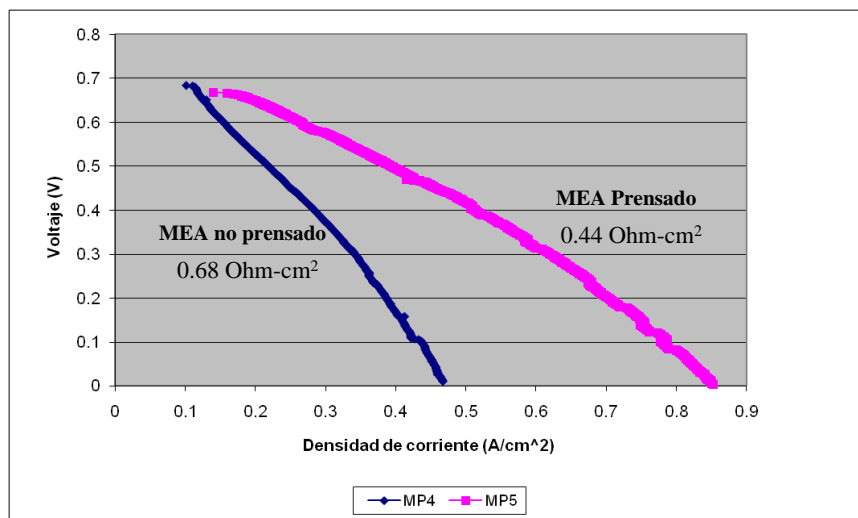


Figura 3. Curvas de Polarización de los ensambles MP4 sin prensar y MP5 prensado.

Comparación del área superficial electroquímica

En la Figura 4, se muestran los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica a la que fueron sometidos los ensambles MP4 y MP5 sin y con sometimiento del proceso termomecánico. Esta determinación se hizo en una celda comercial ElectroChem de 5 cm² de área activa a una temperatura de 35°C. El ánodo fue drenado con H₂ para ser utilizado como electrodo de referencia y como contra electrodo, mientras que el cátodo (electrodo de trabajo) fue drenado con N₂, la presión absoluta de ambos gases fue de 10psi. Tal como era de esperarse, el ensamble sometido al proceso termomecánico presenta una mayor área superficial electroquímica que el ensamble que no fue sometido a este proceso.

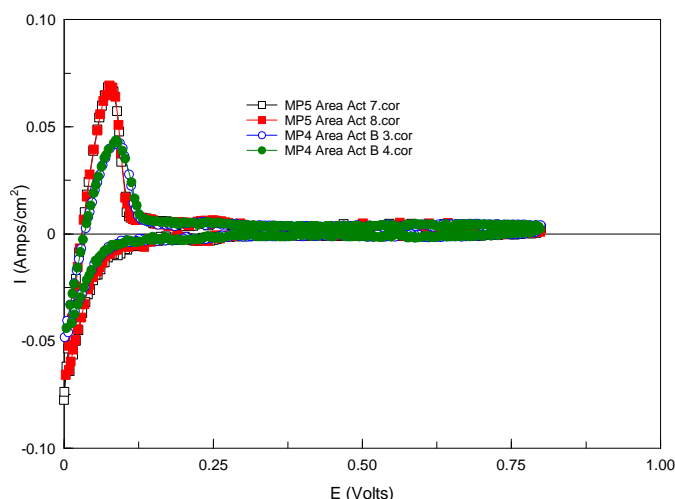


Figura 4. Volatamperogramas obtenidos en una celda comercial de 5cm² de área activa para un ensamble sin prensar (MP4) y otro sometido al prensado (MP5). Las condiciones experimentales fueron: velocidad de barrido de 20mV/s, temperatura de 35°C, y sin flujo de nitrógeno en el cátodo.

4.- Conclusiones

Al parecer diferentes contenidos de platino en el ánodo no influyen de manera considerablemente en el valor de la resistencia óhmica, sin embargo, se encontró que pueden obtenerse rendimientos muy similares cuando se emplean concentraciones de 0.4 y 1.0mgPt/cm² en el ánodo. La decisión de que concentración de platino es la más conveniente de utilizar, dependerá principalmente de aquella que mantenga su rendimiento por un periodo de vida más largo.

Por otro lado, se encontró que el proceso termomecánico es muy importante en el proceso de fabricación de los MEA's, ya que éste proporciona una mejor adherencia entre las capas catalíticas y la membrana reduciendo así el valor de la resistencia, además de propiciar una mejor estructura de las capas catalíticas que aumenta considerablemente la eficiencia del ensamble.

5.- Referencias

- ¹ Albarrán S., J. Roberto Flores H., Nota Técnica IIE/01/14/12491/N001/A1/V1, 2006.
- ² Flores, J. R., Albarrán, I. L., XII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 27 de mayo al 1 de Junio, 2007, Hidalgo, México.
- ³ K. R. Cooper, et al. Experimental Methods and Data Analyses for polymer electrolyte Fuel cell. Scribner Associates, Inc. 2005.



**ALTERNATIVA ENERGÉTICA PARA EL APROVECHAMIENTO DE LOS DESECHOS
ORGÁNICOS (EXCRETAS DE GANADO PORCINO) EN EL ESTADO DE TABASCO**

E. Ramón García, S.I. Angles Falconi, L. R. Vázquez Magaña, A.C. Tun Pérez.

Depto. Química Bioquímica Ambiental. Instituto Tecnológico de Villahermosa.
A. Postal 424 Villahermosa, Tabasco, México.

Tel: (01993) 1463922 fax: (01993) 3530250 mail: bioleliza_ramgar@hotmail.com,
sergio_falcorp@hotmail.com

RESUMEN

El biogás se obtiene al descomponerse la materia orgánica debido a la acción de cuatro tipos de bacterias, en ausencia de oxígeno: las hidrolíticas, que producen compuestos monocarbonados, las acidogénicas producen ácidos grasos orgánicos y otros compuestos policarbonados; las acetogénicas productoras de Hidrógeno y CO_2 ; las homoacetogénicas, que pueden convertir una cantidad considerable de compuestos multicarbonados o monocarbonados en ácido acético; y las metanogénicas, productoras del gas metano, principal componente del biogás. Para el diseño y construcción del equipo piloto propuesto para el desarrollo de esta investigación, se utilizó un contenedor de 20 litros y la cantidad de 10 kg de excretas de ganado porcino; colocando volúmenes estandarizados de inóculo, inmediatamente iniciándose el proceso de fermentación aerobia y posteriormente la anaerobia y en donde se llevaron a cabo las reacciones metabólicas. Obteniéndose de la fermentación anaerobia de 10 kg de excretas de ganado porcino un total de 0.119 m^3 de biogás, haciendo mención que un 60 % es gas metano (0.0714 m^3) y el 40 % restante es ácido Sulfhídrico SH (0.0476 m^3). Durante la realización de este trabajo de investigación, se llegó a la conclusión de que es una alternativa sustentable económicamente y ecológicamente para la reducción de descargas orgánicas (excretas de cerdo) a los ríos y la reducción de gastos energéticos en las granjas porcinas, al obtener un subproducto (biogás - metano), el cual se puede utilizar como biocombustible. Debido a la alta generación de RSM se propone la creación de la planta productora de biogás en Tabasco.

PALABRAS CLAVE: alternativa, energética, excretas, cerdo, biogás



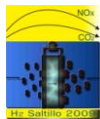
INTRODUCCIÓN

El biogás se obtiene al descomponerse la materia orgánica debido a la acción de cuatro tipos de bacterias, en ausencia de Oxígeno: las hidrolíticas, que producen compuestos monocarbonados, las acidogénicas producen ácidos grasos orgánicos y otros compuestos policarbonados; las acetogénicas productoras de hidrógeno y CO_2 ; las homoacetogénicas, que pueden convertir una cantidad considerable de compuestos multicarbonados o monocarbonados en ácido acético; y las metanogénicas, productoras del gas metano, principal componente del biogás, con una proporción de 40 a 70% de metano (CH_4), de 30 a 60 % de CO_2 , de 0 a 1 % de Hidrógeno y de 0 a 3 % de gas sulfhídrico. Casi tres mil millones de personas en el mundo emplean todavía leña como fuente de energía para calentar agua y cocinar; lo que provoca, junto a otros efectos, que anualmente se pierdan en el mundo entre 16 y 20 millones de hectáreas de bosques tropicales y zonas arboladas. Surgen varias alternativas para llevar a cabo la cocción de alimentos, que tiene bajo impacto ambiental y su fuente de energía es considerada renovable, una de ellas resulta la producción de biogás a partir de la fermentación de materia orgánica. En la india se construyó la primera instalación para producir biogás, en fecha cercana al año 1900; a partir de ese momento se ha incrementado el número de biodigestores, y actualmente funcionan en ese país alrededor de doscientas mil unidades. China es ahora la región que tiene un mayor número de este tipo de instalaciones, aproximadamente 6,7 millones. El bagazo de la caña de azúcar, los residuos de mataderos, destilerías y fábricas de levadura, la pulpa y la cáscara del café, así como materia seca vegetal son fuentes de materia prima para producción de biogás. En este trabajo se discuten las posibilidades que existen de aprovechamiento de desechos de la agricultura y de la crianza de animales que tienen como producto final, o a veces como subproducto un energético. Antes de entrar en los diferentes procesos y sus productos en particular, se requiere entregar una definición de «*desecho*» presentada por el profesor Paul Taiganides de la UNDP/FAO y que, a juicio del autor, es interesante e ilustrativa. Desecho es «un producto fuera de lugar» (Taiganides, 2002). Con esto, quiere decir que, una misma materia puede ser un «*desecho*» o un «*producto útil*» dependiendo de la utilidad que pudiera prestar. Si se analiza el caso de las excretas de ganado porcino: desde el punto de la granja, éstas son «*desechos*» que hay que eliminar, pues atraen insectos y producen malos olores; pero si se las mira desde el punto de vista del campo labrado, inmediato a la granja, estas excretas, ahora con el nombre de «*guano*», son un abono y acondicionador de suelos muy apreciado por el agricultor por lo que pasa a ser un «*producto útil*». Sin embargo, no siempre basta con cambiar el enfoque o punto de vista para transformar un desecho en producto útil y en particular, en un energético. Frecuentemente se requiere de algún proceso industrial o semi-industrial para realizar esta transformación. De acuerdo con la Secretaría de Desarrollo Social (Sedesol), se ha modificado de manera sustancial la cantidad y composición de los RSM, porque su generación aumentó de 300 gramos por habitante por día, en la década de los



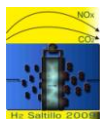
IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

cincuentas, a más de 860 gramos, en promedio, en el año 2000; asimismo la población se incrementó en el mismo periodo, de 30 millones a más de 97 millones, estimándose para ese año, una generación nacional de 84,200 toneladas diarias. Actualmente, somos poco más de 100 millones de habitantes, quienes generamos diariamente entre 954 y 995 mil toneladas de residuos sólidos municipales. El año 2002 la población aumentó en 1.28 por ciento y en ese mismo período la generación de residuos sólidos se incrementó en 4.37 por ciento dando como resultado que cada vez seamos más mexicanos y que generemos más basura por habitante. En cuatro décadas, la generación de RSM no sólo se incrementó nueve veces, sino también sus características se transformaron de materiales mayoritariamente orgánicos, que por sus características químicas y su origen pueden ser fácilmente reintegrados a la naturaleza, a elementos cuya descomposición es lenta y requieren de procesos físicos, biológicos o químicos complementarios para procesarse. Cabe mencionar que los residuos generan impactos adversos considerables sobre el medio ambiente, principalmente cuando son abandonados en vía pública, cañadas, arroyos y terrenos. Es un hecho que el depósito de los RSM en arroyos y canales o su abandono en la vía pública puede causar la erosión de suelos e impedir la recarga de acuíferos, la proliferación de fauna nociva transmisora de enfermedades, la modificación de las características naturales de los sistemas de arroyos, la disminución de los caudales y durante la época de lluvia provoca la obstrucción de los sistemas de drenaje y alcantarillado, generando inundaciones; ocasionando con ello pérdida de cultivos, bienes materiales y más aún, de vidas humanas, además de contribuir al arrastre de materiales y por lo tanto, a la pérdida gradual de las condiciones de los suelos por la erosión hídrica. En el estado de Tabasco, así como en Yucatán existen numerosas granjas porcinas que producen gran cantidad de desechos orgánicos. Cada cerdo produce en promedio 1.8 Kg de excretas sólidas al día, las cuales son vertidas en los mantos acuíferos, situación que genera un grave daño a estos ecosistemas, por lo que proponemos, la utilización de las excretas como materia prima para producción de biogás (metano) y de ese modo se podría reducir en parte el índice de contaminación en los ecosistemas acuáticos. Para los gobiernos estatales y municipales, debe resultar familiar decir que la recolección, almacenamiento y compactado de residuos sólidos municipales (RSM) tiene un alto costo político, ambiental, económico y de salud pública. Por tanto, reducir parcialmente estos costos apunta en dirección de solucionar un problema creciente, característico de la civilización moderna. Para poder reducir los costos derivados de la generación de basura, es necesario entender, al menos someramente, cuales son los orígenes de tales residuos, su composición, su potencial de reúso y reciclaje, tiempo de degradación, volumen ocupado, el daño por contaminación en suelos, aire, visual y su evolución histórica. La composición de los RSM sabemos que no es homogénea en todo el territorio nacional porque responde a la distribución de hábitos de consumo y poder adquisitivo de la población. Así, la composición en el sur del país (estados como Chiapas y Tabasco) tiene mayores contenidos de residuos de campo, mientras que en las zonas urbanas este mismo producto aparece en menor proporción. Existen en el estado de Tabasco ríos, lagunas y zonas



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

pantanosas que están siendo contaminados con descargas que contienen una gran cantidad de RSM (Residuos sólidos Municipales). Dentro de estos residuos se encuentran la materia orgánica, como las excretas de cerdo generadas por las granjas porcícolas, que pueden ser utilizadas para producir biogás (metano). El metano obtenido puede ser usado para cocinar, iluminar y calentar, también puede ser usado como combustible. Por ello es importante conocer los requerimientos técnicos necesarios para llevar a cabo estas operaciones beneficiosas para el medioambiente, así mismo como el estudio de oferta y demanda para conocer el impacto social. Por lo tanto, debemos aprovechar el subproducto (excretas de ganado porcino) través del proceso de metanogénesis, para diseñar y construir un biodigestor que producirá biogás; realizar un estudio de oferta y demanda del subproducto biogás para comercializarlo; fomentar una cultura ecológica usando bioenergía en lugar de combustibles fósiles. (excretas de cerdo-biogás). Las bacterias metanogénicas son bacterias que obtienen su energía a través de la producción metabólica de gas metano, a partir del Dióxido de Carbono y del Hidrógeno. La mayoría son anaerobias, es decir, que viven en ausencia de Oxígeno. Las bacterias de este genero, provocan la descomposición anaerobia de la materia de origen vegetal, por ello se encuentran en las charcas, en el suelo y en el tracto digestivo de las vacas y de otros rumiantes. Se utilizan en las plantas depuradoras de agua, en las últimas etapas del tratamiento del lodo. Son difíciles de estudiar por su intolerancia al Oxígeno y porque tienen ciertas necesidades ambientales especiales. El metano se puede obtener de la descomposición de la materia orgánica debido a la acción de 4 tipos de bacterias: Primero en ausencia de Oxígeno se lleva a cabo la hidrólisis del sustrato por bacterias hidrolíticas como la *Clostridium thermocellum*. Después intervienen las bacterias ácidogénicas produciendo ácidos grasos orgánicos, estas bacterias son anaerobias estrictas como las *Bacteroides*, *ruminicola* y *Clostridium*. El tercer tipo de bacterias que intervienen son las bacterias acetogénicas como *Deusulfovibrio*, *Clostridium thermoaceticum*, *Clostridium formicoaceticum*, las cuales transforman el ácido acético en CO_2 y H_2 . Finalmente participan las bacterias metanogénicas las cuáles son anaerobias estrictas, como *Metanobacterium methanosarcina barkeri*, convirtiendo el H_2 y el CO_2 en metano. En la fase metanogénica los microorganismos pueden ser considerados como los mas importantes dentro del consorcio de microorganismos anaerobios, porque son los responsables de la formación de metano, y de la eliminación del medio de los productos de los grupos anteriores, siendo, además, los que dan nombre al proceso general de biometanización. Las bacterias metanogénicas son las responsables de la formación de metano a partir de sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente: acetato, H_2 , CO_2 , formato, metanol y algunas metilaminas. Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio Arcada, y, morfológicamente, pueden ser bacilos cortos y largos, cocos de varias ordenaciones celulares, células en formas de placas y metanógenos filamentosos, existiendo tanto Gram positivos como Gram negativos (Madigan *et al.*, 1998). Todas las bacterias metanogénicas que se han estudiado poseen varias coenzimas especiales, siendo la



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

coenzima M, la que participa en el paso final de la formación de metano (**Madigan *et al.*, 1998**). Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del sustrato principal, dividiéndose en los hidrogenotróficos, que consumen Hidrogeno y fórmico, y los metilotróficos o acetoclásticos, que consumen grupos metilos del acetato, metanol y algunas aminas (**Cairo y Paris, 1998**). Las principales reacciones metanogénicas se muestran en el cuadro No. 1.

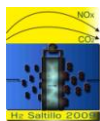
Cuadro 1. Reacciones metanogénicas.

<i>Reacciones hidrogenotróficas</i>	ΔG^0 (KJ)
$4H_2 + H + 2HCO_3^- \longrightarrow \text{Acetato} + 4H_2O$	-104.6
$4H_2 + 4S^0 \longrightarrow 4hS^- + 4H^+$	-112.0
$4H_2 + 2HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135.6
$4H_2 + 4S_4^{2-} + H^+ \longrightarrow HS^- + 4H_2O$	-151.9
$4H_2 + 4 \text{ fumarato} \longrightarrow 4 \text{ succinato}$	-344.6
$4H_2 + NO_3^- + 2H^+ \longrightarrow NH_4 + 3H_2O$	-599.6

<i>Interconversión formato-hidrogeno</i>	
$H_2 + 2HCO_3^- \longrightarrow \text{formato} + H_2$	-1.3

<i>Metanogénesis acetoclástica</i>	
$\text{Acetato} + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + CH_4$	-31.0

<i>Metanogénesis a partir de otros sustratos</i>	
<i>Fórmico</i>	$4HCOOH \longrightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$
<i>Metanol</i>	$4CH_3OH \longrightarrow 3CH_4 + CO + 2H_2O$



Trimetil-amina	$4(CH_3)_3N + 6H_2O \rightarrow 9CH_4 + 3CO_2 + 4NH_3$
----------------	--

Este proceso se puede producir a partir de diversos compuestos que sirven como precursores directos de metano. dióxido de carbono (CO₂), metanol (CH₃HO), formiato (HCOO⁻), metilmercaptano (CH₃HS), acetato (CH₃COO⁻) y metilaminas. La mayoría de los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el H₂ como aceptor de electrones, mientras que solo dos géneros son capaces de utilizar el acetato (**Ferguson y Mah, 1987**). A pesar de ello, en ciertos ambientes anaerobios, este es el principal precursor del metano, considerándose que alrededor del 70% del metano producido en los reactores anaerobios se forma a partir de acetato (**Jeris et al., 1965, citado en Ferguson y Mah, 1987**). Los dos géneros que tiene especies acetotróficas son Methanosarcina y Methanotrix, siendo el principal exponente Methanosarcina barkeri, que es capaz de crecer en diversos sustratos, entre los que están H₂ y CO₂, acetato, metanol, metilaminas y CO (**Cairo y Paris, 1988**). Diversos compuestos se han descrito como inhibidores del crecimiento de los microorganismos metanogénicos. Entre los más conocidos están el Nitrógeno amoniacal, los ácidos grasos de cadena larga, ácidos grasos volátiles, algunos cationes y otros. No todos los grupos de metanogénicos resultan igualmente inhibidos por los mismos compuestos, la inhibición por el amoníaco libre es más fuerte para los metanogénicos acetoclasticos que para los hidrogenotróficos.

La fuente del inóculo requerido pueden ser los lodos activos utilizados en el tratamiento de aguas residuales; el cual se lleva a cabo en dos etapas: en la primera etapa se utilizan bacterias facultativas u anaerobias obligadas no metanogénicas; en la segunda etapa se utilizan bacterias anaerobias estrictamente metanogénicas.

MATERIALES Y METODOS

Los materiales utilizados para campo fueron los más comunes y fáciles de encontrar y esto nos facilitó la forma de recolección de la materia prima utilizada y para este caso fue el material siguiente: Pala cucharona, Cubetas de plástico de 20 litros con sus respectivas tapas, Botas de hule, Guantes de gamuza, Guantes de hule, Bata, Cubre boca, lentes de seguridad, y traje antibiológico. Los métodos aplicados para el campo fueron sencillos, solo bastó con recolectar las excretas de los cerdos dentro de las cubetas y taparlas; aunado a esta recolección se tomó en cuenta, que las heces no debían contener muchas orinas revueltas, esta selección fue a simple vista y debido a ello se tuvo mucha precaución. El biodigestor propuesto a nivel laboratorio es un aparato que se construyó utilizando un contenedor de 20 litros, colocándole volúmenes estandarizados de



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

inóculo, inmediatamente se inició el proceso de fermentación anaerobia, en donde se llevaron a cabo las reacciones metabólicas. Una mezcla de agua y desecho animal generó el metano el cual fué recolectado en un globo. El contenedor de 20 litros actúa de la misma manera que el estómago de un animal de granja proveyendo el calor y las condiciones de humedad que favorecieron a las bacterias metanogénicas. Las precauciones de seguridad que se tuvieron en cuenta fue que los principales peligros en esta actividad fueron del uso de herramientas filosas como navajas y tijeras. No existió riesgo de explosión del metano porque este gas se disipa antes de alcanzar una concentración inflamable en el espacio de una habitación. Como precauciones de campo se consideró importante el uso de guantes, botas, cubre bocas, bata, con el fin de evitar contaminación biológica. Se tuvo especial cuidado en el manejo del equipo de digestión, así como con el manejo del mechero de Bunsen para realizar la prueba de combustión en el laboratorio. Se tomó el tubo de cobre de 30 cm con $\frac{1}{4}$ " de diámetro, procurando eliminar los bordes filosos con una lija y limpiando los residuos muy bien. El globo para Helio contiene una válvula que previene el escape del gas una vez que se ha llenado, ésta válvula ayudó a sellar el contorno de la tubería de cobre. Posteriormente se introdujo el tubo de cobre en el interior del globo, se probó el tubo para asegurar de que el aire pudiera entrar y salir del globo libremente, soplando un poco a través del tubo, inflándose sin ninguna resistencia. El aire fue capaz de salir fácilmente a través del tubo. Enseguida se selló la boca del globo utilizando cinta aislante. Usando la navaja cuidadosamente se perforó el centro de la tapa del garrafón. Se introdujo el conector T utilizando roscas para ajustar y sellar. Se colocó cinta teflón para eliminar las posibles fugas del gas. Finalmente se utilizó silicón para sellar los bordes y se colocaron los dos tubos de cobre con rosca en el conector T. Después se usó cinta teflón y se ajustó perfectamente utilizando la llave perica. Se cortaron los dos segmentos de manguera para gas. Uno que se conectó con el globo recolector de biogás, y el otro con un mechero de Bunsen en el que se realizó la prueba de combustión. La preparación del inóculo se realizó en el exterior, teniendo en cuenta las medidas de seguridad, utilizando guantes, bata, cubre bocas y los lentes de seguridad. Se cortó el fondo de un bote de galón y fue usado como embudo de boca ancha. Se colocó el embudo en la boca del contenedor, y se arrojó poco a poco pequeñas cantidades de excretas de cerdo recolectadas previamente. Seguidamente se utilizó una vara de Madera para mover los trozos de excretas que quedaban atrapadas en la boca del contenedor. Se añadió suficiente agua para alcanzar un nivel cercano al máximo del contenedor. Se usó la vara de madera para liberar cualquier burbuja de aire que haya quedado atrapada. Se limpió el contenedor perfectamente y se selló con la tapa. Finalmente nos lavamos las manos con jabón y esterilizamos con alcohol de 90 °.

RESULTADOS Y DISCUSION



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Se obtuvo de la fermentación anaerobia de 10 kg de excretas de ganado porcino un total de 0.119 m^3 de biogás, haciendo mención que un 60 % es gas metano (0.0714 m^3) y el 40 % restante es ácido Sulfhídrico SH (0.0476 m^3). Es muy importante concienciar a los dueños de las granjas porcinas de que éstas generan un enorme volumen de desechos orgánicos contaminantes (RSM) que son vertidos a los ecosistemas acuáticos y estos dañan gravemente las cadenas tróficas de alimentación (flora y fauna) de estos ecosistemas, al suelo y a la atmósfera de nuestro estado. Por lo tanto es importante darles a conocer las técnicas que se pueden aplicar para disminuir los daños irreversibles ocasionados por las descargas de excretas sin ningún tratamiento a nuestros ecosistemas acuáticos causándoles problemas de eutrofización, los cuales son recursos no renovables. En conclusión la obtención de biocombustibles a partir de desechos es una alternativa sustentable, que se puede utilizar como fuente alterna de energía. Por lo tanto se propone la creación de una planta productora de biogás, debido a la alta generación de RSM orgánicos (excretas de cerdo).

AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Fisico-Química del Instituto Tecnológico de Villahermosa.

LITERATURA CITADA

Campabadal C. (1995) Utilización de excretas porcinas en la alimentación del ganado, en Memorias Seminario sobre Manejo Tratamiento y Reuso de Excretas Porcinas: México. 350 pp.

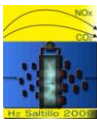
Pérez E. R. (1993) Perspectivas de la porcicultura en México, en XV Simposium de Ganadería Tropical: México. 300 pp.

P. E., Pérez R., Girón E. (1996) Manual para el manejo y control de aguas residuales y excretas porcinas en México. Instituto de Investigaciones Económicas. UNAM. México. 200 pp.

Pérez E. R. (1992) Ganadería Porcina y medio ambiente. México Ganadero: México. 25 pp.

Sapag C. N. (1999) Preparación y evaluación de proyectos, Ed. Mc Graw Hill, México. 650 pp.

Díaz D. J. (1999) Rediseño de un equipo triturador de bolsas de polietileno, por medio de un proceso de escalamiento, ITVH, México. 130 pp.



HYDROGEN-INDUCED CHANGES IN THE CRYSTALLINE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF A Zn-Al EUTECTOID ALLOY RAPIDLY SOLIDIFIED

Alberto Sandoval Jiménez^{1a,2}, José Luis Iturbe García^{1b}, Jesús Negrete Sánchez³,
Gabriel Torres Villaseñor⁴

^{1a}Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Dpto. Aceleradores,
Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, México C. P. 52750

²ESIME, Unidad Culhuacan, Dpto. Ingeniería Mecánica, IPN

^{1b}Dpto. de Química

³Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, SLP 78210, México

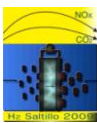
⁴Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM; A. P. 70-360, México D. F. 04510

Tel. 01 (55) 53297200 ext. 2253, Fax 01 (55) 53297329

alberto.sandoval@inin.gob.mx; asandovalj@correo.unam.mx

ABSTRACT

Ribbon fractions of a zinc-aluminum eutectoid (Zn40.8Al%at.) alloy, obtained by rapid solidification using melt spinning technique, were submitted to a thermo-hydrogenation process by periods of 1, 6, 18, 24, 30, and 48 hours, to 200 °C and 20 atmospheres. Thermo-hydrogenated samples were analyzed by transmission electron microscopy (TEM). Hydrogen-induced changes were produced, such as microstructure refining, development of crystalline defects, microhardness changes and modification of stable crystalline structures to α_R meta-stable phase at room temperature.



1. Introduction

The pearlite is the characteristic microstructure of ZnAl eutectoid alloy and is formed by $\alpha+\eta$ phases alternate lamellae.^{1, 2, 3, 4}

The sudden change from liquid to solid-state of ZnAl alloys, that is it, the rapid solidification, induce formation of: new phases, quasi-crystalline structures, amorphous structures, and crystalline structures and microstructures which are impossible to obtain by conventional solidification.⁵ The microstructure of a ZnAl eutectoid alloy solidified rapidly by the melt spinning method is formed by diverse morphologies, among they granular-globular and meta-stable fine pearlite. The ageing process at room temperature induce a coarsening discontinuous reaction and transform the fine pearlite meta-stable α_R phase into coarse pearlite of $\alpha+\eta$ equilibrium phases.⁶

At preceding years, the hydrogen was considered a damaging element; at steels and another alloys is the causing of concept designated hydrogen embrittlement. In the 1970s the possibility of hydrogen use in the materials processing was discovered. The hydrogen may be used as external agent for change microstructure and properties of metals and alloys, providing new effective methods of material treatment.⁷

The treatment of materials with hydrogen is based on the specific characteristics of hydrogen, giving the possibility of a controllable action on materials. This action is reversible in the sense that the hydrogen can be removed from a material even at very low temperatures. Hydrogen action on materials comprises physical, chemical, physical-chemical and mechanical components.⁸

The hydrogen is an element that can to induce amorphization in some alloys and intermetallic materials compound by rare earth metals and transition elements.⁹ There are diverse theories on the amorphization causes or modes.^{10, 11, 12}

At this work its present the result of thermo-hydrogenation process applied to a ZnAl eutectoid alloy rapidly solidified.

2. Experimental

Ribbon fractions of a ZnAl eutectoid alloy rapidly solidified (Zn40.8 Al % at.) using melt spinning technique, and aged at room temperature, were submitted to thermo-hydrogenation process at 200 °C temperature and 20 atmospheres by periods of 1, 6, 18, 24, 30 and 48 hours into a Pressure Reactor PARR 4842 equipment.

Samples of un-hydrogenated and thermo-hydrogenated ribbon were analyzed by TEM using a JEOL JEM 2010 microscope to 200 kV operation voltage and a JEOL JEM 1200 microscope to 120 kV.

3. Results and Discussion

3.1 Metallography

The microstructure of the un-hydrogenated alloy consist of α (Al-rich) and η (Zn-rich) phases with lamellar-granular morphology, Figs. 1a-b.

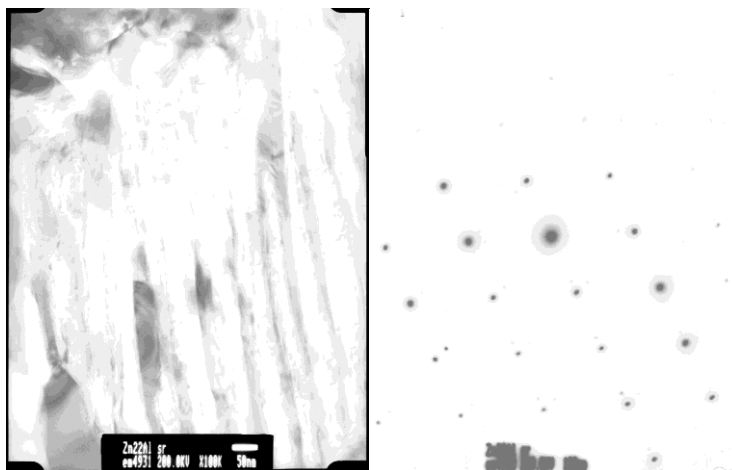


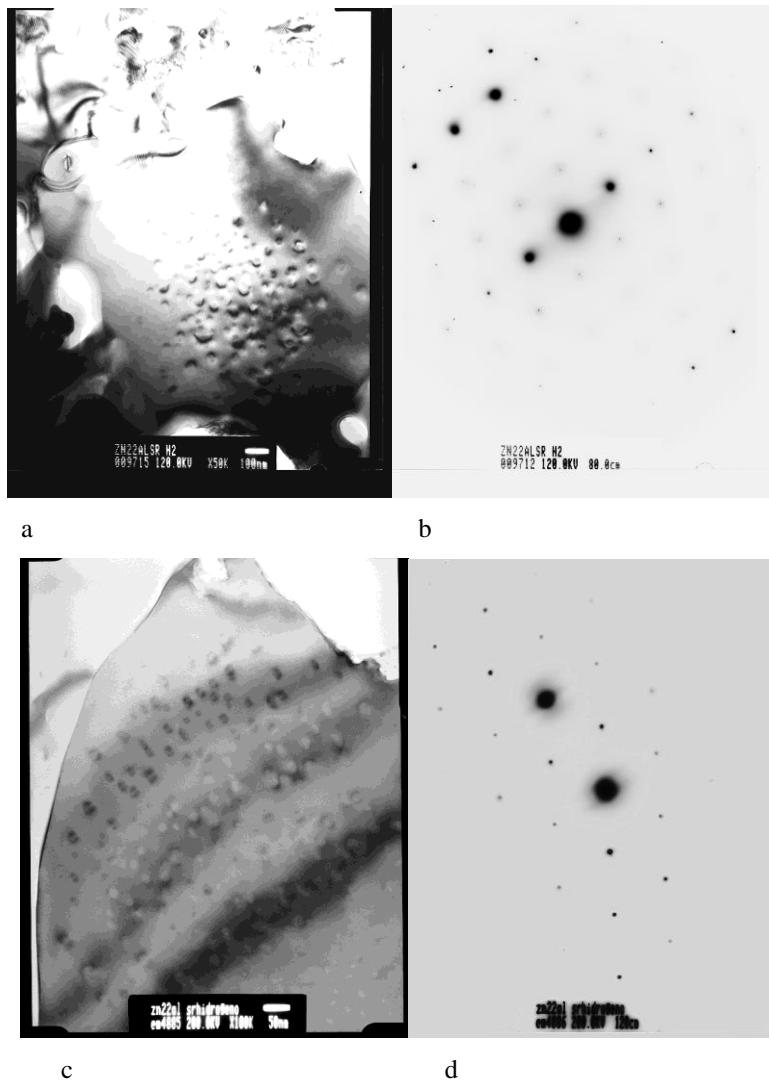
Fig. 1a-b. ZnAl eutectoid alloy un-hydrogenated. Pearlitic microstructure and its p.d.

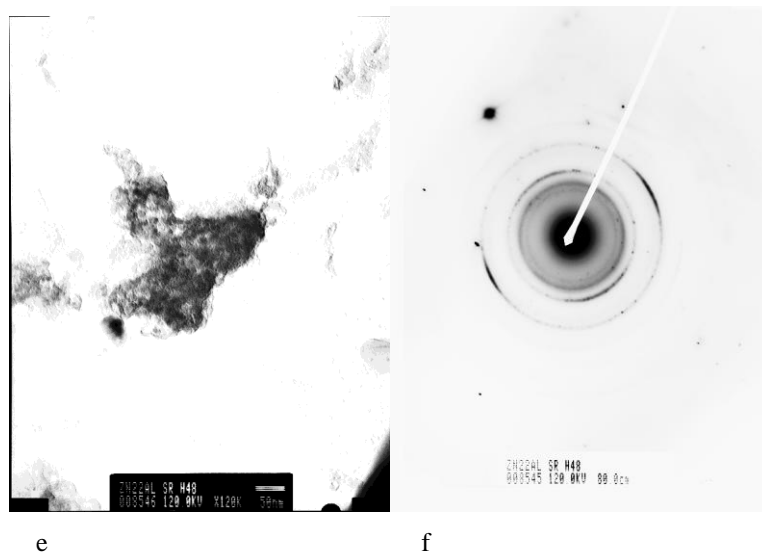
The thermo-hydrogenation process during 1 and 6 hours affect both α and η phases refining the microstructure and produce fine grains; also generate blisters growth and dislocations Figs. 2a-b. A great quantity of dislocation loops are observed at the alloy thermo-hydrogenated by 18 hours. To temperature and pressure of the thermo-chemical process, the hydrogen gas form small cavities into the grains, for grow, the cavities need vacancies and they its agglomerate at loops by short-range migration, producing near-circular patterns as shown in Fig. 2c. The crystalline defects modify the stable structure to rhombohedral crystalline structure, Fig.2d.

Dislocations are preferential nucleation sites for start thermo-hydrogenation effect. At¹³ its mention that exact characteristics of the initial sites of defects crystalline growth is not determined, but at images of experimental results, its observe that affectation start at different sites into the phases; the sites can be vertices formed by dislocations and grain boundaries at which grow vacancies clusters; this positions are suggested because permit hydrogen collection. If the hydrogenation start on grain boundaries discontinuous, its disseminate into the grain through dislocations giving place to dislocation loops. The high pressure of the thermo-

hydrogenation process operated as a driving force for hydrogen diffusion through crystalline imperfections throughout volume alloy and for its absorption into the lattices.

The images corresponding to hydrogenated alloys by 24 and 30 hours shows refined zones affected by the thermo-hydrogenation process, which are more notorious at the samples thermo-hydrogenates by 48 hours. The microstructure images of the alloy thermo-hydrogenated 48 hours, show zones of ultrafine-grains, the





Figures 2. a-b) Blisters in a rhombohedral phase, hydrogenation 6h; c-d) dislocations loops in a rhombohedral phase, hydrogenation 18h; e-f) Affected microstructure and its p. d., hydrogenation 48h. hydrogen affect both α and η phases, refining the microstructure which produce an electron diffraction pattern

of points and ring diffuse halo, which indicate that the crystallization diminish, Fig. 2e-f

3.2 Thermogravimetry

The Fig. 3 correspond to a thermo-hydrogenated alloy. On the graph is observed a loss weight among the room temperature and 190 °C interval by a quantity of 0.1609 % or 0.020 mg; the shape curve indicate hydrogen desorption. Also is observed a weight increase between 200 °C and 400 °C, the weight winning was of 0.3233 %, equivalent to 0.040 mg.

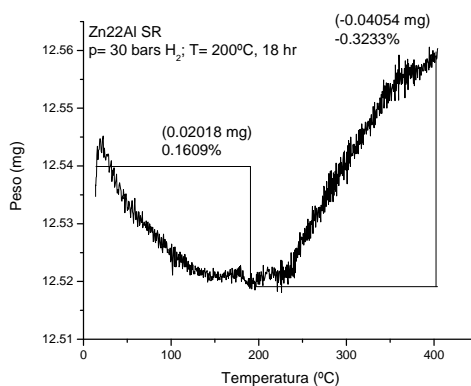


Figure 3. Thermogram of an hydrogenated ZnAl eutectoid alloy.

3.3 Vickers Microhardness

The Vickers micro-hardness (VMh) present a inverse performance to thermo-hydrogenation time among 5 and 24 hours Table 1.

Table 1. Vickers Micro-hardness of ZnAl hydrogenated eutectoid alloy

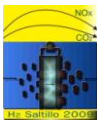
T hours	0	6	18	24	30
VMh	58	58	51	45	50

The micro-hardness decreasing is due to refining of size grain with the thermo-hydrogenation time.

Conclusions

The thermo-hydrogenation process induce refinement of the microstructure of the Zn-Al eutectoid alloy; this events are realized by break of the grains.

The hydrogen atoms penetrate in interstitial form increasing crystalline lattices volume.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

The hydrogen atoms are diffusing by all the bulk alloy, perform internal stress which break the local atomic order causing the crystalline imperfections which modify the f.c.c stable crystalline structure to rhombohedral structure.

References

- ¹ D. Cheetham and N. Ridley, *J. Institute of Metals* 99 (1971) 371.
- ² N. A. Razik and S. A. Maksoud, *Applied Physics* 19 (1979) 331.
- ³ A. E. W. Smith and G. A. Hare, *J. of the Institute of Metals* 101 (1973) 320.
- ⁴ I. Kaur, Y. Mishin and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, John Wiley (1995).
- ⁵ E. J. Lavernia, J. D. Ayers and T. S. Srivatsan, *Int. Materials Reviews* 37 No.1 (1992) 1.
- ⁶ A. Sandoval-Jiménez, *Estructura y Cinética de la Transformación de β en la Aleación Zn-22Al*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, (2002).
- ⁷ V. A. Goltsov, *J. of Alloys and Compounds* 293-295 (1999) 844.
- ⁸ K. Aoki and T. Masumoto, *J. of Alloys and Compounds* 194 (1993) 251.
- ⁹ K. Aoki and T. Masumoto, *J. of Alloys and Compounds* 231 (1995) 20-28.
- ¹⁰ W. J. Meng, Faber, P. R. Okamoto, L. E. Rehn, B. J. Kestel and R. L. Hitterman, *J. Applied Physics* 67 No.3 (1990) 1312.
- ¹¹ J. Y. Lee, W. C. Choi, Y. G. Kim and J. Lee, *Acta Metallurgica* 39 No. 7 (1991) 1693.
- ¹² K. Aoki, X. G. Li and T. Masumoto, *Acta Metallurgica Materialia* 40 No.2 (1992) 221.
- ¹³ J. Bloch and M. H. Mintz, *J. of Alloys and Compounds* 253-254 (1997) 529.



FACTIBILIDAD DE IMPLEMENTACION DE UN SISTEMA HIBRIDO AUTONOMO CON CELDA DE COMBUSTIBLE PEM PARA ELECTRIFICAR LOCALIDADES RURALES EN CUBA.

Yamir Sánchez Torres.

Centro de Estudios de Tecnologías Energéticas Renovables (CETER), Centro Universitario “José Antonio Echeverría” (CUJAE), Marianao, Ciudad de la Habana, Cuba.
Tel: (537) 2663638, email: yamir@ceter.cujae.edu.cu

RESUMEN

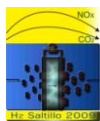
El uso de celdas de combustible PEM para la producción de energía eléctrica en sistemas autónomos está estrechamente ligado a la producción y almacenamiento de hidrógeno. Esto eventualmente unido a las fuentes renovables de energía forma un sistema ecológicamente limpio y sustentable. En varios países subdesarrollados existen localidades que no cuentan con electricidad y que tienen importantes potenciales energéticos renovables no explotados actualmente en los cuales se puede diseñar un sistema híbrido autónomo para electrificar estas poblaciones.

En este trabajo se presenta el esquema de un sistema híbrido autónomo con celda de combustible PEM, para la producción de hidrógeno y electricidad encaminado a la electrificación de zonas rurales alejadas de la red eléctrica nacional en Cuba. Se calculó la demanda eléctrica de la zona y el potencial energético disponible, luego, mediante el uso de los programas informáticos de modelación y simulación, HOMER, PVSYST y Matlab^{1,2,3}, se determinó la variabilidad del potencial eólico y fotovoltaico con las horas del día y las estaciones climáticas a lo largo de un año, así como su efecto en la producción de hidrógeno y electricidad.

Se comprobó que incluso para los más adversos escenarios se cumple con la demanda energética necesaria. En el trabajo se ofrece detalladamente el comportamiento del sistema y se evidencia la no afectación del entorno siendo posible la electrificación y bienestar de los pobladores de la localidad.

Palabras clave:

Sistemas híbridos, celda de combustible PEM, Matlab, HOMER, PVSYST, simulación, modelación.



1.- Introducción

El acceso al servicio eléctrico es una aspiración de toda la población rural cubana debido a su positiva influencia sobre las condiciones de vida. No obstante, actualmente existen 1422 asentamientos que no están conectados al Sistema Electroenergético Nacional (SEN), con una población de 154212 habitantes y 62221 viviendas. En la provincia de Holguín, base de este trabajo, existen 378 asentamientos sin conectar al SEN, 225 concentrados y el resto dispersos. Se abastecen mediante tendederas 144, se alumbran mediante plantas diesel 108 y dos por medio de hidroeléctricas⁴. Aunque la población sin este servicio no representa una fracción importante del total nacional, solamente alrededor de 4 %, ella constituye un sector estratégico para toda la sociedad, por lo que su electrificación sigue siendo un objetivo importante, según lo demuestra el reciente programa nacional de electrificación de escuelas y consultorios médicos rurales en estas localidades. No obstante a los esfuerzos realizados, y debido a las características topográficas y demográficas (baja densidad de población) en esta provincia, la tasa de electrificación es mucho menor que la media nacional. Por otra parte, la generación local con grupos electrógenos diesel ha demostrado ser insostenible en lugares remotos y de difícil acceso de la región.

Una alternativa que ha ido cobrando prestigio por su probada eficacia es el uso de las fuentes renovables de energía (FRE), entre las que ocupa un lugar destacado la fotovoltaica (FV), con la más alta adaptabilidad a las condiciones demográficas, geográficas y climáticas.⁵ También es utilizada la energía del viento en aquellos lugares donde existe abundante recurso eólico, en este sentido se utilizan micro y miniturbinas, con menos de metro y medio de diámetro de las aspas.⁶

En la provincia, ambos sistemas, eólico y fotovoltaico han dado pruebas suficientes de ser sistemas rentables y eficientes para la generación de electricidad. Teniendo en cuenta que se reciben como promedio, 5 kWh de energía solar por metro cuadrado de superficie diariamente, pudiéndose aprovechar hasta el 10% de la misma utilizando paneles fotovoltaicos. De forma similar el viento puede ser considerado como una fuente de energía viable en muchos lugares, llegando a velocidades promedio de 7 y 10 m/s.⁷

Si se toma como ejemplo un viento sostenido de 10 m/s durante 6 horas, este puede generar una energía eléctrica de 800 Wh/m² día, la superficie se refiere al área de barrido de las aspas del aerogenerador, en este caso un aerogenerador de 2.1m de diámetro de las palas, de la marca Swift Rooftop, que cubre un área de barrido de 3.53 m², cuyos datos se muestran en la figura 7.

Actualmente los diseñadores e instaladores de estos equipos están conscientes de que lo más factible a implementar en los lugares remotos son los sistemas híbridos, es decir, están de acuerdo con el uso de las energías fotovoltaica y eólica simultáneamente, pues en muchos sitios los recursos solares y eólicos se complementan, o sea, los fuertes vientos del invierno y los largos y soleados días del verano. De esta forma se puede reducir el tamaño de diseño de cada componente de la instalación.⁶

Recientemente el Instituto de Meteorología concluyó el proyecto «Evaluación del potencial eólico de Cuba» y al año siguiente se comenzó un proceso de prospección eólica de algunos sitios seleccionados, con la participación de especialistas del Centro de Estudio de Tecnologías Energéticas Renovables (CETER), el Instituto de Meteorología (INSMET) y el Ministerio de la Industria Básica (MINBAS) ⁷.

Por otra parte, pequeños sistemas híbridos son implementados en los Centros de Estudios Universitarios, como el CETER, con fines docentes, como puede verse en la figura 1. A la izquierda se muestra un sistema híbrido eólico-fotovoltaico que consta de 8 paneles de 37 W cada uno, un regulador de carga para 24V, 2 baterías de 12V y 200Ah y un inversor para entregar 110V(CA), 60Hz, 900W y un aerogenerador de 50W.

A la derecha se muestra un equipo laboratorio de celda de combustible PEM de 50W de la marca alemana Heliocentris.

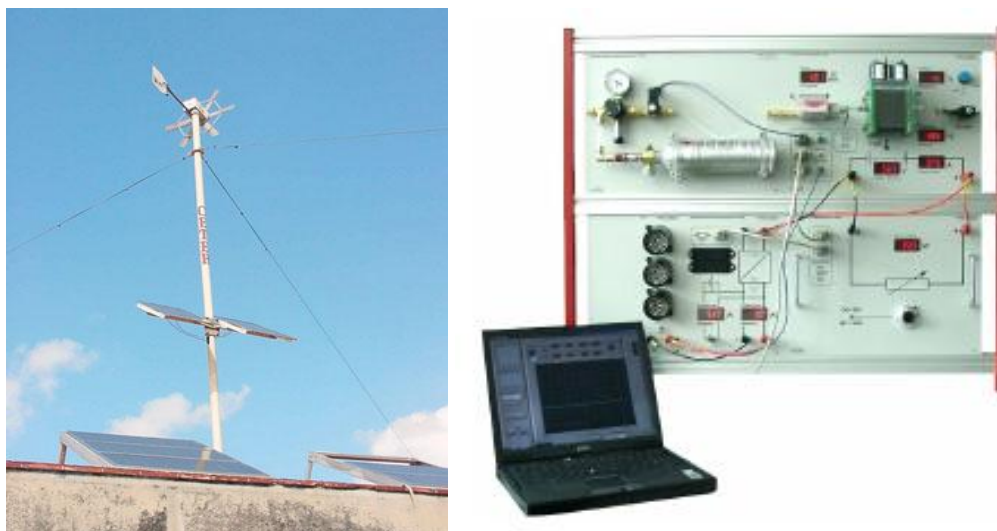


Figura 1. Sistema híbrido eólico-fotovoltaico con fines docentes y equipo laboratorio de celda de combustible PEM, instalados en el Centro de Estudio de Tecnologías Energéticas Renovables (CETER).

Producto de la experiencia adquirida en las instalaciones docentes y demostrativas desarrolladas, el país ha podido resolver numerosas necesidades de electrificación en zonas aisladas de la red. Aplicaciones tales como el Programa de Electrificación fotovoltaica a las Casas Consultorios del Médico de la Familia, en las montañas y zonas rurales remotas, con casi 240 instalaciones funcionando, varios hospitales de montaña, escuelas con internado y demás, con comportamientos fiables y cero emisiones de gases contaminantes, que confirman lo positivo de esta solución.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Igualmente se tiene en cuenta que pasada la barrera de los 50 USD el barril de petróleo, la producción de energía eléctrica empleando celdas fotovoltaicas de silicio y aerogeneradores se hace no solo más rentable, sino también ecológicamente más amistosa, dejando de emitir considerables cantidades de CO_2 .

Por otra parte, a medida que se vaya desarrollando la industria fotovoltaica en Cuba y disminuyendo los costos de fabricación, podrá ampliarse el campo de utilización de estos sistemas, asimismo se tienen varios proyectos de colaboración para la producción de micro y miniaerogeneradores en el país.⁶

Un aspecto en contra de la energía solar fotovoltaica y la eólica es la intermitencia en la generación, en la solar este factor se presenta alternativamente en el ciclo día-noche y las estaciones del año, así como los días nublados.

La energía eólica tiene fluctuaciones y promedios de velocidades diferentes para cada mes del año, por esta razón, en aplicaciones aisladas, debe existir una autonomía suficiente para varios días sin presencia de viento o sol. Hasta la actualidad este aspecto ha sido solucionado mediante el empleo de baterías, siendo su capacidad energética medida por los días que el sistema puede seguir funcionando sin necesidad de ser reabastecido por la fuente primaria.

Empleando dichas baterías para el almacenamiento de energía, estos sistemas han dado muy buenos resultados, no obstante últimamente, las pilas de combustible emergen como una solución muy provechosa para sustituir a las baterías. Esta tecnología ha madurado al punto de ser un producto que se comercializa en la actualidad. La parte fuerte de las pilas está en algunas desventajas que presentan las baterías como acumuladores energéticos, es el caso de que ellas almacenan la energía entre sus placas, por lo que la cantidad depende de su volumen, el cual no puede ser muy grande. En cambio las pilas de combustible consumen los reactantes de una fuente externa, la cual puede ser tan grande como se necesite. La batería consume la energía depositada en su interior a pesar de no estar trabajando, pues la reacción química siempre está presente, por ello su degradación es indetenible. En cambio las pilas funcionan cuando se les necesite, mientras tanto ellas se encuentran en reposo. Por último tenemos que las altas temperaturas son un problema para el trabajo eficiente de las baterías, no siendo así para las celdas de combustible, que pueden trabajar entre -30° y 50°C sin problemas, como lo muestra la figura 9.

Las celdas de combustible, con potencias alrededor de 1 kW, son muy atractivas para el suministro de energía a equipos que operan en lugares remotos o aislados, en los que se requiere de fuentes de alimentación fiables y con tiempos de operación largos. La alta densidad de potencia de las pilas, permite tiempos de operación más largos que los de las baterías convencionales.

El propósito de este trabajo es, presentar evidencias de la posibilidad del empleo de las pilas de combustible en los sistemas híbridos, situados en las localidades cubanas alejadas del SEN, teniendo en cuenta las

posibilidades de las FRE presentes en la zona de Holguín, haciendo uso de programas informáticos de simulación y optimización de sistemas híbridos.

2.- Condiciones experimentales

La información de la variable fuerza del viento se obtuvo a partir de los datos que registra la estación meteorológica de Cabo Lucrecia, que está ubicada a 4 m sobre el nivel del mar, y a 19 km al NNE de la ciudad de Banes en la provincia Holguín. Sus coordenadas geográficas son: latitud 21°04'02" Norte y longitud 75°37'3" Oeste. Se utilizó para la medición de los datos climatológicos un anemómetro M-49 de fabricación rusa, ubicado a 10 m de altura sobre la superficie, en buen estado técnico, aunque la cercanía al mar impuso que se le realizaran mantenimientos periódicos.

Se utilizó una base de datos creada durante 5 años, de 1994 a 1998, compuesta por 14608 observaciones de la fuerza del viento en dicha estación meteorológica, codificada y validada por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) como la número 78365, que indica que pertenece al bloque 78 de la Asociación Regional IV y que está identificada en el área de El Caribe con el número 365. Posteriormente se procesaron los datos con métodos estadísticos.

En general, puede decirse que los potenciales de viento fuertes se hallan desplazados hacia la zona costera, con puntos muy notables en áreas montañosas. Según los resultados obtenidos a partir de la base de datos estudiada, los vientos medios son de 17 km/h (4.7 m/s). El recurso solar con que cuenta la zona es de 5 kWh/m² al día⁵, muy similar en todo el territorio nacional y con poca variación durante las estaciones de verano e invierno.

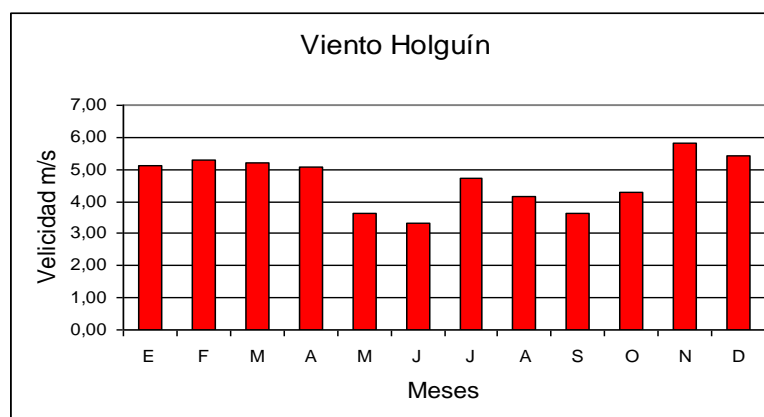


Figura 2. Distribución por meses de las velocidades del viento en la zona.

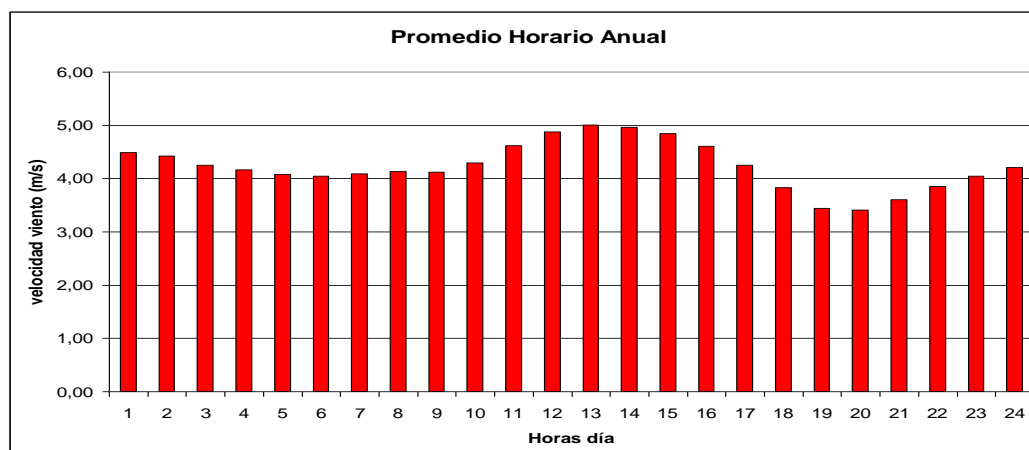
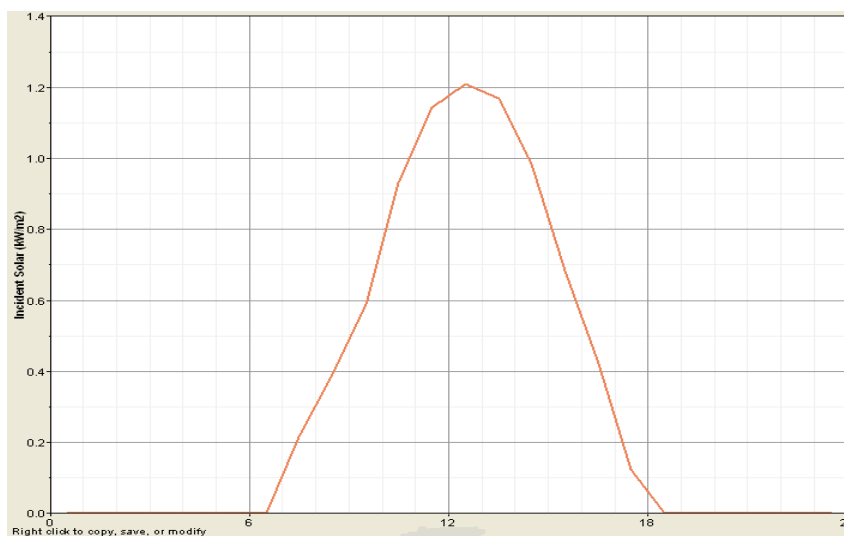


Figura 3. Distribución horaria de las velocidades del viento en la zona.

Observando las figuras 2 y 3 anteriores, podemos percatarnos de que los valores más altos del viento se reportan en los meses de la temporada invernal, coincidiendo con el periodo característico del paso de sistemas frontales sobre la región y con los días de menor recurso solar, de esta forma estas fuentes se complementan. Como promedio, en el día, los horarios de máximo viento se encuentran entre las 11 AM y las 5 PM, coincidiendo con las horas del día de mayor incidencia solar, figura 4, por lo que en este sentido ambas fuentes de energía, se solapan. En la figura 5 se puede apreciar la existencia de abundante radiación solar durante todo el año.



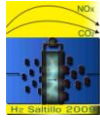


Figura 4. Distribución horaria de la incidencia solar en la zona en un día típico(kW/m²). Software HOMER.

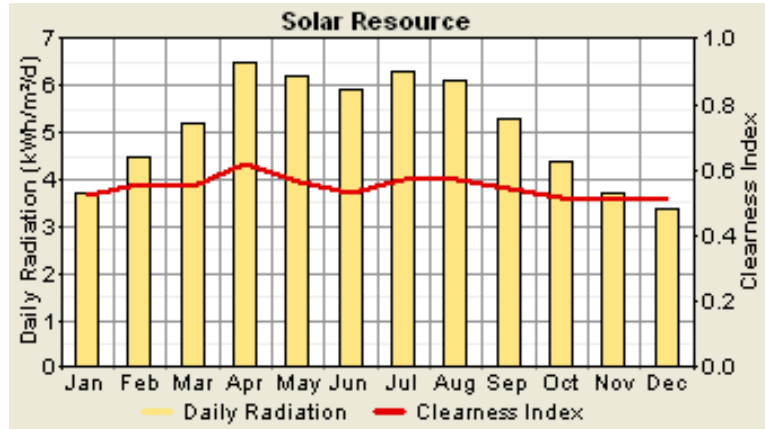


Figura 5. Distribución anual de la incidencia solar en la zona. Software HOMER.

El promedio mensual de días con viento en calma es de 5, febrero y marzo son los meses que poseen históricamente menor cantidad de periodos con calma (3 días), mientras que los meses de menor promedio de velocidad del viento, mayo, junio y septiembre, reportan 7 días.⁷

No obstante, con estos valores no basta para llegar a estimar las verdaderas posibilidades del uso de la energía eólica en el territorio, se necesita además conocer hasta qué punto los vientos cumplen con la condición de encontrarse gran parte del tiempo con velocidades iguales o superiores a 5 m/s (18 km/h), teniendo en cuenta que esta es la velocidad del viento de mayor densidad de potencia en la zona, figura 6, y la mínima para la óptima generación de la turbina Swift Rooftop seleccionada, figura 8.

Posteriormente, se hizo uso de la función de densidad de probabilidad de Weibull, que nos dice con que posibilidad el viento tendrá una velocidad “v” en el rango de datos.

$$P(v) = \frac{k}{c} \left(\frac{v}{c} \right)^{k-1} e^{-\left(\frac{v}{c} \right)^k} \quad (1)$$

Donde:

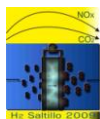
K: Factor de forma, adimensional.

C: Factor de escala (m/s)

V: velocidad del viento (m/s).

Estimación de factor k:

$$k = \left(\frac{\sigma}{v_m} \right)^{-0.186} \quad (2)$$



Donde:

σ : Desviación estándar.

V_m : Velocidad media promedio en m/s.

Estimación del factor c:

$$c \cong \frac{V_m}{c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4} \quad (3)$$

Donde:

$$C_0 = 0.886259184149$$

$$C_1 = 0.00852888014766$$

$$C_2 = 0.0257748943765$$

$$C_3 = -0.002117760028167$$

$$C_4 = 0.000664358428$$

$$x = 4 (1+1/k) - 6$$

Densidad de Potencia del viento:

$$WPD = 0.5 \rho \sum_{V_x=1}^{V_x=15} v_x^3 P(v_x) \quad (4)$$

Donde:

ρ : Densidad del aire

$P(v)$: Probabilidad de tener una velocidad del viento “v” durante el año.

Haciendo uso de las anteriores ecuaciones y con la base de datos de viento horarios para cada día se llega a los resultados promedio siguientes:

Tabla I. Análisis de los datos del viento en la zona.

Variable	Promedio anual	Presencia en el año
V	4.64 m/s	
σ	0.81	
k	1.38	
c	4.20 m/s	
P_m	140.2 W/m ²	
$V_{5m/s}$	0.39	142 días
$V_{7m/s}$	0.13	47 días
$V_{10m/s}$	0.000077	40 minutos
$V_{15m/s}$	0.000017	9 minutos

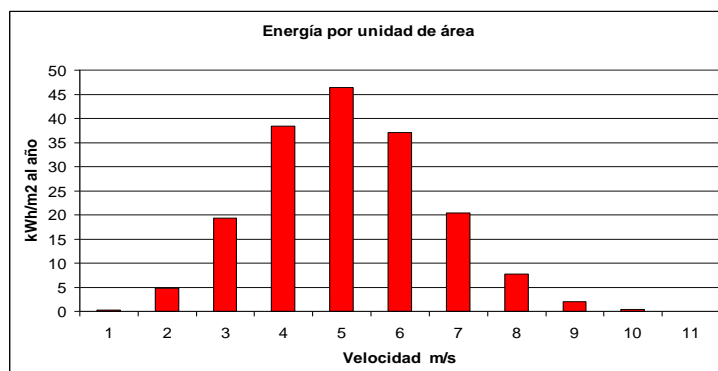


Figura 6. Densidad de potencia del viento en la zona.

Al procesar los datos, vemos que el 39%, 142 días equivalentes en el año, el viento tiene velocidades alrededor de 5 m/s, así sucede con la probabilidad de tener un viento de 7, 10 y 15 m/s, tabla 1. En el gráfico siguiente se puede apreciar la probabilidad anual, de que el viento en la zona se encuentre por encima de los 5 m/s (18 km/h).

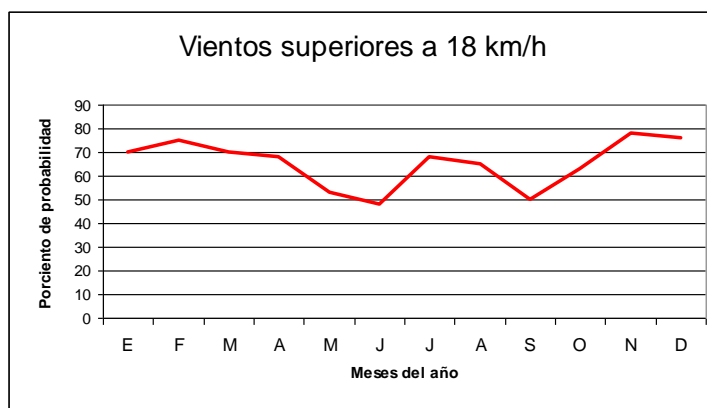


Figura 7. Porcentaje de vientos medios mensuales superiores a 18 km/h.

Una vez medidas y estudiadas las variables meteorológicas de la zona, se utilizaron las herramientas informáticas de simulación, para analizar y evaluar varias opciones de sistemas híbridos y obtener una configuración óptima del sistema requerido. Se identificó al HOMER como el paquete de software que más se

ajusta a las necesidades requeridas, ayudado además por los sistemas PVSYST y Matlab ^{1,2,3} para el procesamiento de los datos.

Estos softwares trabajan realizando simulaciones horarias y analizando los costos del ciclo de vida útil. También realizan análisis de sensibilidad para evaluar el impacto de un cambio en cualquiera de los parámetros de entrada y proporcionan resultados anuales, de cada hora, en forma tabular y gráfica.

Para este trabajo se modeló un sistema híbrido autónomo alejado de la red, con el empleo de un aerogenerador de 1kW, 2 kW de paneles fotovoltaicos, un electrolizador de 1 kW, un tanque de hidrógeno de 2 kg y una celda de combustible de 1 kW.

Hay que destacar que en nuestro país, hasta la fecha, se han concebido las baterías como único dispositivo de almacenamiento de energía para estos sistemas. Aunque se han montado un gran número de sistemas con baterías, con buenos resultados, en este trabajo se recurre al uso de la celda de combustible para demostrar su factibilidad, así como para posibilitar la entrada de esta tecnología en el país.

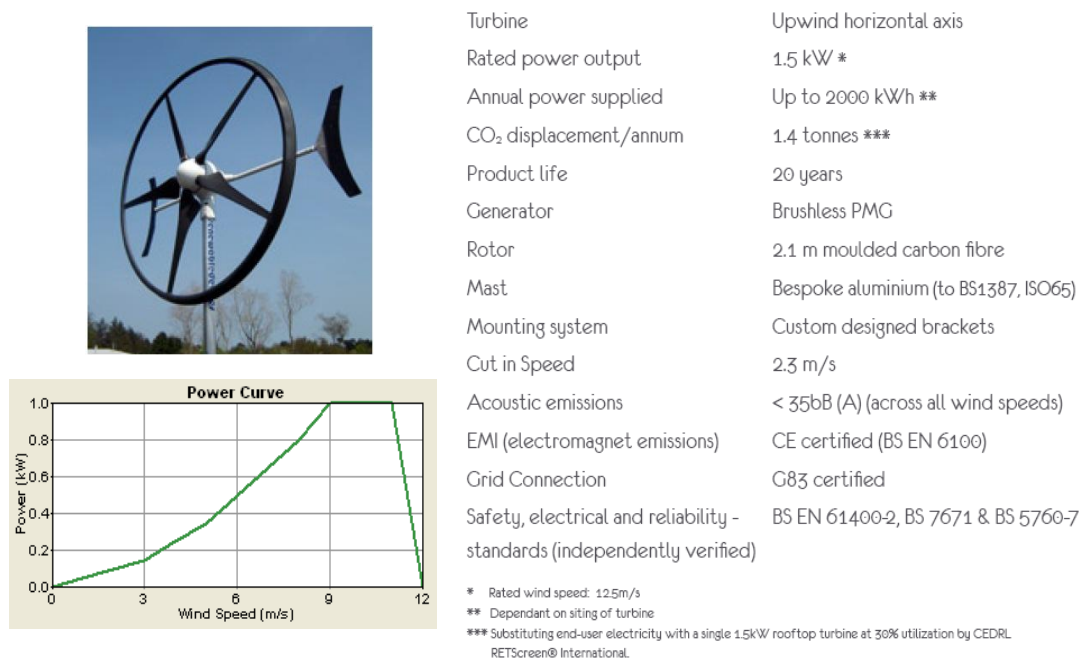


Figura 8. Imagen y características del aerogenerador Swift Rooftop.

Las celdas de combustible convierten la energía química del combustible (hidrógeno en el caso de las celdas PEM) directamente en electricidad. Existen varios tipos de celdas de combustible, no obstante, esta es la celda de combustible que posee mejores cualidades para ser usada en sistemas autónomos pequeños, como los

abordados en este trabajo, su nombre proviene del inglés, membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane). Estas celdas generan corriente directa similar a las baterías, prácticamente no necesitan de mantenimiento y su vida útil ya excede las 40000 horas en algunos prototipos⁸. Actualmente se comercializan múltiples modelos de este tipo para ser empleados en pequeños sistemas autónomos de generación de electricidad, figura 9. Para este trabajo se tuvo en cuenta la celda T1000 de la marca ReliOn[®], la cual se comercializa a gran escala con buenos resultados, desde hace algunos años⁸.

La demanda energética a abastecer con el sistema híbrido elegido, será de 3.5 kWh al día, coincidiendo con la energía consumida por un hogar promedio en la zona, su comportamiento diario se muestra en la figura 10.

Se usará corriente alterna de 120V y 60 Hz, por lo que es preciso usar un inversor de 1kW, que convierta la corriente directa en alterna, con las características necesarias.

	Cellkraft (Sweden)	P21 (Germany)	ReliOn (USA)	Plug Power (USA)	Idatech (USA)
					
Model	S-Series	Premion T	T-1000	GenCore	ElectraGen
Effect	50 W / 500 W / 1 kW* / 2 kW	3 kW	1 kW	5 kW	5 kW
Dim (wxhxd)	470x513x280 mm	667x483x470 mm	325x482x595 mm	1120x660x610 mm	600x600x1200 mm
Weight	28 kg	93 kg	54 kg	227 kg	226 kg
Voltage	-45 VDC to -55 VDC (adj.)	-44 VDC to -57 VDC (limit)	24 alt 48 VDC	-46 VDC to -60 VDC (adj.)	-46 VDC to -54 VDC (limit)
Ambient temp.	-33 to +46 °C	-5 °C to 45 °C	0 °C to 46 °C	-40 °C to 46 °C (elect. heating)	-40 °C to 50 °C (goal)
Placing	Indoor**	Indoor **	Indoor**	Outdoor	Outdoor
Noise level	<60 dBA @ 1 m	<55 dBA @ 1 m	53 dBA @ 1 m	60 dBA @ 1 m	<60 dBA @ 1 m

* Data for 1 kW system

** Outdoor cabinet option.

Figura 9. Modelos de celdas de combustible del tipo PEM.

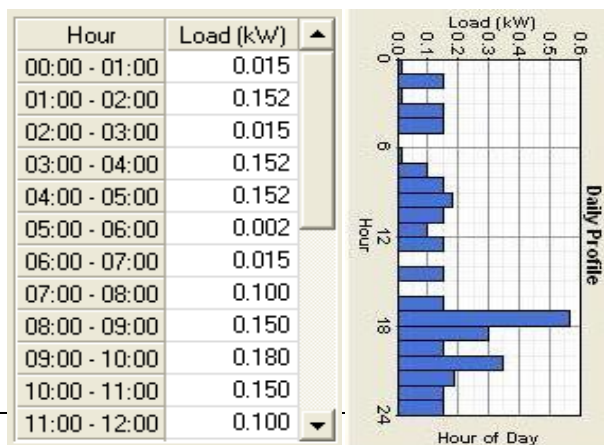


Figura10. Comportamiento horario de la carga horaria de 3.5 kWh. Programa HOMER.

3.- Resultados y discusión

Con la utilización de los software de simulación, se disminuyen los costos inherentes al diseño y desarrollo (proyecto de ingeniería) de los sistemas híbridos, debido a que no es necesario implementar físicamente un prototipo para validar un diseño y una sola persona puede manejar en la computadora el paquete de cómputo. Luego de correr los datos en el programa HOMER, se evidencian los resultados esperados, con este diseño es posible cumplir con la demanda eléctrica, así como almacenar abundante hidrógeno en el tanque para 17 días de operación, sin necesidad de la fuente de energía primaria. Otros resultados de la simulación se muestran:

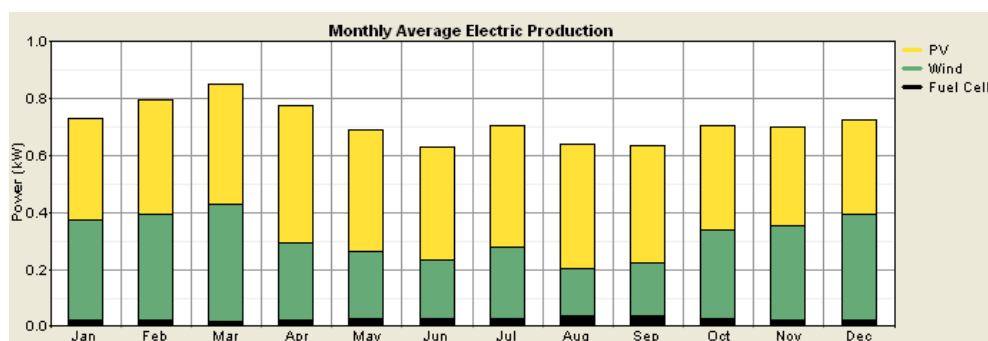


Figura11. Producción anual de electricidad por componente. Programa HOMER.

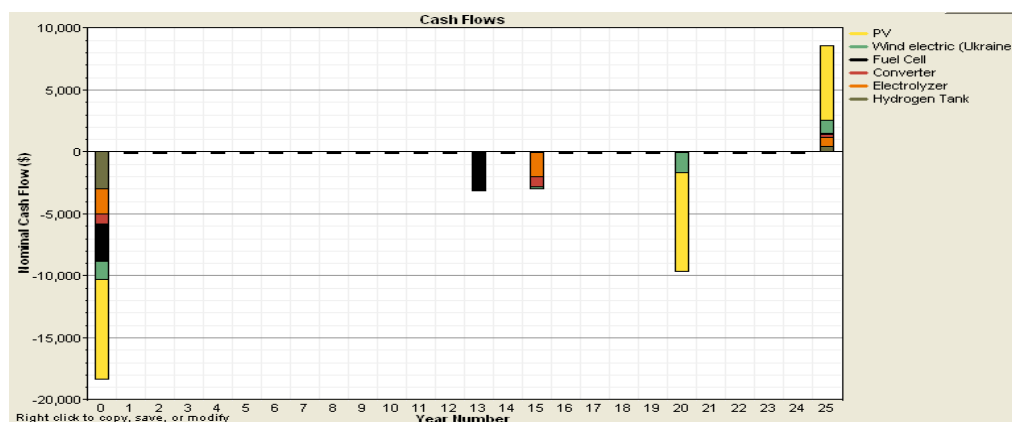
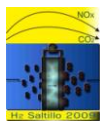


Figura12. Comportamiento del flujo de caja del proyecto en 25 años. Programa HOMER.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

La configuración aerogenerador-celda de combustible, es factible si el promedio de velocidad del viento supera los 6m/s. En este caso la velocidad del viento es de 4.7m/s y debido a esto es más favorable la configuración aerogenerador-panel fotovoltaico-celda de combustible.

En la figura 11 anterior, se puede observar la producción de electricidad de cada componente en el año, el 56% de la energía es suministrada por los paneles fotovoltaicos, el 40% por la turbina eólica y el 4% por la celda de combustible, o sea el 96% de la energía se abastece sin necesidad del funcionamiento de la celda de combustible.

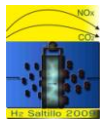
En la figura 12 se representa el análisis económico del proyecto, estimado en 25 años. En este período vemos que se estima que la celda de combustible dure 13 años (para 40000 horas sin fallo) ⁸ y 25 años los paneles y el aerogenerador. El costo del sistema es de \$21700 aproximadamente, el programa HOMER tiene en cuenta también la evaluación del comportamiento de cada componente y su acoplamiento. No obstante los resultados se evaluaron con el programa Matlab, dando como resultado que el electrolizador de 1kW produce 170 l/h de H_2 y 85 l/h de O_2 a 5bar, consumiendo 1kWh del sistema aerogenerador-panel fotovoltaico.

El consumo de la celda es de 0.045kg de H_2 /h ó 0.7 sl/h para 0.06kg/kWh, con 50% de eficiencia. Se aprecia que el electrolizador cumple satisfactoriamente las necesidades de la celda.

4.- Conclusiones

En la actualidad, una serie de factores están impulsando la investigación y el desarrollo de formas alternativas de energía, con el objeto de reemplazar el uso de combustibles fósiles. En este trabajo se aprecian los avances tecnológicos logrados hasta la fecha en el desarrollo de las tecnologías de aprovechamiento de las fuentes renovables para la electrificación de comunidades aisladas. Se ha querido enfatizar en la posibilidad de introducir la tecnología de celdas combustibles del tipo PEM, como una posibilidad viable en la electrificación rural en Cuba; cumpliendo con una demanda promedio, típica de cualquier hogar cubano. Aplicando los softwares de modelación correspondientes, se observa que el sistema compuesto por 2kW de paneles fotovoltaicos de fabricación cubana, aerogenerador Swift rooftop de 1kW, celda de combustible ReliOn® T1000, de 1kW e inversor de 1kW, cumple con la demanda de 3.5kWh al día, típica de los hogares de la zona, en todo el año. Durante la simulación se comprobó que no existe ningún día con falta de electricidad.

El mundo ya se ha trazado una meta en cuanto al hidrógeno y las celdas de combustible, en este sentido ya hoy en día se estudian prototipos con hasta 100000 horas de trabajo sin averías, lo que nos lleva a plantearnos la necesidad de definir un escenario futuro favorable para el desarrollo de esta tecnología. Dada la capacidad de investigación existente en el país en esta materia, resulta atractivo analizar la alternativa de adelantar este



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

paso y comenzar antes que se produzcan los cambios, a fin de prever la aparición de un nuevo paradigma que, como muchos otros, cambiará la forma de hacer las cosas en el mundo.

6.- Referencias

- 1- MATLAB: MATrix LABoratory, Manual del usuario. www.mathworks.es/products/matlab
- 2- HOMER: Modelo computacional para evaluar opciones de diseño de sistemas híbridos remotos conectados y no conectados a la red eléctrica. <https://analysis.nrel.gov/homer/>
- 3- PVSYST: Software de PC para el estudio, simulación y análisis de datos para sistemas fotovoltaicos. <http://www.pvsyst.com/ch/>
- 4- Rodríguez Gámez, María. *Integralidad de las fuentes renovables de energía para la electrificación rural*. Centro de investigaciones de Energía Solar, E-mail: gamez@cies.ciges.inf.cu.
- 5- Sarmiento Sera, Antonio. *Sistema híbrido eólico-fotovoltaico*. Revista Energía y tú, No.33, 2006. ISSN 1028-9925.
- 6- Moreno Figueredo, Conrado. *Producción de electricidad con pequeños aerogeneradores*. Revista Energía y tú, No.33, 2006, ISSN 1028-9925.
- 7- Soltura Morales, Rolando. *Mapa eólico de Cuba*. Instituto de Meteorología (INSMET), del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente (CITMA), Cuba. <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia37/HTML/articulo03.htm>
- 8- Krystal-planet. Compañía promotora y comercializadora de sistemas energéticos renovables y el uso eficiente de la energía. www.kristal-planet.com



DIMENSIONAMIENTO DE UN SISTEMA DE GENERACIÓN AISLADO EÓLICO-SOLAR-CELDA DE COMBUSTIBLE BASADO EN EL MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN DE ENJAMBRE DE PARTICULAS

V. Sánchez-Huerta^{1,2}, Juan M. Ramírez-Arredondo², L. G. Arriaga-Hurtado³

¹ Depto. Eléctrica, CINVESTAV Unidad Guadalajara, Av. Científica 1145, Zapopan, Jalisco, C.P. 45015.
vsanchez@gdl.cinvestav.mx

² División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Quintana Roo, Av. Blvd. Bahía s/n, Chetumal, Q. Roo

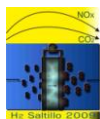
³ Depto. Química, CIDETEQ, Pedro Escobedo, Sanfandila, Querétaro, C.P. 76703

RESUMEN

El dimensionamiento de un sistema de generación de energía eléctrica requiere un análisis de los costos de inversión, mantenimiento y operación. En el caso de un sistema de generación que utiliza fuentes renovables la capacidad óptima resulta más compleja con respecto a un sistema convencional, debido a la aleatoriedad de los recursos renovables (eólico, solar), y a los aún altos costos de generadores eólicos y módulos fotovoltaicos. En este trabajo se presenta el dimensionamiento óptimo de un sistema de generación eólico-solar-celda de combustible minimizando los costos del sistema que satisfaga la energía demandada por una carga aislada. El método de optimización utilizado está basado en una técnica de programación evolutiva conocida como enjambre de partículas (PSO por sus siglas en inglés: “particle swarm optimization”). Se plantea la generación de energía del sistema híbrido con base a la insolación y el perfil del viento disponible en sitio, con objeto de satisfacer una demanda eléctrica determinada.

Palabras clave:

Energía renovable, dimensionamiento óptimo, programación evolutiva, enjambre de partículas, PSO, celda de combustible.

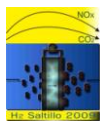


NOMENCLATURA

v	energía eólica	w	peso inercial
s	energía solar	E_{FC}	Energía de la celda de combustible
elec	electrolizador	E_{tk}	Energía en el tanque de almacenamiento de hidrógeno
FC	celda de combustible	CI	Condición inicial
tk	tanque de almacenamiento de hidrógeno	CF	Condición final
As	Área de paneles fotovoltaicos	FRC	Factor de recuperación de capital
C_{INV}	Costos de inversión	i_r	Tasa de interés anual
C_{OM}	Costos de operación y mantenimiento	PF	Paneles fotovoltaicos
N_H	Tiempo de vida del electrolizador y celda de combustible (años)	P_{nom}	Potencia nominal
N_p	Tiempo de vida del proyecto (años)	$P_v(t)$	Potencia producida por el generador eólico
Pbest	Mejor población	$P_s(t)$	Potencia producida por el arreglo de paneles fotovoltaicos
Gbest	Mejor posición global	A_{eol}	Área de barrido del generador eólico
G	Irradianza	C_p	Eficiencia del generador eólico
LPSP	Probabilidad de pérdida del suministro de energía	η_{elec}	Eficiencia del electrolizador
LPS	Pérdida de suministro de energía	η_{FC}	Eficiencia de la celda de combustible
n	número de partículas del PSO	η_{inv}	Eficiencia del inversor
iter	iteración actual	η_s	Eficiencia de paneles fotovoltaicos
C_1, C_2	coeficientes positivos de aceleración	ρ	Densidad del aire
(R) rand	variables aleatorias		

1.- Introducción

El crecimiento constante de la población mundial ocasiona un incremento en la demanda de energía que le permita satisfacer sus necesidades básicas así como permitirle su crecimiento económico. Convencionalmente, la generación de energía se realiza principalmente a partir de combustibles fósiles que además de ser recursos no renovables implican una importante emisión de partículas contaminantes. Ante este panorama, la investigación y desarrollo de sistemas de generación de energía a partir de fuentes renovables se ha convertido en un tema prioritario en la agenda de energía de todos los gobiernos del mundo. Los sistemas de generación eólico-fotovoltaico han sido estudiados extensamente en las últimas 2 décadas. Debido a la intermitencia del recurso solar y eólico es que estos sistemas requieren de un sistema de almacenamiento de energía. Tradicionalmente, las baterías han sido utilizadas como el medio de almacenamiento de energía; sin embargo su uso implica ciertos aspectos negativos al ambiente con respecto a los materiales que se utilizan en su fabricación. El desarrollo de la tecnología del hidrógeno como medio de almacenamiento de energía la posiciona como una opción ecológica y viable para su integración en los sistemas de generación de energía a partir de fuentes renovables. El uso de hidrógeno como un medio de almacenamiento de energía implica la integración de equipo adicional al sistema de energía como lo son el electrolizador, tanque de almacenamiento, y la celda de combustible. Actualmente, los costos de módulos fotovoltaicos, turbinas eólicas, electrolizador y celdas de combustible son aún altos por lo que un aspecto crítico en el diseño de un



sistema de generación de energía híbrido solar-eólico-celda de combustible es la optimización de la capacidad de estos elementos.

El dimensionamiento óptimo de un sistema de generación híbrido utilizando como medio de almacenamiento el hidrógeno ha tratado de resolverse bajo diferentes técnicas de optimización. Santarelli y Pellegrino utilizaron el método simplex para el dimensionamiento y el análisis de costos de un sistema fotovoltaico-microhidroeléctrica.¹ Nelson et. al. presentan una evaluación económica de un sistema híbrido eólico-fotovoltaico-celda de combustible y presentan un análisis de los costos de electricidad mediante una aplicación computacional.² Samaniego et. al. presentó un estudio técnico-económico de un sistema eólico-celda de combustible basado en el software TRNSYS15.³ Asimismo, existen también algunos trabajos sobre el dimensionamiento de un sistema de generación híbrido basado en métodos heurísticos de optimización. Así es como Lagorse et. al. proponen la solución para un sistema de generación híbrido, optimizado mediante algoritmos genéticos.⁴ Dufo-López et. al. presentan una optimización en la estrategia de control para un sistema aislado de generación renovable de energía mediante algoritmos genéticos.⁵ Hakimi y Tafreshi utilizan la técnica de optimización PSO para el dimensionamiento óptimo de un sistema de generación.⁶ Emplean un equipo de generación eólico-reformador de metano-celda de combustible para el suministro de energía de un poblado de 2000 personas. Sin embargo, no se presenta el perfil de demanda de energía de la carga eléctrica, además de que asumen un suministro constante de hidrógeno desde un reformador de metano.

En el presente trabajo se propone el dimensionamiento óptimo de un sistema de generación renovable híbrido eólico-solar con almacenamiento de hidrógeno optimizado mediante la técnica PSO. En la formulación, se incluyen los conceptos de la probabilidad de pérdida del suministro de energía (LPSP por sus siglas en inglés, “loss of power supply probability”) así como los costos anualizados del sistema. El proceso de optimización tiene como objetivo determinar la mejor configuración del sistema de generación renovable de energía que satisfaga el compromiso entre la confiabilidad del suministro de energía (LPSP) y los costos del mismo.

2.- Desarrollo y condiciones experimentales

2.1 Optimizador de Enjambre de partículas .

El PSO es una técnica de optimización estocástica, adaptativa, basada en poblaciones, e introducida por Kennedy y Eberhart como una alternativa a los algoritmos genéticos.^{7,8,9} PSO es un método de optimización en el que el espacio de búsqueda se puede extender a las N dimensiones del problema a optimizar, y donde cada partícula se identifica como una potencial solución al problema. Cada partícula del PSO es caracterizada por un vector velocidad y un vector posición, ambos en N dimensiones. Las partículas se mueven alrededor

del espacio de búsqueda multidimensional hasta que encuentran la solución óptima. El PSO primero produce una población inicial, cuyos miembros representan una posible solución al problema de optimización; esta tiene su propia posición y velocidad inicial. En cada iteración, cada partícula memoriza y sigue el rastro de su mejor población (Pbest), y el vector con la mejor posición global (Gbest) para actualizar la velocidad. La mejor población (Pbest) es la posición con el mejor valor de aptitud que se ha encontrado. La mejor posición global (Gbest), es la mejor posición de entre todas las partículas de la mejor población (Pbest). Conociendo estas dos mejores posiciones, las partículas pueden modificar velocidades y posiciones usando las ecuaciones (1) y (2) respectivamente. Las variables $\text{rand}()$ y $\text{Rand}()$, son variables aleatorias uniformemente distribuidas en el rango $[0, 1]$ cuyo objetivo es emular el comportamiento estocástico que exhibe la población de partículas; w , es conocido como el peso inercial, y cumple la función de balancear la búsqueda local y la búsqueda global.¹⁰

$$V_{i,j}^{iter+1} = wV_{i,j}^{iter} + C_1 * \text{rand}() * (pbest - X_i) + C_2 * \text{Rand}() * (gbest_i - X_i) \quad (1)$$

para $i = 1, 2, \dots, NIND; j = 1, 2, \dots, NVAR$

$$X_{i,j}^{iter+1} = X_{i,j}^{iter} + V_{i,j}^{iter+1} \quad (2)$$

2.2.- Formulación del problema

El principal objetivo del dimensionamiento del sistema híbrido es minimizar los costos totales, los cuales incluyen los costos de inversión, operación y mantenimiento. En este trabajo se utilizó el método de costos anualizados para el cálculo de los costos del sistema híbrido. El costo anualizado del sistema está formado por los costos anualizados de capital y de operación y mantenimiento de cada componente del sistema. En el caso del electrolizador y celda de combustible se tienen que incluir los costos de su reemplazo ya que tienen un tiempo de vida menor al del proyecto. La función objetivo es descrita por la ecuación (3).

$$F^{obj} = \min \left\{ \sum_{m=v,s,elec,FC,dk} (C_{CAC_m} + C_{OM_m}) + \sum_{m=elec,FC} C_{REMP_n} \right\} \quad (3)$$

2.2.1. Costos de capital y mantenimiento anualizado

El costo de capital anualizado de cada elemento del sistema se calcula a partir de la ecuación (4). El costo de mantenimiento y operación se considera constante durante el transcurso del tiempo de vida del proyecto, el cual se integra al costo anual total del sistema.

$$C_{CAC} = C_{INV} \cdot FRC(i_r, N_p) = \frac{i_r (1 + i_r)^{N_p}}{(1 + i_r)^{N_p} - 1} \quad (4)$$



2.2.2.- Costos de reemplazo anualizado

La celda de combustible y el electrolizador tienen un tiempo de vida menor al tiempo de vida del proyecto, por lo que se debe considerar el costo anualizado de su reemplazo. El costo anualizado del reemplazo del electrolizador y la celda de combustible está descrito por la ecuación (5).

$$C_{CAC} = C_{REMP} \cdot SFF(i_r, N_H) = \frac{i_r}{(1+i_r)^{N_H} - 1} \quad (5)$$

2.2.3. Restricción 1: Confiabilidad (LPSP)

LPSP es la probabilidad de que tanto el sistema de generación como de almacenamiento de energía deje sin suministro de energía a la carga por un periodo de tiempo y es un indicador de la confiabilidad del sistema. La técnica de LPSP se utilizó para dimensionar la cantidad de energía equivalente en hidrógeno que debe almacenarse para satisfacer la demanda de la carga. En este trabajo se utiliza un valor de LPSP de 0.0003 que equivale a la pérdida en el suministro de energía de un día en un periodo de 10 años.^{11,12} El valor de LPSP se calcula a partir de la ecuación (6). La condición de $LPS(t)$ se presenta cuando la energía generada y almacenada es insuficiente para satisfacer la demanda en el tiempo t .

$$LPSP = \frac{\sum_{t=1}^T LPS(t)}{\sum_{t=1}^T E_{carga}(t)} \quad \text{donde: } LPS(t) = E_{carga}(t) - (E_{gen}(t) + E_k(t-1) \cdot \eta_{FC}) \quad (6)$$

$E_{gen}(t)$ es la energía producida por el generador eólico y el arreglo de paneles fotovoltaicos en la hora particular t , y puesto que el análisis se realiza en intervalos de una hora, se considera que la energía es equivalente a la potencia eléctrica de acuerdo con la ecuación (7).

$$E_{gen}(t) = P_{gen}(t) = P_v(t) + P_s(t) \quad (7)$$

2.2.4. Restricción 2: Energía almacenada en el tanque de hidrógeno

Esta restricción tiene que ver con que al final de un periodo de 24 h de funcionamiento del sistema híbrido la energía almacenada en el tanque en forma de hidrógeno no sea cero, para con ello permitir que el sistema híbrido pueda repetir otro periodo de operación de 24 h. Esta restricción mantendrá el nivel promedio de energía almacenada como hidrógeno cercano al nivel de energía inicial en el tanque.

2.3.- Descripción de los componentes del sistema de generación renovable

El sistema de generación renovable está compuesto por una turbina eólica y paneles fotovoltaicos como medios de generación de energía, y emplea un sistema de almacenamiento de energía electrolizador-tanque-celda de combustible, como se muestra en la figura 1.

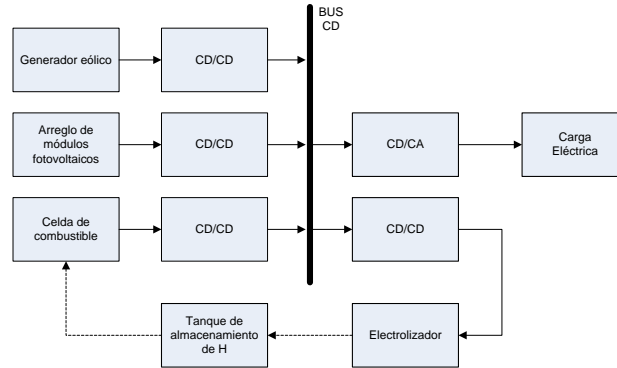


Figura 1. Diagrama a bloques del sistema híbrido de generación con almacenamiento de hidrógeno

2.3.1.- Generador eólico

La generación de energía eólica está en función de la velocidad del viento $v(t)$ (8). Se considera que la potencia nominal del generador eólico es de 4 kW. En donde, V_{co} es la velocidad del viento máxima que soporta el generador eólico antes de que se proteja para no dañarse, V_{ci} velocidad del viento mínima en que el generador eólico comienza a generar energía.

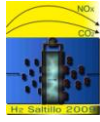
$$\begin{cases} P_v(t) = P_{nom}, & V_{nom} < v(t) < V_{co} \\ P_v(t) = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot A_v \cdot C_p \cdot v(t)^3, & V_{ci} < v(t) < V_{nom} \\ P_v(t) = 0, & v(t) < V_{ci}, v(t) > V_{co} \end{cases} \quad (8)$$

2.3.2.- Módulos fotovoltaicos

La conversión de la energía proveniente de los datos de insolación por el arreglo de paneles fotovoltaicos se obtiene a partir de (9). Se consideran paneles fotovoltaicos de 120 watts pico.

$$P_s(t) = G(t) \cdot A_s \cdot \eta_s \quad (9)$$

2.3.3.- Celda de combustible



El modelo de la celda de combustible supone que trabaja en un mismo punto de operación con lo que la conversión de la energía química del hidrógeno contenida en los tanques de almacenamiento se reduce a una ganancia como se describe en la ecuación (10).

$$E_{FC}(t) = \eta_{FC} \cdot (E_{carga}(t) / \eta_{inv} - E_{gen}(t)) \quad (10)$$

2.3.4.- Electrolizador

El hidrógeno producido por el electrolizador se considera proporcional a su eficiencia, considerando al igual que en la celda de combustible, que trabaja en un punto de operación constante (11).

$$E_k(t) = \eta_{elec} \cdot (E_{gen}(t) - E_{carga}(t) / \eta_{inv}) \quad (11)$$

No se consideran las fugas de hidrógeno que pudiesen existir en el tanque de almacenamiento. En todo momento se debe cumplir la restricción especificada en (12):

$$0 \leq E_k(t) \leq E_{k_{max}} \quad (12)$$

2.4.- Solución Propuesta

El diagrama de flujo del proceso de optimización propuesto se muestra en la figura 2(a). Los principales pasos del método de optimización propuesto se describen a continuación.

2.4.1.- Datos de entrada y población inicial del PSO.

Los datos de entrada para la optimización del sistema híbrido con el PSO corresponden a los costos iniciales, costos de operación y mantenimiento de cada uno de los componentes del sistema. De igual forma, se introducen las eficiencias y tiempo de vida de cada elemento, así como del recurso eólico y solar disponible en el sitio además de la demanda de energía en cada hora por un periodo de 24 h. El PSO determina el número de paneles del arreglo fotovoltaico así como la energía inicial de almacenamiento de hidrógeno necesario en el tanque para satisfacer la demanda de energía de la carga y satisfacer el LPSP deseado. Para ello, el optimizador genera dos vectores con n partículas (en este trabajo se utilizaron $n=60$ partículas) cada uno, donde un vector representa el número de paneles fotovoltaicos y otro corresponde a la energía inicial de almacenamiento de hidrógeno en el tanque, obteniendo así n combinaciones diferentes de módulos fotovoltaicos y energía almacenada inicial. de combustible como la energía complementaría. Cada uno de los

n sistemas es evaluado durante un periodo de 24 h a partir de la estrategia de operación que muestra el diagrama de flujo de la figura 2 (b).

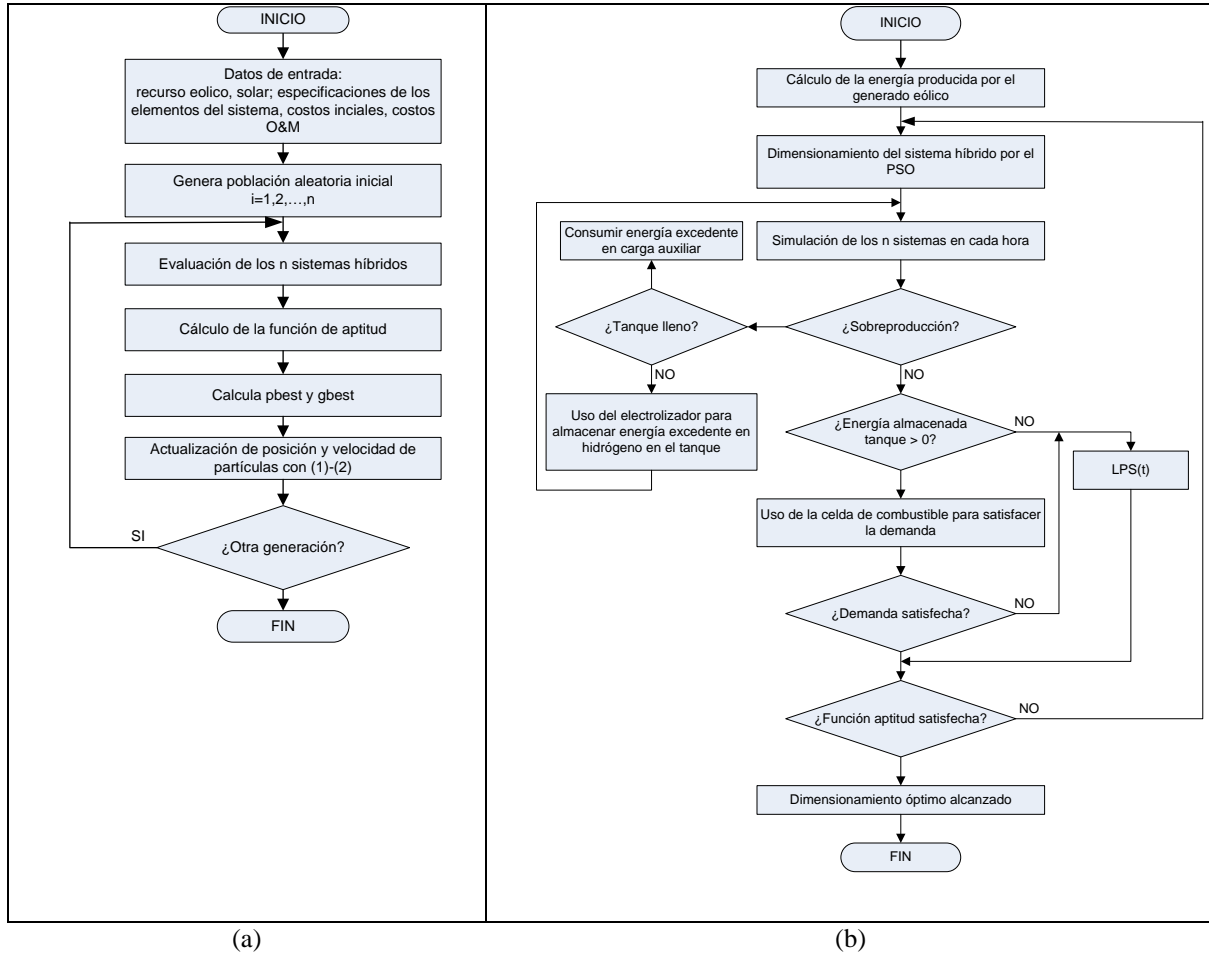


Figura 2. (a) Diagrama de flujo del proceso de optimización propuesto. (b) Diagrama de flujo de la evaluación del sistema híbrido por el PSO

2.4.3.- Evaluación de la estrategia de operación del sistema de generación híbrido

La estrategia de operación del sistema de generación renovable es una analogía de la operación de un sistema de generación convencional, en que los medios de generación más económicos son utilizados como generación base y los más costosos en los momentos de mayor demanda de energía. En este trabajo se utiliza la generación del generador eólico como generación base y la energía de los módulos fotovoltaicos y la celda.



En la evaluación de la operación de cada sistema de generación híbrido se consideran los casos de sobreproducción y sobredemanda, los cuales se describen a continuación

2.4.4.- Sobreproducción

En este caso, la energía generada por el generador eólico y los módulos fotovoltaicos es mayor a la energía demandada por la carga, por lo que la energía excedente es enviada al electrolizador para almacenarla en el tanque como hidrógeno. La ecuación (13) describe la energía equivalente almacenada en el tanque hidrógeno.

$$E_t(t) = E_t(t-1) + (E_{gen}(t) - E_{carga}(t)) \cdot \eta_{elec} \quad (13)$$

2.4.5.- Sobredemanda

En este caso la energía demandada es mayor a la energía generada por el generador eólico y el arreglo de módulos fotovoltaicos, por lo que la diferencia de energía debe ser suministrada por la celda de combustible. La celda de energía recupera la energía equivalente en hidrógeno almacenada en el tanque produciendo una disminución en la energía almacenada como lo describe la ecuación (14). Cuando la energía generada como la almacenada por el sistema híbrido no satisface la demanda entonces existe la pérdida de suministro de energía (LPS(t)) para la hora particular t y este parámetro se calcula con base en la ecuación (6).

$$E_t(t) = E_{carga}(t) - (E_{gen}(t) + E_t(t-1)) / \eta_{FC} \quad (14)$$

2.4.6.- Función de aptitud

El proceso de optimización del PSO debe considerar las restricciones descritas en 2.2.3 y 2.2.4. Diferentes técnicas para el manejo de restricciones en algoritmos evolutivos han sido propuestas en la literatura especializada.¹³ La técnica seleccionada en este trabajo para el manejo de restricciones consiste en penalizar la función objetivo. La función de aptitud está formada por la función objetivo más los términos que penalizan a las partículas que no la satisfacen y está expresada por la ecuación (15).

$$F^{apt} = F^{obj} + abs \left\{ \sum_{i=1}^n \left(K_1 (LPSP_{obj} - LPSP_n) + K_2 (E_{kCI_n} - E_{kCF_n}) \right) \right\} \quad (15)$$

En cada iteración del PSO, cada uno de los sistemas formados con las n partículas es evaluado de modo de satisfacer el LPSP deseado y minimizando los costos del sistema. El PSO calcula la siguiente posición y velocidad de cada partícula hasta encontrar el mínimo global del problema de optimización.

3.- Resultados y discusión

Se presentan dos ejemplos de dimensionamiento con el método de optimización propuesto. El primer ejemplo considera una demanda constante de 1 kW y el segundo considera una demanda de energía variable. La figura 3(a) muestra los datos de insolación y velocidad de viento en un modelo de 24 h promedio anual correspondiente a la ciudad de Zacatecas (latitud: $22^{\circ}46'$, longitud: $102^{\circ}38'$). El perfil de la demanda eléctrica fue tomado del trabajo presentado por Kellog et. al y se muestra en la figura 3(b).¹⁴ Se asume que tanto la generación como la demanda de energía se mantienen constantes en cada intervalo de una hora.

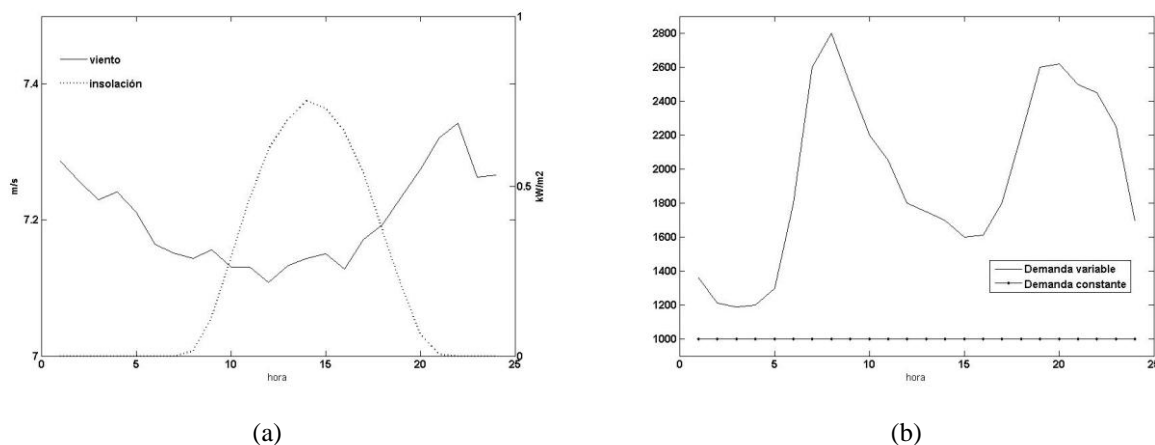


Figura 3. (a) Datos del recurso eólico y solar disponible en el sitio. (b) Demanda eléctrica promedio

La figura 4 exhibe el desempeño del PSO en la búsqueda de la configuración óptima del sistema híbrido para el ejemplo de demanda variable.

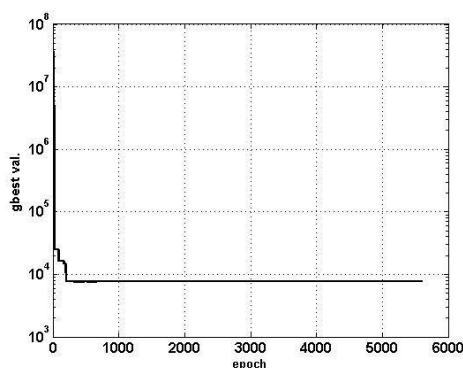


Figura 4. Convergencia del PSO en el proceso de optimización

La figura 5 muestra los resultados del sistema híbrido óptimo que cumple con satisfacer la energía demandada al costo más bajo. La figura 5(a) muestra los resultados para el ejemplo de la demanda constante de 1 kW y en la figura 5(b) para la demanda variable. Los puntos marcados con asteriscos (*) muestran la demanda de energía de la carga y la línea continua la energía entregada por el sistema híbrido. Se observa que las configuraciones óptimas del sistema híbrido satisfacen durante las 24 h la demanda para ambos ejemplos.

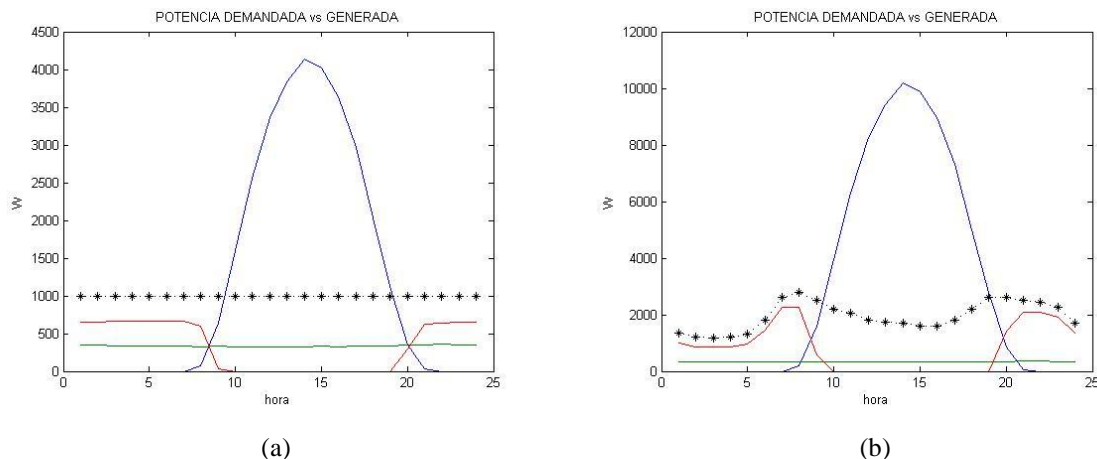


Figura 5. (a) Energía producida por el generador eólico, arreglo de módulos fotovoltaicos y celda de combustible con demanda constante. (b) demanda variable.

Los resultados de la configuración y costos totales anualizados se muestran en la tabla I.

Tabla I. Configuración óptima del sistema de generación híbrido

EJEMPLO	No. Generadores eolicos	No. Paneles fotovoltaicos	Energía inicial en tanque de H	Costos anualizados totales (US)
Demanda constante	1	46	10.08 kW	\$4358.87
Demanda variable	1	113	23.95 kW	\$6070.84

La energía almacenada en el tanque para los casos de demanda constante y variable se muestra en las figuras 6 (a) y (b). En ambos casos se observa que los sistemas mantienen en promedio el valor inicial de la energía contenida en el tanque de almacenamiento y que durante el periodo de tiempo analizado la energía en el tanque es mayor a cero.

El código computacional para realizar este trabajo fue implementado en Matlab y ejecutado en una computadora personal con procesador Pentium IV de 3 GHz y 1 GB de memoria RAM.

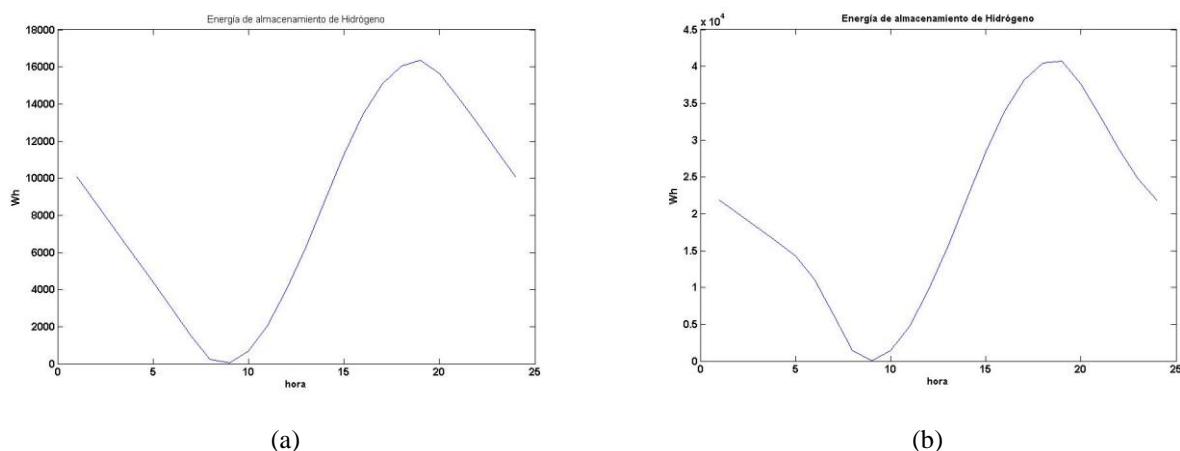


Figura 6. (a) Energía equivalente de hidrógeno en el tanque de almacenamiento para el caso de demanda constante de 1 kW. (b) Demanda variable

4.- Conclusiones

En este trabajo se ha presentado el dimensionamiento óptimo de un sistema de generación híbrido formulado mediante un problema de optimización resuelto mediante PSO, encontrando la mejor configuración del sistema que satisface el compromiso confiabilidad en el suministro de energía-costos del sistema. Los resultados de la simulación del funcionamiento del sistema indican que la baja eficiencia del electrolizador y la celda de combustible ocasionan la necesidad de una alta capacidad de almacenamiento de energía en hidrógeno con respecto a la carga, además de una mayor capacidad de generación de energía. Sin embargo, el uso del hidrógeno como medio de almacenamiento de energía tiene un impacto ambiental importante. El desarrollo de nuevos materiales para el uso en electrolizadores y celdas de combustible que los hagan más eficiente impactará de forma importante en la eficiencia del sistema de almacenamiento de energía y el desempeño completo del sistema.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el CONACYT mediante los proyectos FOMIX-COQCyT 109675 y el proyecto CFE-CONACyT 88160.

6.- Referencias

- ¹ M. Santarelli, D. Pellegrino, *Renewable Energy* 30(2005) 493.
- ² D.B. Nelson, M.H. Nehrir, C. Wang, *Renewable Energy* 31(2006) 1641.
- ³ J. Samaniego, F. Alija, S. Sanz, C. Balmaceda, F. Frechoso, *Renewable Energy* 33 (2008) 839.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁴ J. Lagorse, D. Paire, A. Miraoui, *Renewable Energy* 34 (2009) 683.
- ⁵ J.L. Bernal-Agustin and R. Dufo-Lopez, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 479.
- ⁶ S.M. Hakimi and S.M. Moghaddas-Tafreshi, *Renewable Energy* 34 (2009) 1855.
- ⁷ R.C. Eberhart and J. Kennedy, *Proc. Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science* 1995 pp. 39.
- ⁸ J. Kennedy and R.C. Eberhart, *Proc. IEEE International conference on neural networks 1995*, pp. 1942.
- ⁹ J. Kennedy and R.C. Eberhart, *Swarm Intelligence*, Morgan Kaufman, UK 2001.
- ¹⁰ X.H. Yuhui and R.C. Eberhart, *IEEE proceedings congress on evolutionary computation* 1 (2004) 90.
- ¹¹ B.S. Borowy and Z.M. Salameh, *IEEE Transaction on Energy Conversion* 11 No. 2 (1996) 367.
- ¹² I. Abouzahr and R. Ramakumar, *IEEE Transactions on Energy Conversion* 6 No. 1 (1991) 1.
- ¹³ Z. Michalewicz, N. Attia, A. V. Sebald and L. Fogel, *Proc. 3rd Annu. Conf. Evolutionary Programming* (1994), 98.
- ¹⁴ W.D. Kellog, M.H. Nehrir, G. Venkatamanan, V. Gerez, *IEEE Transactions on Energy Conversion* 13 No. 1 (1998) 70.



DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN ELECTROLIZADOR PEM DE PRUEBA

R.G. González-Huerta¹, G. Santillán-Aragón¹, O. Solorza-Feria²

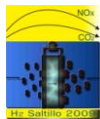
¹Instituto Politécnico Nacional, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

²Depto. Química, CINVESTAV-IPN, 07360 México D.F.

¹Tel: 57296000 ext 55392, mail: rosgonzalez_h@yahoo.com.mx

RESUMEN

La utilización del hidrógeno como combustible esta ligado directamente a su producción eficiente y limpia, uno de los métodos más prometedores es la electrólisis del agua, ya que acoplado con una fuente de energía renovable se evita la emisión de contaminantes a la atmósfera. Si se utiliza un electrolizador de membrana de intercambio protónico (Tipo PEM), el hidrógeno que se produce es de alta pureza, listo para ser utilizado en una pila de combustible. Muchos estudios e investigaciones en esta área se concentran en encontrar distintos electrocatalizadores estables y selectivos para la reacción catódica (producción de hidrogeno) y anódica (producción de oxígeno). Para llevar a cabo estos estudios se requiere contar con el equipo necesario para realizar los estudios electroquímicos y determinar la estabilidad y desempeño de distintos electrocatalizadores. En este trabajo se presenta el diseño y construcción de un electrolizador de prueba tipo PEM para determinar el desempeño de distintos electrocatalizadores anódicos. Su área activa es de 4 cm², su estructura es de grafito y las mallas distribuidoras de corriente son de acero inoxidable. Se determino su desempeño utilizando como electrocatalizadores anódicos Pt/C E-Tek al 10% y una mezcla 50%-50%, 25%-75% y 75%-25% de RuO₂-IrO₂. Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el ICYTDF (PICS08-37), al IPN (SIP-20090433) y al Arq. Néstor Romero por el maquinado del electrolizador.



1.- Introducción

Un electrolizador es una celda electrolítica donde se lleva a cabo una reacción química no espontánea, la cual es la transformación fisicoquímica que sufre una sustancia en la interfase electrodo/disolución al paso de la corriente eléctrica; esta transformación consiste en una ganancia o pérdida de electrones que se da a medida que se alimenta energía eléctrica de una fuente externa, es decir, una reacción de reducción u oxidación respectivamente.

En un electrolizador se alimenta corriente directa a través de dos electrodos (ánodo y cátodo), los cuales están sumergidos en un electrolito, que permite el transporte de las sustancias o los iones del seno de la solución hacia los electrodos.

En el caso del agua, la electrólisis es un proceso que permite su descomposición en los elementos que la componen (oxígeno e hidrógeno), mediante la acción de la corriente eléctrica. Esto sucede en el dispositivo llamado electrolizador. Y mediante éste, se puede obtener hidrógeno y oxígeno de alta pureza y con una alta eficiencia.

La utilización del hidrógeno como combustible esta ligado directamente a su producción eficiente y limpia, uno de los métodos más prometedores es la electrólisis del agua, ya que acoplado con una fuente de energía renovable se evita la emisión de contaminantes a la atmósfera. Si se utiliza un electrolizador de membrana de intercambio protónico (Tipo PEM), el hidrógeno que se produce es de alta pureza, listo para ser utilizado en una pila de combustible.

Los electrolizadores de membrana polimérica, PEM (por sus siglas en ingles Proton Exchanger Membrane) surgen del desarrollo alcanzado en las películas poliméricas que son capaces de conducir iones en energía eléctrica.^{1 2 3 4 5 6 7}

Actualmente los electrolizadores PEM se utilizan para la producción a baja escala de hidrógeno con rangos de producción de 0.01-10 Nm³/h de H₂.

2.- Condiciones experimentales

El electrolizador se diseño con ayuda del software Auto-Cad versión 2008, considerando un área activa de 4cm². La carcaza del electrolizador es de grafito de baja porosidad, su maquilado se llevo a cabo en una

fresadora de control numérico especial para grafito. Las mallas distribuidoras de corriente son de acero inoxidable de 1 mm de espesor con perforaciones circulares de 0.5 mm, los sellos son de silicón de 0.2 mm, ambos materiales se maquinaron en una cortadora laser de CO₂. Los difusores de gases son de tela de carbón con tratamiento de teflón y se cortaron de 4 cm².

Los ensambles membrana-electrodos, MEA (por sus siglas en inglés Membrane Electrodes Assembly) se prepararon activando las membranas Nafion[®] 115, con peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico para eliminar impurezas, hidratarlas y protonarlas. Para determinar el desempeño correcto del electrolizador diseñado se probó un MEA de referencia Pt/Pt. El cátodo se preparó utilizando una tinta que contiene 1.2 mg cm² de Pt-Etek al 10% en peso sobre carbón vulcan, 40 µl de Nafion[®] líquido (5% w/alcohol etílico) y 700 µl de etanol grado cromatográfico como diluyente. Para el ánodo la tinta se compuso de 1.5 mg cm² de Pt-Etek al 10% en peso sobre carbón vulcan, 50 µl de Nafion[®] líquido (5% w/alcohol etílico) y 900 µl de etanol grado cromatográfico como diluyente.

La impregnación de la tinta catalítica se llevó a cabo sobre la membrana Nafion[®] 115 por un método de dispersión, con un equipo semiautomático de pintado. Se lleva a cabo un procedimiento de prensado en caliente, a 11 kgf cm⁻² y 120 °C por 2 min, para integrar los difusores a la membrana Nafion[®] con las tintas catalíticas.

Para completar el estudio del desempeño del electrolizador diseñado se prepararon MEA's con las siguientes cargas anódicas, Tabla I, la composición del cátodo se mantuvo constante⁶.

Tabla I Composición anódica de los MEA's

Composición	IrO ₂	RuO ₂
	% Peso	% Peso
MEA 01	25	75
MEA 02	50	50
MEA 03	75	25

Para el armado del electrolizador entre las mallas distribuidoras de corriente y los sellos se puso una pasta de silicón para evitar fugas.



La caracterización del electrolizador se llevo a cabo en un potenciostato/galvanostato 263A PAR. La conexión de equipo fue de tres electrodos, el electrodo de trabajo se conecto al cátodo y el contraelectrodo y el electrodo de referencia se conectaron al ánodo. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la cronopotenciometría, con modo galvanostático del equipo y la voltametría lineal, con modo potenciostático. Para la cronopotenciometría se realizaron pulsos de 3 min de corriente desde 10 mA hasta 300 mA, se permitió al sistema llegar a un potencial constante y se registro la última lectura. En el caso de la voltametría lineal se realizo un barrido anódico de 1.23 V hasta 3.5V a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

3.- Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el diseño del electrolizador de prueba para materiales nanométricos. Se dejo una cavidad de 2.5 cm³ para garantizar el suministro de agua a los electrodos. Se diseño una salida para los gases en la parte superior para facilitar su extracción, así mismo se diseño una entrada en la parte lateral de la carcaza para la recirculación de agua.

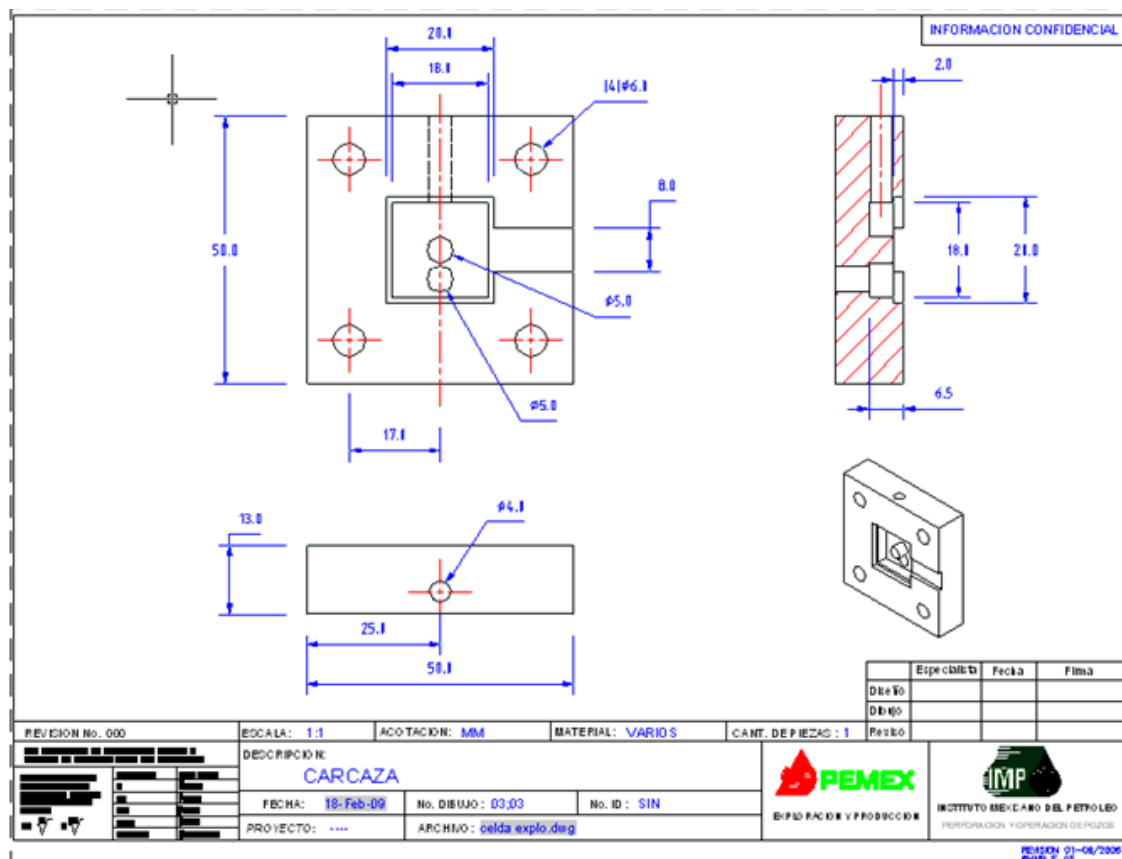


Figura 1. Diseño de la carcaza del Electrolizador PEM

Se diseñó un plano final del electrolizador PEM para poder observar el orden del armado. En la Figura 2 se presenta una explosión del plano principal para poder visualizar sus componentes, cabe señalar que se realizó un video con ayuda del software 3D-Students el cual representa en forma de simulación el armado y proceso del electrolizador PEM. Para el armado del electrolizador se utilizaron tornillos de acero inoxidable aislados con empaques de plástico para evitar corrosión y contacto entre los electrodos.

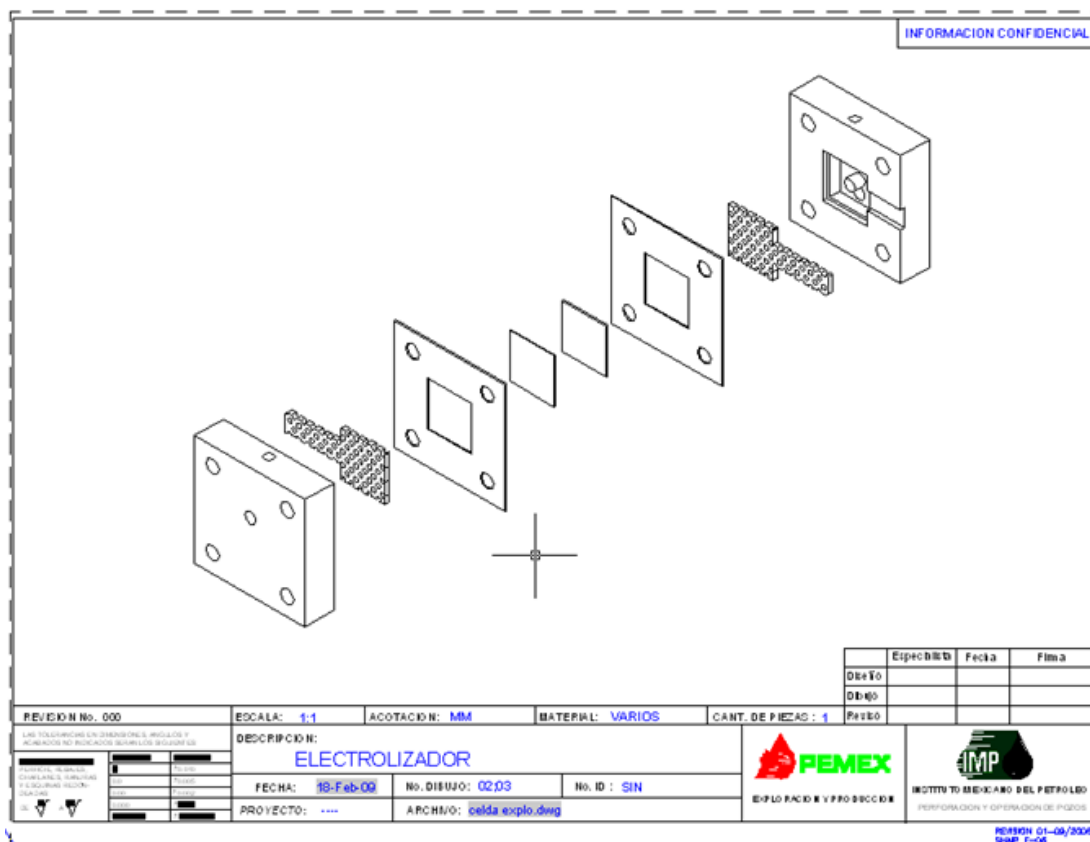


Figura 2. Explosión del electrolizador PEM. Carcaza, mallas distribuidoras de corriente, sellos de Silicon, difusores de gases.

La Figura 3 muestra una imagen del equipo diseñado, se integro a unos tanques de almacenamiento, que contienen agua de recirculación, se colocaron a una altura de 15 cm del electrolizador para facilitar el desalojo de los gases generados.

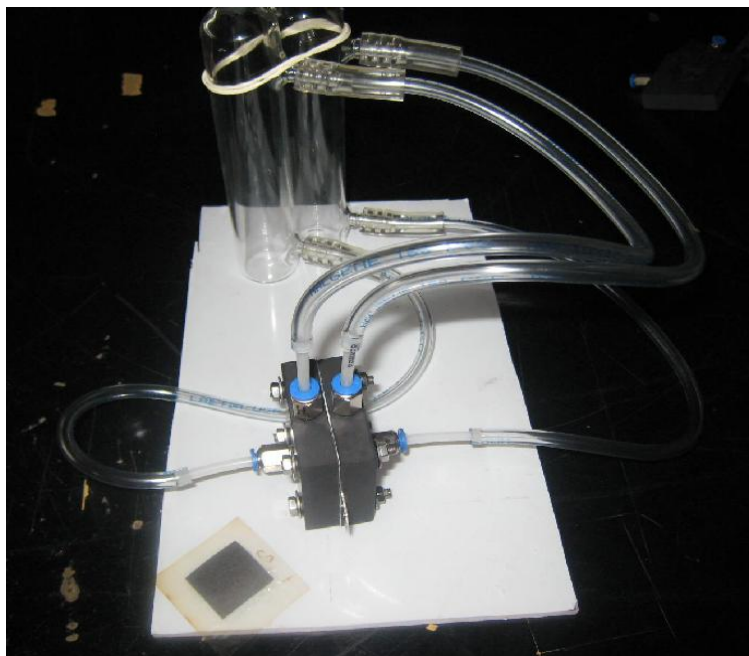


Figura 3. Imagen de Electrolizador integrado a los tanques de almacenamiento.

En la Figura 4 puede observar el desempeño del electrolizador con los diferentes MEA's preparados. El mejor desempeño lo mostro el ensamble Pt-Pt, con una densidad de corriente de 80 mA cm^{-2} a un voltaje de 3.5V.

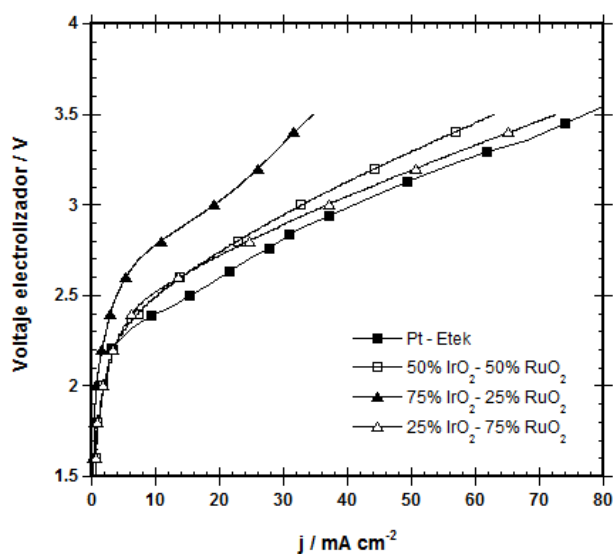


Figura 4. Desempeño del electrolizador.



El problema de utilizar este tipo de material en el ánodo es su baja durabilidad, ya que las condiciones impuestas en éste, producen una degradación acelerada de la tela de carbón utilizada como difusor de oxígeno, y un desgaste del soporte de carbón presente en el platino E-Tek, esto se comprobó al observar una ligera coloración en el agua de recirculación del ánodo y al desarmar el electrolizador un desgaste en el difusor anódico. Por lo anteriormente expuesto se probaron los catalizadores a base de óxidos, los cuales han demostrado mayor durabilidad a las condiciones existentes en el electrolizador, observando que el mejor desempeño se logra con una combinación de 25% de IrO_2 y 75% de RuO_2 .

4.- Conclusiones

En este trabajo se diseñó y evaluó el desempeño de un electrolizador de prueba. Los resultados obtenidos de las pruebas realizadas, muestran que este dispositivo tiene las condiciones adecuadas para que se puedan probar diferentes catalizadores anódicos y catódicos, así como membranas de intercambio protónico y difusores de gases.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el ICYTDF (PICS08-37), al IPN (SIP-20090433), y al Arq. Néstor Romero por el maquinado del electrolizador.

6. - Referencias

- ¹ Daniel Shapiro, Michael K. H., Leung, Dennis Y.C. Leung., *Solar Energy*, vol. 79 (2005) 544-550
- ² Frano Barbir, *Solar Energy*, vol. 78 (2005) 661-669.
- ³ V. Baglio, A. Di Blasi, T. Denaro, V. Antonucci, A.S. Arico, R. Omelas, F. Matteucci, G. Alonso, L. Morales, G. Orozco and L.G. Arriaga, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 11 (2008) 105-108.
- ⁴ Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, *Energy Conversion and Management*, (2008) 1-5.
- ⁵ M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo, *J. Power Sources* 163 (2007) 671
- ⁶ Rodríguez Castellanos Andrés, “*Diseño, construcción y estudio del desempeño de un electrolizador con membrana de intercambio protónico*”, Tesis de licenciatura, IPN-ESIQIE, (2005).
- ⁷ W. B. Cicero, Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, L.B. Aldaléa Marques, E.P. Marques, H.Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* 173 (2007) 891



DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN CARRO ELECTRICO MONOPLAZA (NAYAA) ACCIONADO POR CELDAS DE COMBUSTIBLE – PEMFC.

A. Rodríguez-Castellanos, S. Citalán-Cigarroa, J. L. Díaz-Bernabe, O. Solorza-Feria

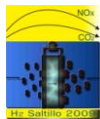
Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,

A. Postal 07360, México D.F., México.

Tel: 57473800 ext. 4473, Fax 57473389, acastella@cinvestav.mx

RESUMEN

El interés por utilizar nuevas alternativas para la producción de energía eléctrica libre de contaminantes mediante la utilización de combustibles y fuentes renovables, ha creado la necesidad de desarrollar y construir una gran variedad de sistemas y dispositivos para tal efecto. Se presenta en este trabajo experimental el diseño, construcción de un carro eléctrico monoplaça (Nayaa); accionado por celdas de combustible con membrana de conducción protónica PEM. El diseño de las celdas se realizó utilizando el software AutoCAD, la construcción de los platos colectores de corriente mediante una fresadora de control numérico CNC y los ensambles por medio de una cortadora láser. La caracterización se realizó mediante ensayos de polarización potencioestática. Las condiciones de operación con las que se caracterizó y acopló la celda fueron: alimentación del combustible (H_2) a temperatura ambiente y una presión de 0.1 atm (1.5psi), alimentación del oxidante (aire) mediante ventilación forzada y de bombas. Temperatura de operación de la celda de 20 a 70 °C. Los ensambles membrana-electrocatalizador (MEA) 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/cm², tanto en el ánodo como cátodo. Los platos colectores de corriente utilizados son de grafito de alta densidad con un espesor de 5mm. Se presenta la puesta en operación del carro eléctrico, el cual pesa 50 kg; constituido en su mayoría por aluminio.



1.- Introducción

En la actualidad 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 del mundo han reportado prototipos de desarrollo y comercialización de dispositivos basados en la tecnología de las celdas de combustible, esto ayudará a 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 contaminantes¹.

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.- Condiciones experimentales.

2.1.-Celdas de combustible.

El diseño de las dos celdas 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 y los ensambles por medio de una cortadora láser.

Las celdas de combustible, están constituidas por platos de carbón de alta densidad con un espesor de 5mm, 100mm de ancho y 100mm de largo, el diseño de campo de flujo del gas para el ánodo y cátodo es en forma de canales rectos transversales, dos láminas de latón para colectar la corriente, cuatro platos de acrílico para canalizar la entrada y salida del hidrógeno, dos platos finales de aluminio y empaques.

Entre cada plato colector de corriente existe un ensamble membrana-electrocatalizador, MEA, los cuales están formados por membrana Nafion® NRE-212, difusores de tela de carbón con carga de catalizador de Pt al 20% peso/C con cargas de 0.5 mg/cm^2 , tanto en el ánodo como cátodo. El desempeño de las celdas de combustible se determinó mediante polarización potencioestática en un módulo de pruebas.

En la figura 1 se muestran las dos celdas de combustible, a la izquierda la celda #2 de 150w con 21 ensambles (MEA) y a la derecha la celda #1 de 100w con 20 ensambles (MEA).

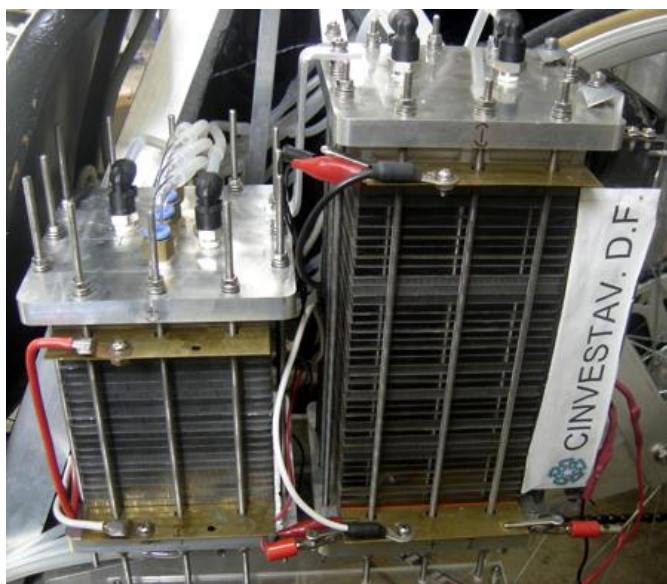


Figura 1. Celdas de combustible con membrana de intercambio protónico.

2.2.- Electrónica de potencia.

Se diseñó y construyó la electrónica de potencia de 100W para poder tener energía eléctrica regulada, la cual está constituida por un convertidor CD/CD basado en microprocesador que se acopla a la celda de combustible #1 y poder aprovechar la máxima potencia de la celda. El convertidor puede operar con un voltaje de entrada de entre 6V a 15V y producir un voltaje de salida de 13.8V con una variación de $\pm 0.5 \text{ Volts}$. Se acopló un inversor de 100W al convertidor, que opera con un voltaje de entrada de 13.8V a 8A y produce un voltaje de salida de 115V CA, 60Hz.

En la figura 2 se muestra una foto de la electrónica de potencia, convertidor CD/CD conectado al inversor CD/CA de 100W.

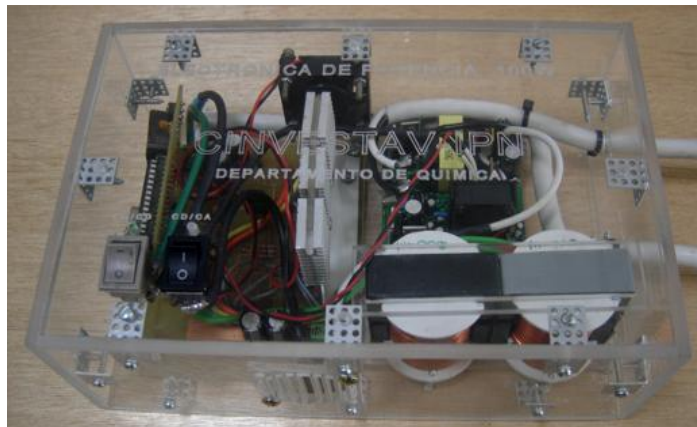


Figura 2. Electrónica de potencia 100W, convertidor CD/CD e inversor CD/CA.

2.3.- Sistemas auxiliares de recirculación del hidrógeno con humidificación.

Se diseñaron y construyeron dos sistemas auxiliares de recirculación del hidrógeno con humidificación, uno para cada celda de combustible⁶. Las bombas de recirculación opera a una presión de 0.1 atm. con un flujo de hidrógeno de 4 l/min. En la figura 3 se muestra una foto de los sistemas auxiliares de recirculación del hidrógeno, a la izquierda el sistema que alimenta a la celda #2 y a la derecha el sistema para la celda #1.

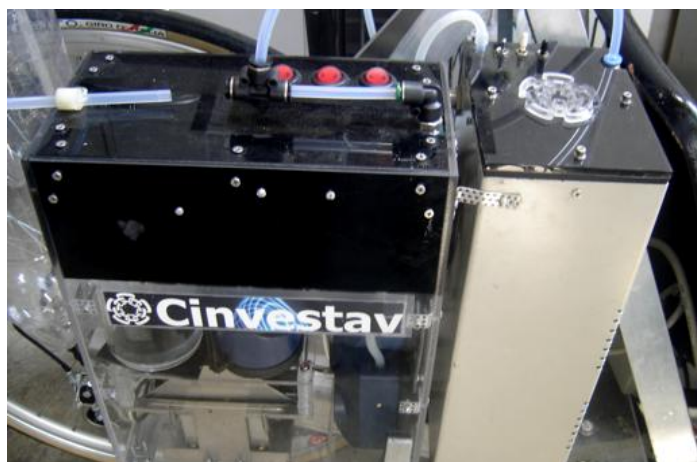


Figura 3. Sistemas auxiliares de recirculación del hidrógeno a las celdas de combustible.

2.4.- Celdas de combustible y sistemas periféricos.

En la figura 4 se muestra el diagrama con los componentes que integran el sistema autónomo: tanque con hidrógeno presurizado a 4 atm, sistemas auxiliares de recirculación del hidrógeno presurizado a 0.1 atm con humidificación, ventiladores para el enfriamiento de la celda #1 y alimentación del oxidante (oxígeno del aire), celdas de combustible, convertidores CD/CD, inversor CD/CA y el motor para la tracción del carro eléctrico. Las líneas muestran el flujo de los diferentes estados de la energía eléctrica y combustible.

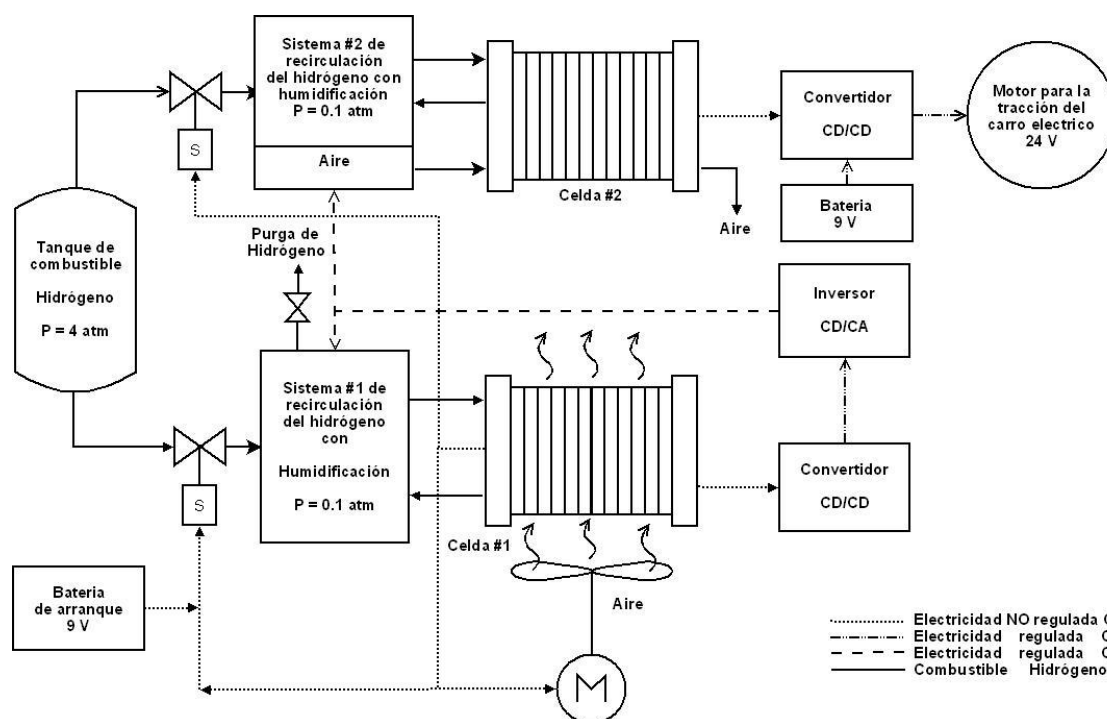


Figura 4. Diagrama del sistema autónomo basado en celdas de combustible.

2.5.- Carro eléctrico monoplaza.

El carro eléctrico monoplaza está constituido por tres ruedas, una posterior con tracción para el avance motriz y dos frontales para la dirección, se utilizaron ángulos, soleras, tees y canales de aluminio para el chasis, el cual tiene un peso total con todos los sistemas y celdas de combustible de 50 kg

El desplazamiento frontal lo proporciona un motor eléctrico con potencia máxima de 250W a 24V y 10A, acoplado mediante catarinas y cadenas a la rueda posterior, en la misma rueda también está instalado el sistema de frenado.

En la figura 5 se muestra una foto del carro eléctrico monoplaza (Nayaa); accionado por celdas de combustible con membrana de conducción protónica PEM, y todos los sistemas periféricos.



Figura 5. Carro eléctrico monoplaza (Nayaa).

3.- Resultados y discusión

3.1.-Caracterización de las celdas de combustible.

La figura 5 muestra la respuesta voltaje-corriente-potencia de la celda de combustible #1 que contiene 20 ensambles membrana electrocatalizadores con una área de 75 cm².

Las condiciones de operación con las que se caracterizó la celda #1 fueron: alimentación del hidrogeno húmedo (Grado UPC 99.9993%) con recirculación y flujo de 4.0 l/min a temperatura ambiente y una presión de 0.1bar, alimentación del aire con ventilación forzada. Temperatura de operación 40 °C.

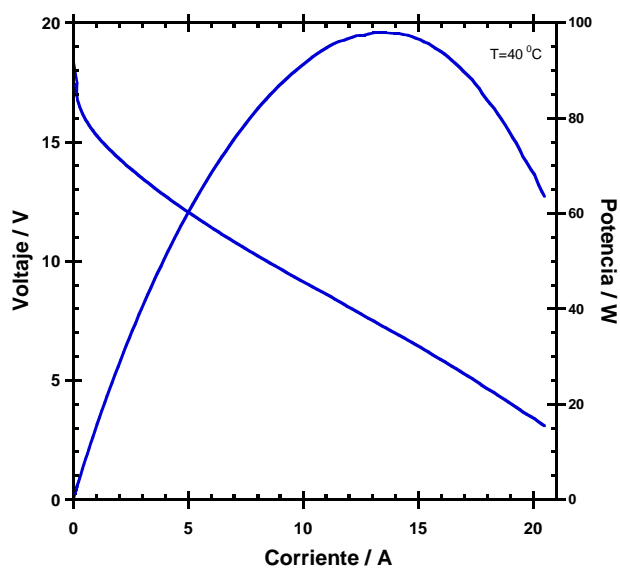


Figura 5. Desempeño de la celda de combustible #1.

Se observa un voltaje a circuito abierto de 18 V y un incremento de la corriente al disminuir el voltaje, alcanzando una potencia máxima de 98 W @ 7 V y 14 A. La figura 6 corresponde al grafico de estabilidad de la celda, se aplico un potencial de 7 V y 7.5 V por 3 horas.

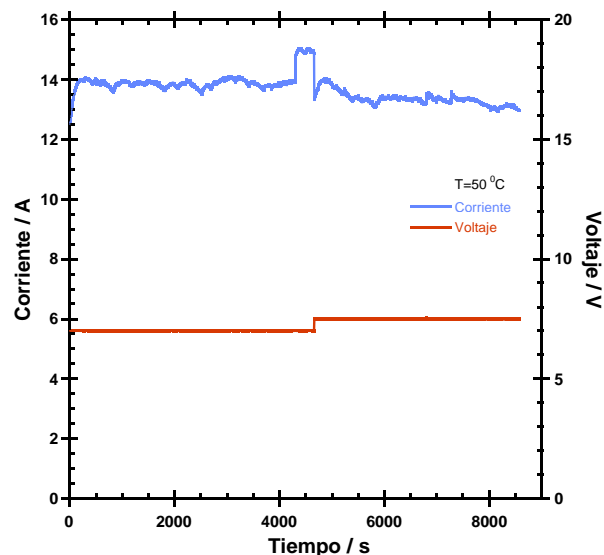


Figura 6. Gráfica de estabilidad de la celda de combustible #1.

Es importante controlar la temperatura de operación a 50 °C en la celda de combustible, se logró con la ayuda de tres ventiladores que hicieron que el aire entrara forzado en los canales transversales de enfriamiento de los platos bipolares y poder disipar parte del calor generado por producto de la reacción, a esta temperatura se puede asegurar que las membranas no se deshidraten por un sobre calentamiento.

La figura 7 muestra la respuesta voltaje-corriente-potencia de la celda de combustible #2 que contiene 21 ensambles membrana electrocatalizadores con una área de 65 cm².

Las condiciones de operación con las que se caracterizó la celda fueron: alimentación del combustible húmedo (H₂ Grado UPC 99.9993%) con recirculación y flujo de 4.0 l/min a temperatura ambiente y una presión de 0.1bar, alimentación del oxidante (aire) mediante bombas con un flujo de 17 l/min. Con una temperatura de operación 60 °C.

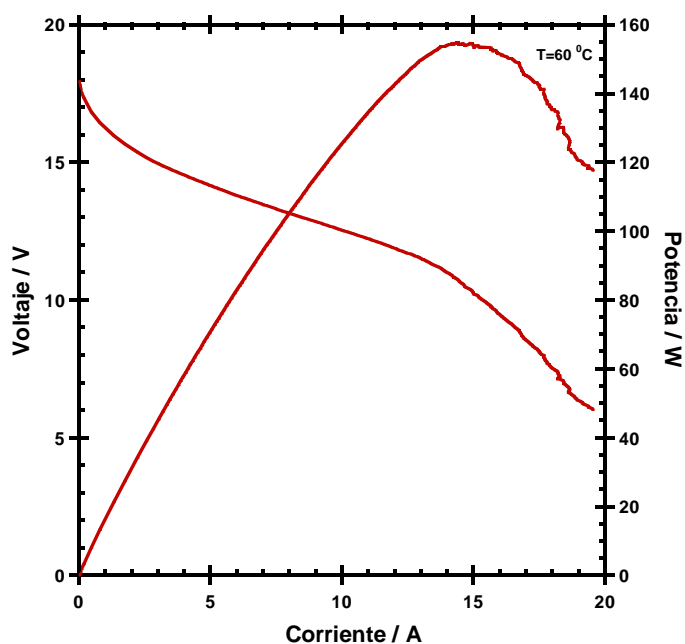


Figura 7. Desempeño de la celda de combustible #2.

Se observa un voltaje a circuito abierto de 18 V y un incremento de la corriente al disminuir el voltaje, alcanzando una potencia máxima de 150 W @ 10 V y 15 A.

La figura 8 corresponde al gráfico de estabilidad de la celda, se aplicó un potencial de 12 V por más de una hora.

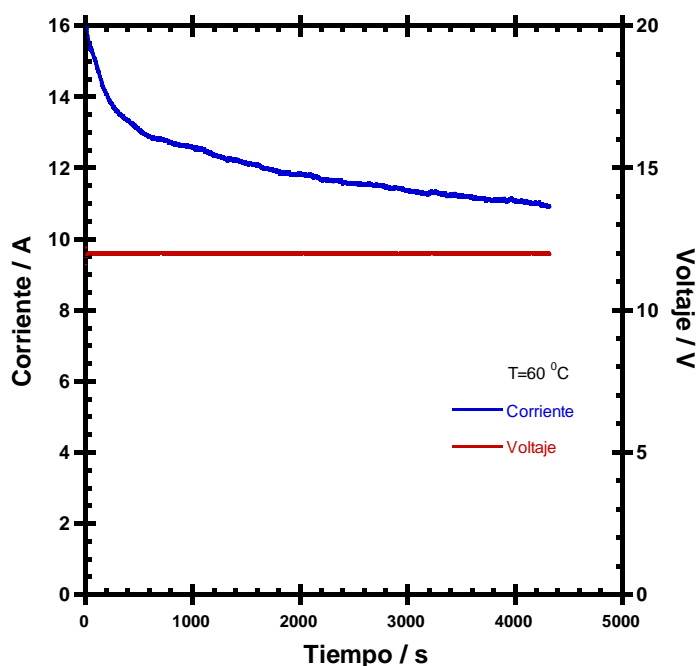


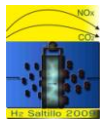
Figura 8. Grafica de estabilidad de la celda de combustible #2.

3.2.-Acoplamiento de las celdas de combustible - sistemas auxiliares - electrónica de potencia - carro eléctrico.

El hidrógeno presurizado a 4atm en los tanques es alimentado a las celdas por medio de los dos sistemas auxiliares de recirculación y humidificación del hidrógeno a 0.1atm. Tres ventiladores enfrían y alimentan el oxígeno del aire a la celda #1, son accionados por la energía eléctrica no regulada de la celda, al igual que el convertidor CD/CD que regula la energía eléctrica y alimenta al inversor CD/CA para prender los sistemas de recirculación del combustible, haciendo con esto un sistema autosuficiente para su total funcionamiento.

El consumo de hidrógeno es variable ya que en todo momento la carga que se le demanda a las celdas oscila, considerando que las dos celdas funcionen a su máxima potencia el consumo de hidrógeno total es de 6 l/min.

El carro eléctrico monoplaza alcanza una velocidad de 15 km/h y una autonomía que depende de la cantidad de hidrógeno almacenado, el carro tiene un peso total de 50 kg.



4.- Conclusiones

La celda de combustible #1 es autosuficiente para accionar los sistemas auxiliares de alimentación de los gases y la electrónica de potencia, alcanzando una potencia máxima de 98 W @ 7 V y 14 A.

La celda de combustible #2 se acopló al convertidor CD/CD para accionar el motor del carro eléctrico, logrando una potencia máxima de 150 W @ 10 V y 15 A.

Las fluctuaciones de corriente en las figuras de estabilidad de las celdas, se atribuyen a la saturación del agua producida en las cavidades del cátodo por producto de la reacción y el aire que entra no es suficiente para removerla.

Se logro construir en el laboratorio las celdas de combustible, los sistemas auxiliares de alimentación de los gases, la electrónica de potencia y poner en operación el carro eléctrico monoplaza.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el ICYTDF al proyecto OCF-OSF, y a las empresas INFRA S.A. de C.V., CRYOINFRA S.A. de C.V. por el hidrógeno y apoyo proporcionado para la realización de este proyecto.

6.- Referencia

¹ Barriers, and R&D Needs, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Cost*, The National Academies Press, Washington DC, 2004.

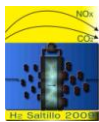
² A. Rodríguez, E. López, O. Solorza, *J. Mex. Chem. Soc.* 2007, 50(4), 97.

³ F. Urbani, G. Squadrito, O. Barbera, G. Giaccoppo, E. Passalacqua, *J. Power Sources* 169 (2007) 334.

⁴ Xianguo Li, Imran Sabir, *I. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 359.

⁵ F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Ed. Elsevier Academic Press, USA, (2005) 147.

⁶ F. Barbir, H. Görgün, *J. Applied Electrochemistry*, (2007) 360.



CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA FOTOCELDA-ELECTROLIZADOR-CELDA DE COMBUSTIBLE, UTILIZADO PARA ENERGIZAR UN TELEFONO CELULAR

Eduardo Fuentes Quezada, A. Rodríguez-Castellanos, O. Solorza Feria

CINVESTAV-IPN. Depto. de Química. Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360

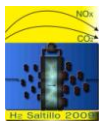
Tel. 5061-3800, Ext. 4073, edfq_1986@hotmail.com

RESUMEN

Con el crecimiento de la población mundial, (cercana a 6.3 miles de millones de habitantes en el mundo), se incrementa considerablemente la demanda de energía para cubrir las necesidades energéticas propias y del desarrollo de un país. El petróleo y el carbón son los combustibles más empleados en la actualidad para la generación de energía. Sin embargo, su extracción y transporte además de su combustión traen como consecuencia la producción de residuos contaminantes, como el bióxido de carbono que es liberado a la atmosfera, además de contribuir en gran parte al calentamiento global del planeta. Una alternativa para la generación de energía eléctrica es la utilización de celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) las cuales promoverán la utilización de combustibles alternos como el hidrógeno.

En este trabajo se presenta la puesta en operación de un sistema constituido por una celda fotovoltaica un electrolizador y una PEMFC. La celda fotovoltaica trasforma la energía solar en eléctrica con la que se electroliza el agua proporcionando hidrógeno (combustible) y oxígeno (comburente). Se diseño y construyo un electrolizador el cual fue caracterizado mediante ensayos de polarización. Los gases obtenidos del electrolizador son alimentados a una celda de combustible diseñada y construida en el laboratorio. Para darle aplicación a este trabajo la energía producida en la celda de combustible es alimentada a un dispositivo de baja potencia como lo es la carga eléctrica de un teléfono móvil.

La integración de dispositivos electroquímicos revolucionarán por completo las fuentes de energía que hoy en día están basadas en los derivados del petróleo. Estos sistemas integrados son eficientes para la producción de energía eléctrica sin emisiones de gases contaminantes.



1.- Introducción

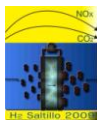
Cualquier actividad humana necesita de energía para ser realizada. En la actualidad se conocen dos tipos de fuentes de energía: las provenientes de fuentes no renovables, específicamente de los combustibles fósiles como el petróleo y el gas natural y las que se obtienen de fuentes de energía renovables como son del sol, del viento o de la fuerza del agua de alguna presa para la generación de energía eléctrica.

La fuente de energía mas utilizada en nuestro planeta indudablemente es el petróleo ya que es la principal fuente de insumo para la generación de energía eléctrica, además que permite producir combustibles para varios sectores como son los industriales y de transporte. Sin embargo, tras un uso indiscriminado, sin alternativas para la generación de energía a base de otro insumo y las crisis petroleras de las últimas décadas, este combustible ha llegado a ser un suministro no seguro, polémico y con riesgo de agotarse en un futuro que no se ve muy lejano.¹

Actualmente se plantea la búsqueda de una fuente de energía sostenible. Este término, de gran actualidad, se aplica a aquellas fuentes de energía que cumplan básicamente dos condiciones. Por un lado, no deben consumir recursos que sean “no renovables”, por otra parte deben tener un mínimo o nulo impacto en el medio ambiente. En particular, como consecuencia de la utilización de estas fuentes no deben emitirse gases que contribuyan a aumentar el efecto invernadero ni ningún otro tipo de emisión contaminante.

Una de las soluciones que se plantea es usar un panel fotovoltaico que transforme la energía solar a energía eléctrica para electrolizar el agua y almacenar en forma gaseosa el hidrógeno producido para su posterior uso como combustible en una PEMFC. Una celda de combustible promueve la utilización de combustibles alternos como el hidrógeno, además de contribuir a la disminución de emisiones contaminantes y a la producción eficiente de energía eléctrica. El hidrógeno es el elemento más abundante de la Tierra, si bien menos de 1% aparece en forma gaseosa como H_2 . La mayor parte de los átomos de hidrógeno se encuentran en las moléculas de agua o en los hidrocarburos líquidos o gaseosos, lo que requiere el uso de diversas técnicas de extracción. La energía del hidrógeno es de 142 KJ/kg frente a los 47 KJ/kg de los hidrocarburos líquidos, lo que lo convierte en un combustible de altas prestaciones.²

Este trabajo consiste en diseñar y construir un electrolizador y una celda de combustible. Un panel fotovoltaico accionado por la energía solar, alimenta electricidad de corriente directa (CD) al electrolizador para generar hidrógeno y oxígeno que serán alimentados a la celda de combustible, generando energía eléctrica para recargar la batería de un celular. Considerando que la mayor parte de los habitantes en el planeta posee por lo menos uno de estos teléfonos móviles la cantidad de energía eléctrica producida con este dispositivo de recarga, disminuirá a nivel mundial el uso de otras fuentes de energía.



Además de contribuir con una alternativa más que utilice como combustible el hidrógeno para la generación de energía eléctrica.

2.- Condiciones experimentales

2.1.- Paneles fotovoltaicos

Se eligieron cinco paneles fotovoltaicos para determinar, en base a sus respuestas voltaje-corriente, cual de ellos puede ser el más apropiado y útil para la transformación de energía luminosa a eléctrica ya que esta será la alimentación de corriente directa del electrolizador.

De estos cinco paneles, dos de ellos fueron hechos de silicio policristalino, diseñados y construidos en los laboratorios de Electrónica del Estado Sólido, del CINVESTAV-IPN y los restantes están construidos comercialmente de silicio amorfo.

2.2.- Electrolizador

Se construyó una mono-celda de electrolizador con la coraza de grafito comercial de la marca POCO con empaques de silicón y ensambles membrana-electrocatalizadores. En base a su respuesta electroquímica nos permitirá determinar de cuantos ensambles estará constituido nuestro electrolizador para el acoplamiento. El ensamble que se utilizó está constituido de una membrana comercial Nafión 115, con depósito de platino al 10 % soportado en carbón Vulcan por el lado del cátodo, mientras que por el lado de ánodo una mezcla de óxido de rutenio y cobalto, el RuCoOx fue preparado por tratamiento térmico de RuCl_3 y CoCl_2 . Las cargas de los catalizadores anódicos se determinaron por el Método Simplex.

Las cargas corresponden a 2.8 mg/cm^2 de RuCoOx sin carbón y 1.2 mg/cm^2 de Pt/C al 10% peso. Se preparó una tinta mezclando los catalizadores con alcohol etílico y monómero de Nafión. Esta tinta catalítica fue depositada en un área de 4 cm^2 de superficie de Nafión 115, utilizando un método de aspersión mediante un dispositivo semiautomático. Una vez depositados los catalizadores en ambos lados de la membrana con ayuda de una prensa con placas acopladas a un termostato se planchó en caliente a 120°C y una presión de 4 kg/cm^2 durante 2 min.

Los ensayos de Polarización Galvanostática se realizó mediante un Potensiostato Galvanostato EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH MODELO 363.

En la figura 1 se muestra el diseño de la mono-celda del electrolizador con el que se realizaron los ensayos.³

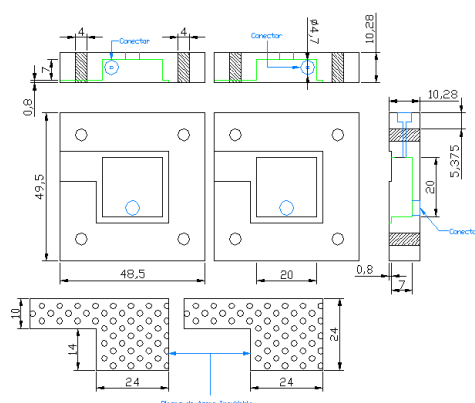


Figura 1.- Diseño de la coraza y colectores de corriente del electrolizador PEM.

2.3.- Celda de Combustible

La celda de combustible permitirá transformar la energía química del hidrógeno combustible en energía eléctrica.⁴ Se llevo a cabo la caracterización de un ensamble membrana – electrocatalizadores. Se utilizaron para ambos lados de la membrana Nafion NRE-212 difusores de tela de carbón con catalizador Pt/C al 20% peso y una carga de 0.5 mg/cm², tanto para el ánodo como para el cátodo. El ensamble se caracterizó en una mono-celda de combustible comercial (ElectroChem FC05-01SP-REF), con el objetivo de poder determinar el potencial, la corriente y potencia máxima que proporciona bajo ciertas condiciones de operación y de esta forma poder diseñar la celda de combustible para el sistema final Fotocelda – Electrolizador - Celda de combustible.

La caracterización se llevo a cabo en un módulo de prueba Fuel Cell Test System 890B de ElectroChem con flujos de oxígeno e hidrógeno⁵. Los parámetros controlables fueron: temperatura de la celda, presión de los gases, temperatura de gases, temperatura de humidificación y flujo de gases. En la tabla I se exponen las condiciones a la que los gases de alimentación fueron sometidos.

Tabla I.- Condiciones experimentales de operación del ensamble de prueba.

Experimento	Presión H ₂ / PSI	Presión O ₂ / PSI	Presión Aire / PSI	Tiempo de operación
1	0	0	-	3 min.
2	10	10	-	3 min.
3	20	20	-	3 min.
4	30	30	-	3 min.
5	40	40	-	3 min.

6	0	-	0	3min.
---	---	---	---	-------

3.- Resultados y discusión

3.1.- Caracterización del panel fotovoltaico

Las respuestas fotocorriente-voltaje del módulo fueron obtenidas colocando en forma perpendicular a los rayos del sol cada uno de los paneles, con la finalidad de que incidieran directamente en ellos, después se conectaron a un voltímetro y al módulo de resistencias en paralelo. Las respuestas obtenidas se muestran en las Figuras 2, 3, 4, 5, 6.

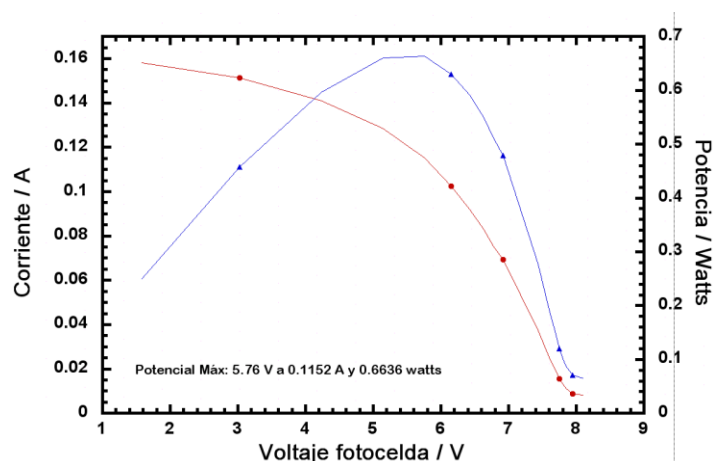


Figura 2.- Grafica de caracterización del panel I

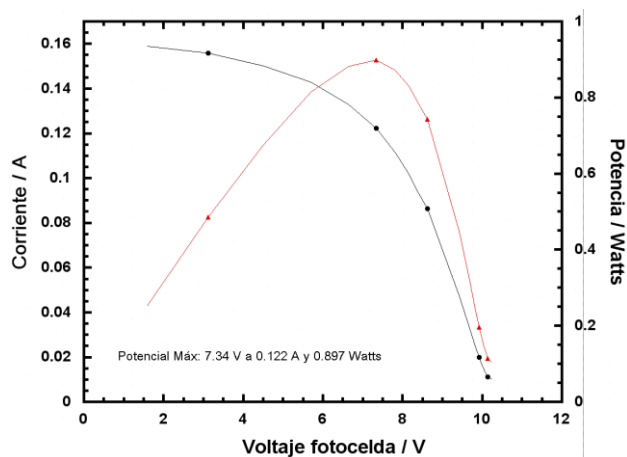


Figura 3.- Grafica de caracterización del panel II

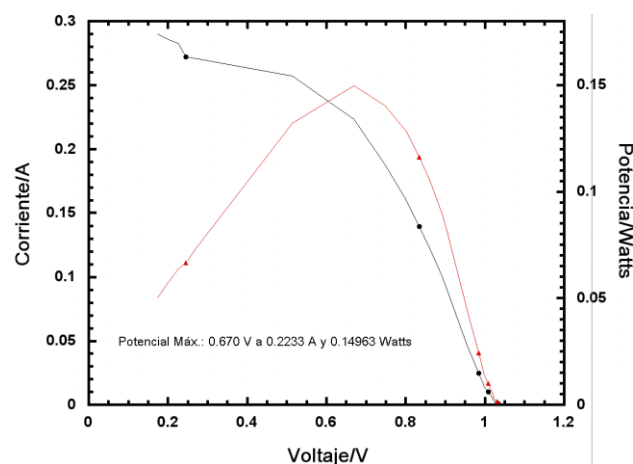


Figura 4.- Grafica de caracterización del panel III

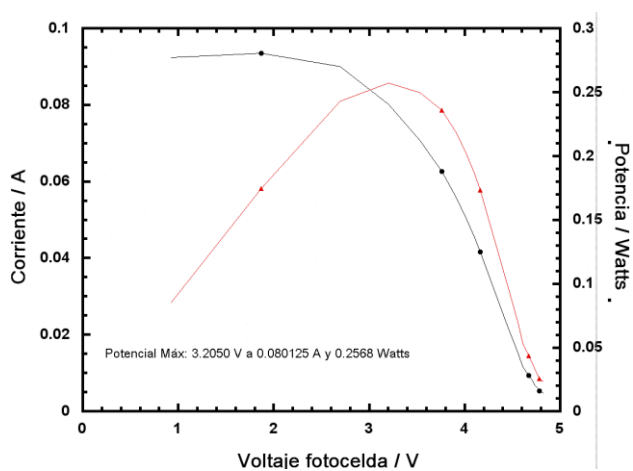


Figura 5.- Grafica de caracterización del panel IV

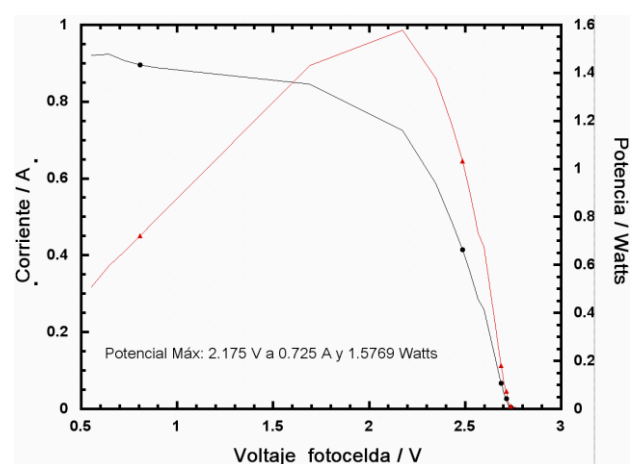


Figura 6.- Grafica de caracterización del panel V

3.2.- Caracterización del Electrolizador

En la figura 7 se presenta el desempeño a 35 °C del ensamble membrana-catalizadores que se elaboró. Con ayuda de la grafica se determinará el número de ensambles que se usarán en el electrolizador además elegir cual de los cinco paneles se utilizará. La eficiencia en corriente del electrolizador fue del 99% y energética de 74% al aplicar una densidad de corriente de 250 mA/cm². La evolución del hidrógeno se lleva a cabo en el cátodo y la de oxígeno en el ánodo.

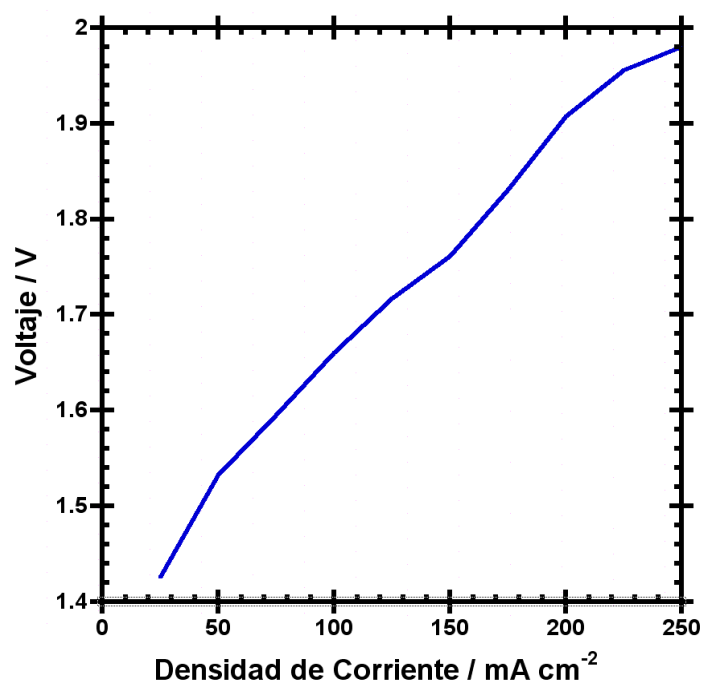


Figura 7.- Desempeño del electrolizador

3.1.- Caracterización de la celda de combustible

En la figura 8 se muestra la curva de desempeño de la celda de combustible a las mismas condiciones de operación empleadas con el electrolizador.

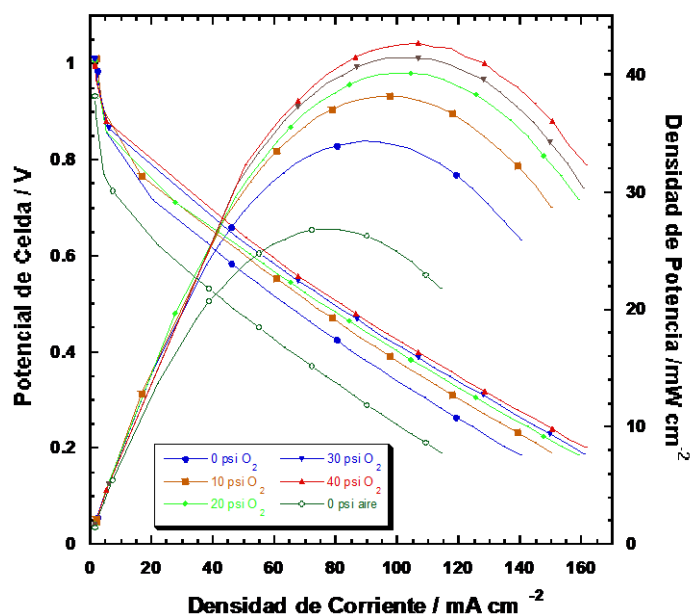


Figura. 8. Desempeño de la celda de combustible H_2/O_2 a diferentes presiones y flujos.

De la figura 8 se obtuvo los valores máximos de potencia, densidad de corriente y densidad de potencia para cada una de las condiciones expuestas en la tabla 1.

Obsérvese que a mayor presión aumenta la potencia de la celda de combustible pero además si se emplea como comburente oxígeno puro.

Tabla II. Desempeños máximos logrados por la celda de combustible a diferentes condiciones.

Condición	Comburente	Presión (PSI)	Potencial (V)	Densidad de Corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)
1	Oxígeno	0	0,38446	89,263	34,318
2	Oxígeno	10	0,39148	97,466	38,156
3	Oxígeno	20	0,40445	99,286	40,156
4	Oxígeno	30	0,40857	101,41	41,434
5	Oxígeno	40	0,4593	91,493	42,023
6	Aire	0	0,35081	76,471	26,827

3.4.-Diseño de la celda de combustible a escalar.

Para cada celular la alimentación varía, por lo que se buscara la potencia y el amperaje de un cargador universal. En la tabla III se muestra las alimentaciones de carga estándar para tres compañías de celulares.

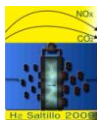


Tabla III. - Alimentaciones estándar para la carga de diferentes compañías celulares.

	Output (VDC)	I (mA)
Sony Ericsson	4.9	450
Motorola	5.0	550
Nokia	5.7	1000

En base a las tablas III y IV se realizó el diseño de la celda de combustible, tomando como datos los valores de la condición 1 y la alimentación requerida para un celular Nokia. El potencial desempeñado por la mono-celda de combustible empleando hidrógeno y oxígeno a una presión de 0 PSI es de 0.38446 volts, si la demanda del teléfono celular para su recarga es de 5.7 volts, tenemos:

$$\frac{5.7\text{volts}}{0.38446\text{volts}} = 14.83 \approx 15 \text{ensambles}$$

Para determinar el área de depósito: $\frac{1000\text{mA}}{89.263 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}} = 11.2\text{cm}^2$

Longitud: $\sqrt{11.2\text{cm}^2} = 3.35\text{cm}$

Cabe mencionar que hay varios factores a considerar para el diseño de la celda, como son la configuración del plato, las dimensiones de los canales y el área del caudal de alimentación del hidrógeno y oxígeno.

Por medidas estándares de los platos de grafito comprimido, se decidió tomar un área activa de 10.38 cm^2 modificándose las dimensiones para el área de depósito de $3.22 \times 3.22 \text{ cm}$. Para el arreglo de los canales se consideró con un arreglo simple, ya que no se utilizarán bombas para la alimentación.

Respecto a las dimensiones de los canales, fueron basadas en medidas estándar de la herramienta que se tienen para facilitar su manufactura, por tanto, los canales de $1/16$ (1.585mm) de espesor. Si se realiza el diseño para 12 canales, tenemos:

$$12 \bullet 1.585mm = 19.02mm$$

$$32.22mm - 19.02mm = 13.2mm$$

$$\frac{13.2mm}{(12-1)paredes} = 1.2mm$$

El espesor de cada pared será de 1.2 mm con una altura de 1 mm. Para las dimensiones del caudal, las dimensiones que se consideraron son de 32.22mm x 2 mm.

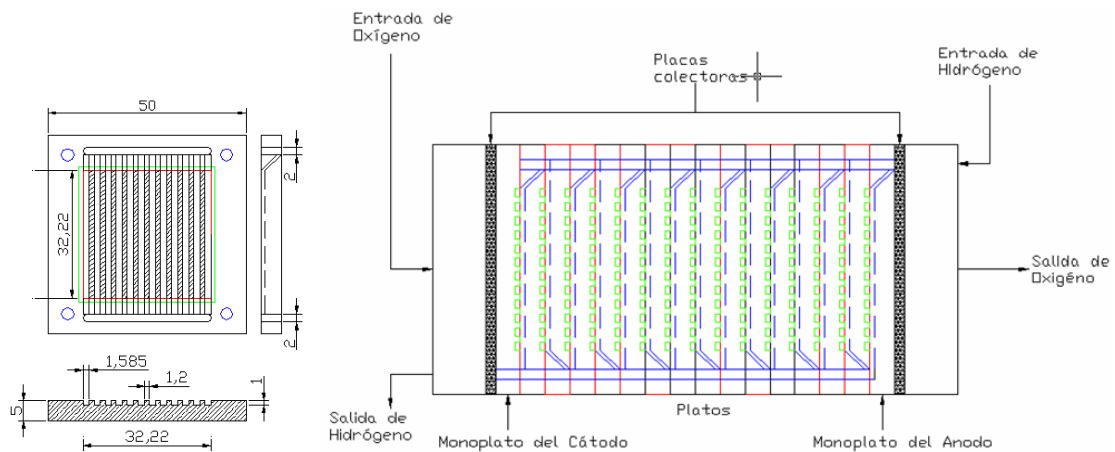


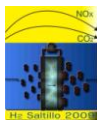
Figura 9. Diseños de los platos colectores (i) y arreglo de la celda con trayectoria de flujo (d).

4.- Conclusiones

En base a la caracterización de los paneles fotovoltaicos y de la caracterización de la mono-celda del electrolizador se concluye lo siguiente:

El potencial para un ensamble del electrolizador oscila entre 1.48 a 1.98 V en un rango de corriente de 100 a 1000 mA y una eficiencia energética de 74 %.

Al utilizar el panel fotovoltaico I es necesario construir un electrolizador con tres ensambles conectados en serie acoplándose aproximadamente a 6 V y 0.1 A. Si se utiliza el panel II será necesario conectar cuatro ensambles en serie acoplándonos a un potencial aproximado de 8 V y 0.12 A. El panel III no puede ser acoplado al electrolizador ya que tiene un potencial menor al potencial termo-neutral (1.48 V) necesario para electrolizar el agua. El panel IV no puede emplearse ya que la corriente es demasiado pequeña consiguiéndose un mínimo de producción de hidrógeno casi despreciable. El panel V puede ser utilizado para un solo ensamble acoplándose a un poco más de 2 V. De los tres paneles fotovoltaicos posibles a utilizar el panel V proporciona una mayor corriente produciendo más hidrógeno y oxígeno.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

En conclusión se utilizará el panel fotovoltaico V, el electrolizador será de un solo ensamble con un área de depósito de 4 cm^2 , la celda de combustible será constituida de 15 ensambles con un área activa de 10.38 cm^2 , es decir, una zona de depósito de $3.22 \times 3.22 \text{ cm}$ de cada lado. Logrando un acoplamiento de panel fotovoltaico, electrolizador, celda de combustible a un teléfono celular.

5.- Agradecimientos

Agradecemos al ICYTDF (Ref-OSF) por el financiamiento en la realización de este proyecto.

6.- Referencias

-
- ¹ David Sánchez, Tecnología y sociedad, Santillana S.A (1996).
 - ² <http://www.cidetec.es/media/archivos/Boletin%20CIDETEC%205.pdf>
 - ³ A. Rodríguez-Castellanos, Tesis de licenciatura (T-001-05), ESIQIE-IPN, Enero 2005.
 - ⁴ K. Suárez-Alcantara, A. Rodriguez-Castellanos, R. Dante and O. Solorza-Feria, J. Power Sources, 157 (2006) 114.
 - ⁵ K. Suárez-Alcántara, Tesis Doctoral, CINVESTAV, Marzo 2008.



ESTIMACIÓN DEL HIDRÓGENO PRODUCIDO POR UN ELECTROLIZADOR PEM A PARTIR DE LA RADIACIÓN SOLAR EN ZACATECAS.

S. M. Durón-Torres¹, L.E. Villagrana-Múñoz¹, V.M. García-Saldivar¹, L.G. Arriaga-Hurtado².

¹Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Edif. 6, Km. 6 Carretera Zacatecas-Guadalajara, Ejido la Escondida, 98160, Zacatecas.

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C.P. 76703.

Tel: (492) 9256690 ext. 6202, E-mail: durosm@prodigy.net.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta el cálculo de la cantidad de hidrógeno que se obtendría, empleando un electrolizador de membrana de intercambio de protones tipo, tomando como base las medidas realizadas en la Estación Solarimétrica del Campus Siglo XXI en la Universidad Autónoma de Zacatecas. El análisis de la radiación solar se realizó en el periodo de Noviembre de 2007 a Abril de 2008 correspondiendo a la época de menor radiación solar. La cantidad de irradiación promedio medida fue de 6.6 kW-h/ m^2 . La evaluación del Sistema solar-hidrógeno se realizó mediante regresiones lineales del comportamiento del Flujo de Hidrógeno en LN/min contra la Irradiancia Solar en W/m^2 para un electrolizador tipo PEM. Los resultados obtenidos indican que se tiene una máxima producción de hidrógeno para el mes de abril con un valor de producción de hidrógeno de 9 LN /min , a una intensidad de radiación cercana a 900 W/m^2 y un mínimo de 6 LN/min para una radiación cercana a 600 W/m^2 en el mes de diciembre. Con base a estos resultados, podemos prever una cantidad de hidrógeno entre 6 y 9 LN/min generados en el estado de Zacatecas, como valores mínimos a generar durante todo el año, ya que los meses evaluados son los de menor radiación solar. Las mediciones realizadas en la Estación Siglo XXI demuestran que el potencial medido de radiación solar es superior a la media nacional y mundial, lo que hace de Zacatecas un estado estratégico para la utilización de esta energía renovable. Las cantidades calculadas de hidrógeno producido indicarían que es factible el establecimiento en esta región de sistemas solar-hidrógeno para la obtención de este vector energético empleando electrolizadores tipo PEM.

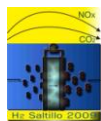


1.- Introducción

En la actualidad, los requerimientos energéticos globales siguen dependiendo casi en su totalidad de los combustibles fósiles. El empleo desmedido de estos combustibles ha generado muchos de los problemas actuales de contaminación ambiental y contribuido de manera principal al controvertido cambio climático. Con la finalidad de disminuir el consumo de combustibles fósiles y su nocivo impacto ambiental, ha sido sugerido el empleo del hidrógeno como vector energético, que además de su alto contenido energético por unidad de masa, presenta una alta eficiencia de conversión energética, gran reciclabilidad y compatibilidad con las fuentes alternas de energía. Desde la década de 1980, el concepto de Energía del Hidrógeno ha sido manejado como una alternativa plausible hacia la generación limpia de energía, al ser este gas un combustible que no genera CO_2 ni otros subproductos tóxicos que contribuyen al efecto invernadero y a la polución. El concepto de uso del hidrógeno como una alternativa energética ambientalmente amigable, se complementa con su producción a partir de fuentes de energía renovables como la solar, eólica, hidráulica y biomasa.¹⁻³ De las diferentes formas de producción de hidrógeno, la electrólisis parece ser la que mayores ventajas presenta al ser acoplable a sistemas de paneles solares o aerogeneradores para la obtención de la electricidad necesaria para la escisión de la molécula de agua, además de estar relacionada a una forma distribuida de producción del gas que evitaría en principio algunos de sus problemas de transporte.⁴⁻⁷ El agua puede posteriormente ser regenerada empleando el hidrógeno en celdas de combustible, completado así el ciclo del hidrógeno-agua. El costo estimado de obtención del H_2 a partir de energía solar sigue siendo alto para ser competitivo con los combustibles fósiles actualmente empleados, pero se considera que en un futuro próximo con el desarrollo continuo de la tecnología y un incremento en el uso de las fuentes alternas, los costos de producción pueden ser abatidos hasta ser equivalentes a los de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos.⁸

Un sistema Solar-Hidrógeno (SH) usualmente consiste en suministrar energía eléctrica a un electrolizador generador de hidrógeno por un arreglo de paneles solares (Sistema Fotovoltaico SFV). El acoplamiento de este tipo de sistemas debe cumplir con las siguientes condiciones:

- Debe suministrar un voltaje mínimo, para llevar a cabo la disociación del agua (generación de hidrógeno y oxígeno), teóricamente 1.23 V vs ENH.
- Debe contener un mínimo de sistemas auxiliares, tal que la eficiencia global no se vea afectada (minimizar el acondicionamiento de potencia y otros dispositivos).
- Cada subsistema debe trabajar en sus puntos de máxima potencia (electrolizador y sistema fotovoltaico), con el fin de alcanzar la máxima eficiencia⁶.



Comúnmente los sistemas SH usan baterías y convertidores electrónicos de potencia CD-CD (sistemas auxiliares), para modular y ajustar el voltaje suministrado al electrolizador⁹⁻¹⁶.

México al ser un país que presenta altos índices de radiación solar, representa un espacio adecuado para el desarrollo de sistemas SH. El estado de Zacatecas en particular, está situado en una franja de máximos de energía solar y como una medida de impulsar el empleo de las energías alternativas, se han estado realizando en los últimos años, una serie de mediciones locales de irradiancia con el fin de tener medidas solares puntuales para implementar sistemas específicos de aprovechamiento de la energía solar. En este trabajo, se presenta la evaluación del volumen teórico de hidrógeno que puede ser obtenido, tomando como base un sistema SH previamente caracterizado en el IIE y las mediciones de irradiancia realizadas en la Estación Solarimétrica del Campus Siglo XXI de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Se concluye que con la irradiancia medida podrían ser obtenidas cantidades importantes del vector energético al emplear un sistema SH similar al usado para el cálculo.

2.- Condiciones experimentales

Las mediciones solares fueron realizadas en la estación solarimétrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas está ubicada en el Campus Siglo XXI, en el km 6 de la carretera Zacatecas – Guadalajara, en Zacatecas, Zacatecas. En dicha estación, se mide y registra la radiación solar global y directa, la temperatura y la precipitación pluvial.

La estación solarimétrica cuenta con dos piranómetros CMP 22 (Kipp & Zonen) con sensor de temperatura. La ubicación de los piranómetros es: 22°46'350" Latitud Norte para ambos, y 102°38'615" Longitud Oeste para el piranómetro que mide la radiación global, y 102°38'619" Longitud Oeste para el piranómetro con aro de sombreado M 121 (Kipp & Zonen) para medir la radiación difusa, según se muestra en las figuras 1a y 1b. Ambos piranómetros están ubicados a una altura sobre el nivel del mar de 2,325 m, libre de obstáculos que impidan la incidencia de radiación solar. Adicionalmente la estación cuenta con un pluviómetro TE525 de Campbell Scientific. El sistema de adquisición (lectura y almacenamiento) de datos se realizó mediante un "DataLogger" CR1000 de Campbell Scientific, mismo que fue alimentado por un sistema fotovoltaico autónomo, a través de una fuente de alimentación y un regulador de corriente. Los datos fueron almacenados en un módulo de memoria flash CFM100 de Campbell Scientific.

El sistema de adquisición de datos hace mediciones cada 10 s, promediando y registrando los valores de las variables medidas cada minuto. Se cuenta con una base de datos e información a partir del 18 de octubre de 2007. En este trabajo fueron empleadas las mediciones de energía solar realizadas a lo largo de un semestre,



Figura 1. a). Piránometro para radiación Global, b). Piranómetro con aro de sombreado para radiación difusa.

de noviembre de 2007 a abril de 2008, considerados los meses de menor irradiancia.

El sistema SH empleado para la estimación de la cantidad de hidrógeno, es un sistema fotovoltaico (SFV) que se encuentra ubicado físicamente en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), localizado en Cuernavaca, Morelos, que consta de 30 módulos fotovoltaicos marca Siemens SP75 y 6 módulos fotovoltaicos marca Shell SP75 de silicio monocristalino, tiene una inclinación de 18.8° de acuerdo con la latitud del lugar, orientados hacia el sur para optimizar la captación de energía, ambas marcas manejan las mismas dimensiones en sus módulos y mismas características. El SFV tiene una capacidad de 2.7 kWp STC (a condiciones estándar de prueba) con un rango de variación de $\pm 10\%$ especificado por el fabricante. Sin embargo opera alrededor de 1.2 a 1.3 kW, debido a las bajas eficiencias de este tipo de sistemas y a las condiciones de presión y temperatura de la región.

Las dimensiones de cada modulo fotovoltaico son: ancho: 0.5 m y largo: 1.2 m. Proporcionando un área efectiva de 0.6 m^2 . Con esto el SFV de 36 módulos fotovoltaicos tiene un área efectiva total de 21.6 m^2 . Si se considera una radiación solar promedio de 686.5 W/m^2 medida de acuerdo a los datos obtenidos, se cuenta con eficiencias de los módulos fotovoltaicos de aproximadamente: 7.72 %.

El generador de hidrógeno Hogen ® 40, es un equipo comercial fabricado por Proton Energy Systems. Genera hidrógeno seco de 99.999% de pureza desechando el oxígeno húmedo a la atmósfera, pudiendo generar hasta $1 \text{ N m}^3/\text{hr}$. La parte encargada de llevar a cabo esta generación de hidrógeno es el stack de celdas electrolíticas de tecnología tipo ESP (Electrolito Sólido Polimérico). Este sistema trabaja automáticamente mediante sensores de presión, flujo, y temperatura, así como suministro de agua (entrada y recirculación),

fuentes de energía eléctrica y un controlador. El voltaje nominal del electrolizador es de 50 V distribuido en 25 celdas electrolíticas conectadas en serie, y sólo una en paralelo para mantener a cada celda con la misma corriente. A las condiciones reales de operación, el sistema SH trabaja con aproximadamente 42.7 volts repartido en las 25 celdas electrolíticas, con este voltaje es suficiente para que opere el sistema. La presión a la que puede trabajar el electrolizador a la salida del lado del hidrógeno es de hasta 200 psi (13.78 bar), en el sistema solar - hidrógeno se le suministra agua a una presión de 40 psi (2.75 bar) por la bomba, además que opera a presión atmosférica a la salida de los gases.

3.- Resultados y discusión

La caracterización del sistema SH empleado para la estimación aquí presentada, ya ha sido previamente publicada ¹⁷. De manera breve sus características principales se muestran en la Tabla 1 y un diagrama típico de la relación de irradiancia respecto a la cantidad de hidrógeno generado en el sistema se muestra en la Figura2. A partir de varias mediciones y realizando un análisis estadístico ponderado se obtuvo por regresión lineal la siguiente ecuación que representa la cantidad de hidrógeno obtenida respecto a la irradiancia:

$$Q_H = bG + a \quad (1)$$

donde Q_H es el flujo de hidrógeno en NL min^{-1} y G la irradiancia en W m^{-2} . Siendo los valores de los parámetros de regresión: $b = 0.01384 \pm 0.00039$ y $a = 0.13 \pm 0.28$.

Tabla I. Valores experimentales promedio por día del sistema Solar-Hidrógeno

	Unidades	Promedio
Irradiancia (G)	W/m^2	688.33
Potencia (P)	W	1316.18
Corriente (I)	A	30.64
Votaje (V)	V	42.82
Temperatura del electrolizador (Ts)	°C	43.08
Temperatura Ambiente (Ta)	°C	32.51
Temperatura del panel (Tp)	°C	51.17
Flujo de hidrógeno (Q_H)	LN/min	9.10
Producción de hidrógeno por día	LN	3691.27
Consumo de Agua	L	2.21

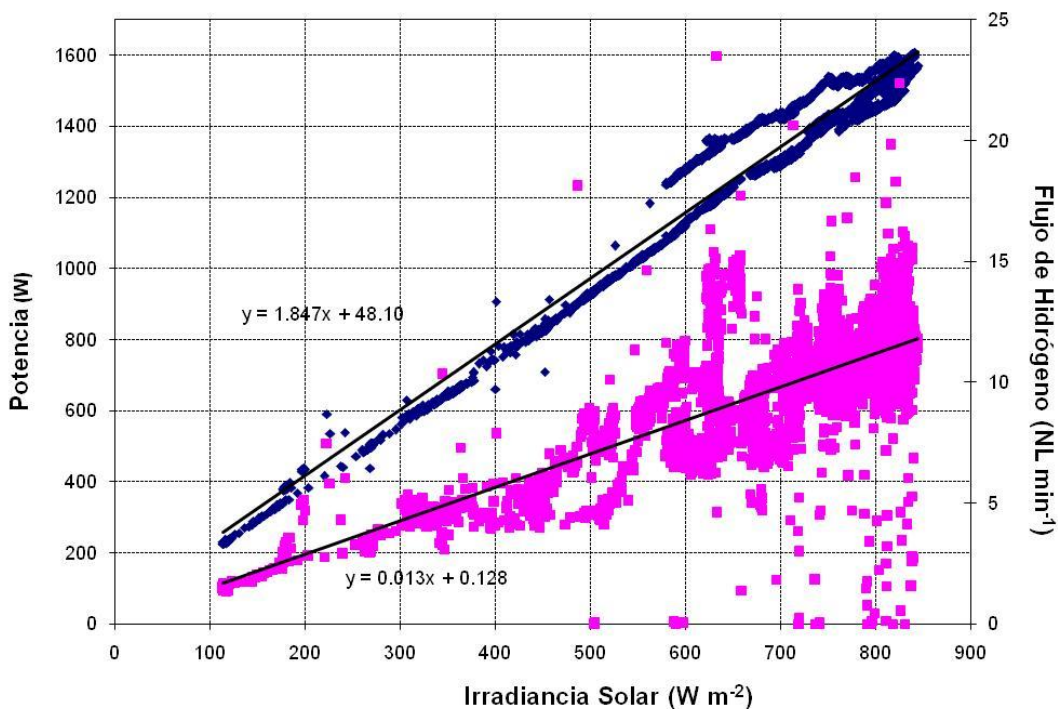


Figura 2. Potencia y flujo de hidrógeno obtenidos por el sistema SH en una medición típica.

Para la estimación de la cantidad teórica de hidrógeno, fueron usados los datos medidos de irradiancia durante 180 días en la Estación solarimétrica Siglo XXI de la UAZ¹⁸. Como ejemplo de las mediciones realizadas, en la Figura 3 se muestran las irradiancias global y difusa de un día del mes de enero de 2008. De esta información es posible calcular el valor promedio de la irradiancia. Así para los datos mostrados en la Figura 3, el valor máximo fue cercano a 800 W/m² y para ese día, el valor promedio calculado de irradiancia es de 452 W/m² y la irradiación fue de 18.2446 MJ/m².

De manera similar fueron analizados los 180 días de noviembre de 2007 hasta abril de 2008, obteniéndose los promedios diarios de irradiancia. El comportamiento global acumulado se muestra en la Figura 4 (puntos en negro), donde podemos observar una tendencia general de aumento de la irradiancia al pasar de los meses de invierno a los de primavera. La dispersión mostrada en los promedios, es un claro indicador de la variabilidad de la energía solar recibida debido a las condiciones climatológicas y atmosféricas.

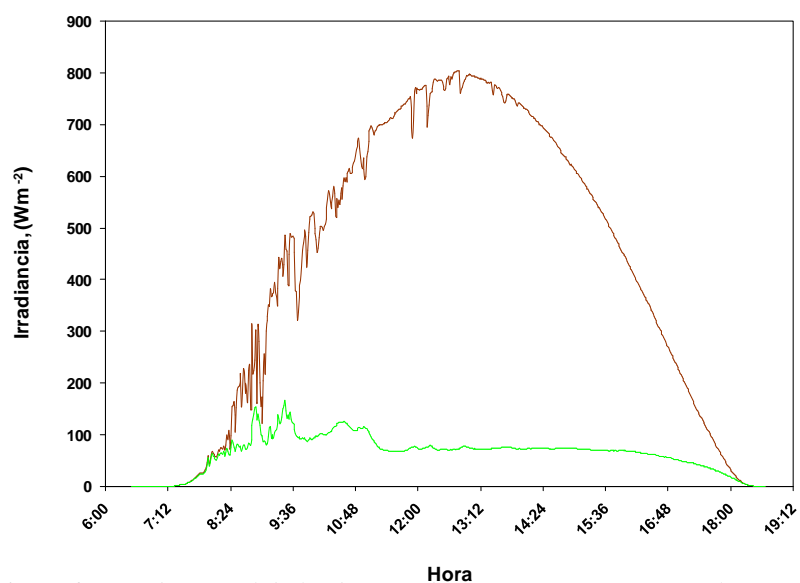


Figura 3. Irradiación global y difusa 2 de enero 2008. Campus Siglo XXI UAZ.

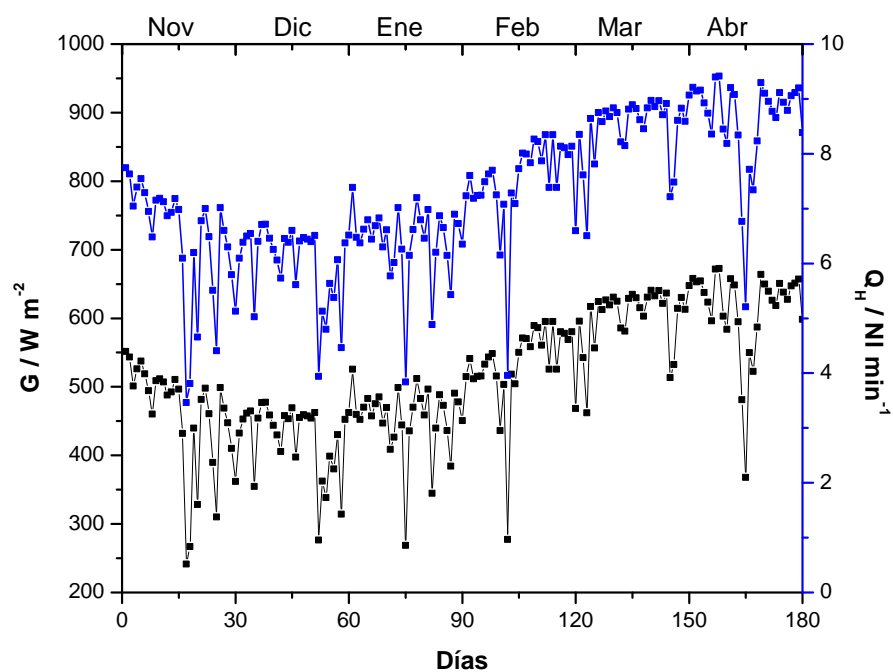
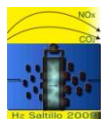


Figura 4. Irradiancia promedio diaria (G , en negro) medida en la estación Solarimétrica Siglo XXI y flujo de hidrógeno calculado (Q_H , en azul).



En la misma figura se muestra la cantidad de hidrógeno estimada correspondiente a las irradiancias promedio, calculada como el flujo normal de hidrógeno a partir de la ecuación de regresión (1). La tendencia del flujo estimado del gas obtenido por electrólisis sigue un comportamiento similar al de la irradiancia, como era de esperarse debido a la linealidad de la ecuación de simulación. De acuerdo a estos cálculos, podemos esperar flujos de hidrógeno, sin tomar en cuenta los extremos mínimos, de entre 6 a 9 LN min⁻¹, si fuese empleado un sistema SH similar al caracterizado. Estos flujos de hidrógeno podrían ser obtenidos, de acuerdo a la caracterización del sistema SH¹⁷, a partir de 1.5 y 2.2 litros de agua respectivamente.

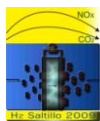
4.- Conclusiones

Los datos obtenidos en la Estación Solarimétrica de la UAZ nos ha permitido la accesibilidad a información confiable para la evaluación del recurso renovable solar expresado como hidrógeno. El potencial medido de radiación solar es superior a la media nacional y mundial, lo que hace de Zacatecas un estado estratégico para la utilización de esta energía renovable. Por otra parte, aún y cuando las mediciones son realizadas en el Campus Universitario Siglo XXI, un lugar cercano a la Cd. de Zacatecas, las mediciones realizadas son fácilmente extrapolables a otras regiones del estado, sobre todo a la zona norte y noreste del estado. Para efectos de comparación de acuerdo a los datos del Instituto Nacional de Medio Ambiente de España, en la provincia de Almería, sede y centro de desarrollo en la aplicación y aprovechamiento del recurso solar, la irradiación media es de 351.135 MJ/m² (3.06 kWh/m²d) para el mes de enero del 2005, para un promedio diario de 8.5 hr de radiación solar¹⁹. Por otra parte, la radiación que se recibe en el Campus Siglo XXI de la UAZ, es superior, haciendo una comparación para el mismo mes del año 2008, durante el cual la irradiación mensual total fue de 684 MJ/m² (6.33 kWh/m²d) un valor que es casi el doble con respecto al valor de Almería en España.

Las cantidades de flujo de hidrógeno producido, entre 6 y 9 LN min⁻¹ indicarían que es factible el establecimiento en esta región de sistemas Solar-Hidrógeno para la obtención de este vector energético empleando electrolizadores tipo PEM.

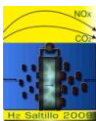
5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al Fondo Mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Zacatecas proyectos 16112 y 16821 y al Proyecto P/PIFI 2007-33-07 por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de este trabajo.



6.- Referencias

- ¹D. Dasa and T. N. Veziroglu, *Int J Hydrogen Energy* 26 (2001) 13.
- ²V. A. Goltsova and T. N. Veziroglu, *Int J Hydrogen Energy* 26 (2001) 909.
- ³M. Momirlana and T.N.Veziroglu, *Int J Hydrogen Energy* 30 (2005) 795.
- ⁴G. Doucet, C. Etiévant, C. Puyenchet, S. Grigoriev and P. Millet, *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 4983.
- ⁵R.E. Clarke, S. Giddey, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, B. Paul and J. Andrews, *Int Hydrogen Energy* 34(2009) 2531.
- ⁶L.G. Arriaga, W. Martinez, U. Cano and H. Blud, *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007)2247.
- ⁷P. Kruger, *Int J Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5881.
- ⁸J. O'M. Bockris and T. N. Veziroglu, *Int J Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1605.
- ⁹R.E. Clarke, S. Giddey, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal and B. Paul, J. Andrews, *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 2531.
- ¹⁰P.Hollmuller, J. M.Joubert, B.Lachard and K. Yuan, *Int Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 97.
- ¹¹A. Szyszka and W. Neurburg, *Int Journal of Hydrogen Energy* 19(1994) 823.
- ¹²J.P. Vanhanen, P.D. Lund and J.S. Tolonen, *Int Journal of Hydrogen Energy* 23(1998) 267.
- ¹³S. Galli, and M. Stefanoni, *Int Journal of Hydrogen Energy* 22 (1997) 453.
- ¹⁴P. A. Lehmann, C. E.Chamberlin and G. Pauletto, *Int Journal of Hydrogen Energy* 22 (1997) 465.
- ¹⁵A.Szyska, *Int Journal of Hydrogen Energy* 23(1998) 849.
- ¹⁶H.Barthels, W. A.Brocke, K.Bonhoff, H. G.Groehn, G.Heuts, M.Lennartz, H. Mai, J.Mergel, L.Schmid and Ritzenhoff, *Int Journal of Hydrogen Energy* 23(1998) 295.
- ¹⁷M.L. Gutiérrez-Sánchez, *Estudio y Simulación del comportamiento de un sistema Solar-Hidrógeno*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Quintana Roo (2005).
- ¹⁸L.E. Villagrana-Muñoz, *Cuantificación de Radiación Solar en Zacatecas (latitud 22° 46' n, longitud 102° 38' w) a partir de mediciones de radiación global y difusa (noviembre 2007-abril 2008)*, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Zacatecas (2008).
- ¹⁹Irradiación Media en España. Instituto Nacional de Medio Ambiente. www.aemet.es (2008).



H₂S AND CO₂ FILTRATION OF BIOGAS USED IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES FOR POWER GENERATION

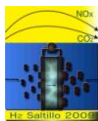
José Ignacio Huertas, Sebastián Izquierdo

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.
Eduardo Monroy Cárdenas 2000, San Antonio Buenavista. C.P. 50110.

Tel (52)722 279-2773, Fax (52) 722 2741178, jhuertas@itesm.mx

ABSTRACT

Currently, there is an increasing interest in connecting thousands of small electrical plants powered by renewable energy sources to national electrical grids. The use of biogas as fuel for internal combustion engines connected to an electric generator is emerging as one of the most attractive alternatives because of its very low cost benefit ratio and very high positive impact on the environment. However, the use of biogas to generate electricity has been limited by its high content of H₂S (~3500 ppm) and CO₂ (~40%). CO₂ presence reduces the energetic density of the fuel and therefore the power output of the system. The high content of H₂S corrodes important components of the engine like the combustion chamber, bronze gears and the exhaust system. This work aims to design and manufacture a low-cost industrial filter for this application. Among the different available methodologies, CaO, NaOH and amines were selected as the most appropriate for a typical farm application of 100 kW electric generations. Since there is not reported data for the H₂S absorbing capacity of these substances, it was proposed to measure it by means of a bubbler. It is an experimental set up where the gas stream passes through a fixed amount of the absorbing substance until it becomes saturated. The absorbing capacity is determined as the amount of substance being trapped divided by the mass of the absorbing substance being used. Results showed an absorbing capacity of 2.8, 41.4 and 124.8 g of H₂S per Kg of NaOH, CaO and monoethanolamine respectively. A gas absorbing system of amines was designed and manufactured for H₂S and CO₂ biogas filtration. Three different types of amines were evaluated: Monoethanolamine, Diethanolamine, and methyldiethanolamine. Results show that all the amines require a ratio of amines to biogas flow of 0.7 to obtain a 95% of H₂S filtering efficiency. This data represent only a 30% of H₂S mass transfer efficiency of the filter when it is compared against the mass transfer expected under quasi equilibrium conditions. Work is under way to design a high efficiency amine column for biogas treatment.



1. - Introduction

Biogas is a fuel derived from organic waste under anaerobic conditions¹. Anaerobic processes generate a fuel with medium-energy content (~ 22 MJ / kg). They also reduce pollution problems, control odors, reduce greenhouse emissions and generate high quality natural fertilizer. Currently thousands of farms have implemented biodigesters to reduce pollution generated by their organic waste. However, in most of the cases, the biogas produced is being released to the atmosphere or burned to control the emission of the methane present in the biogas. Methane has a greenhouse effect 25 times greater than CO_2 ².

Currently there is a growing interest in using this biogas to generate electrical power in thousands of small stations connected to a national electrical grid. It is also considered to interconnect the hundreds of the existing small aero generators and solar power plants³. Even though, there are still several technical issues to be resolved⁴, this alternative is being considered as the best alternative to bring electricity to the rural communities located far away from the large urban centers. Biogas electrical power systems include a container to mix and homogenize the organic waste produced in farms and some industrial processes. Organic matter is then fed in to a biodigester where the microbiological processes produce biogas. Then the fuel is fed into an internal combustion engine. Finally, the engine is mechanically connected to an electric generator. Sometimes these systems include an attachment that allows selling the excess energy produced to the electrical grid.

Biogas is made up mainly of methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S). Its composition varies depending of the type of biomass used. Table 1 shows typical compositions. The biogas calorific power is proportional to the CH_4 concentration. To be used as fuel for internal combustion engines, it has been recommended a CH_4 concentration greater than 70%. However CO_2 has a typical concentration of $\sim 40\%$ ⁵. This high concentration of CO_2 reduces the power output of the engine by the same percentage as its concentration, limiting the use of biogas in electrical power plants driven by internal combustion engines. The high content of H_2S (~ 3500 ppm) is responsible for the corrosive problems that undergo the metallic parts inside the engine. The H_2S is an inorganic acid that attacks the surface of the metal when they are placed in direct contact. The SSC is the most common corrosive mechanism that appears when the metal makes contact with H_2S . Sulfides of iron and atomic hydrogen are formed in this process. It is considered that this mechanism starts to take place when the H_2S concentration is higher than 50 ppm⁶. The admission valves and the exhaust system are also attacked by the presence of H_2S . The degree of deterioration of the engines varies considerably. Results obtained experimentally on this regard are contradictory⁷. It has been found that H_2S in biogas diminishes the life time of the engine by 10 to 15%⁸. Finally, time between oil changes is reduced since lubricant oils contain H_2S and corrosion inhibitors to protect the engine. It increases the

maintenance cost of the engine. Farmers consider the high maintenance cost as the main withdraw of these types of systems.

Table I. Biogas composition ⁹

Component	Composition (%)			
	Agricultural waste	Sewage sludge	Industrial waste	Desired composition
CH₄	50-80%	50-80%	50-70%	>70%
CO₂	30-50%	20-50%	30-50%	<30%
H₂O	Saturation	Saturation	Saturation	N/S
H₂	0-2%	0-5%	0-2%	N/S
H₂S	0.001-0.70	0-1	0-8	<0.02
NH₃	Traces	Traces	Traces	N/S
CO	0-1%	0-1%	0-1%	N/S
N₂	0-1%	0-3%	0-1%	N/S
O₂	0-1%	0-1%	0-1%	N/S

Therefore there is a need for a CO₂ and H₂S biogas filter that allows using this biofuel in internal combustion engines. Considering a typical application of 100 kW of electrical power generation, the design specifications for such filter are: H₂S concentration at lower than 100 ppm ^{5,6}, CO₂ concentration lower than 10% ¹⁰, biogas volumetric flow of 66 m³/hr and minimum pressure drop across the filter. Literature reports several alternatives to filter H₂S and CO₂ from gas streams.

Methodologies for H₂S elimination are classified in regenerative processes, non-regenerative and biological ones. Figure 1 illustrates this classification. To select one of these methodologies it should be taken into account: a) the amount of biogas to treat, b) percentage of removal required, c) disposition of the saturated reagent or viability to regenerate it and d) the need of sulphur recovery¹¹. Table 2 compares these alternatives. CO₂ filtration has become of great interest to sequestrate greenhouse gas emissions in thermal power plants¹². Table 3 compares the different existing technologies

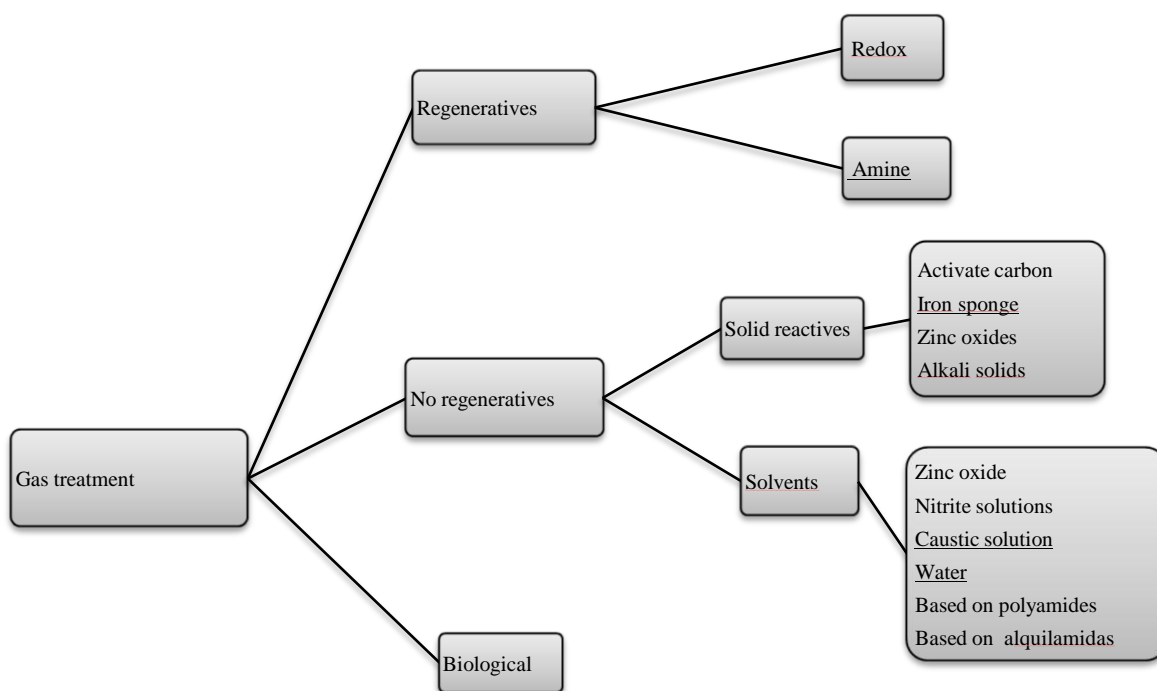


Figure 1. Alternatives to filter H_2S from gas streams¹¹

Table 2. Alternatives to filter H_2S from gas streams¹³

Alternative	Range of application	Advantages	Disadvantages
Solid reactive: Iron sponge	It's useful for flows between 0.3-500 kg/day of H_2S .	Low cost, high selectivity, operational flexibility and simple disposal.	It must be replaced continuously.
Liquid reactive	Low H_2S concentration 0-300 ppm.	Reduce H_2S composition to sulfur bars. Low costs.	Difficult dispersion and disposal.
Claus	More than 14 ton/day of H_2S .	H_2S becomes in high quality sulfur.	Requires supervision, high operational costs and high complexity.
Redox	Between 0.5-15 ton/day of H_2S .	H_2S becomes in elementary sulfur	Requires specialized supervision, Low quality product, high pressure problems.
Amines	H_2S concentrations higher than 30 ppm and gas flows higher than 10000 m ³ /day.	High efficiencies on H_2S and CO_2 removal.	Amine stream with high content of H_2S , operation problems, corrosion, amine degradation.
Biological	It's useful for streams between 50-20000 kg/day of H_2S .	H_2S becomes in elementary sulfur	Incomplete H_2S absorption, low quality product, strict control of bacterial conditions

Table 3. Alternatives to filter CO₂ from gas streams ¹⁴

Alternative	Range of application	Advantages	Disadvantages
High pressure, low temperature	Gas flow between 0-10.000 m ³ /day	Low cost	High pressure requirements.
Membrane separation	Gas flow higher than 50.000 m ³ /day	High selectivity,	It requires specialized supervision, high cost.
Caustic solutions	Gas flow between 0-200.000 m ³ /day	High selectivity and operational flexibility.	High reactive consumption, difficult disposal
Activate Carbon	Gas flow lower than 1000 m ³ /day	Low cost	Reactive saturation, high pressure regeneration

Present work aims to explore the use of these technologies for biogas treatment prior to be used in internal combustion engines for electrical power generation. Comparing table 2 and 3 it can be concluded that for the present application the alternatives of caustic solutions (CaO and NaOH) and amines are the most suitable to filter both H₂S and CO₂ from the biogas.

2. - Experimental work

To evaluate the capacity of the solvents mentioned above in sequestrating H₂S and CO₂ from gas streams, Henry's law was used. It states than under equilibrium conditions ^{15,16}:

$$P_A = y_A \cdot P = H_A \cdot x_A \quad (1)$$

Where:

- P_A Partial pressure of component A in gas phase
- P Total pressure
- H_A Henry constant of component A
- y_A Molar concentration of component A in gas phase
- x_A Mass concentration of component A in liquid phase

Therefore Henry's constant defines the capacity of a solvent to filter gas phase components. Unfortunately literature does not report this constant for the case of caustic solutions nor amines. As an alternative it was proposed to evaluate the performance of these substances using the gas bubbler setup illustrated in figure 2.

This set up looks for a full interaction of the gas stream with the absorbing substance such that it can be assumed thermodynamic equilibrium at the liquid-gas inter phase. Experiments are conducted under standard conditions of pressure and temperature (101 kPa, 25°C). To ensure constant temperature for exothermic or endothermic reactions the set up is placed inside a controlled temperature water bath.

Temperature, pressure, gas flow and degree of water dilution of the absorbing substance were measured. The amount of solution in the bubbler is kept constant in 1.0 L. The H₂S concentration at the inlet and outlet of the bubbler is measured by means of gas detector tubes with a H₂S resolution of 10 ppm.

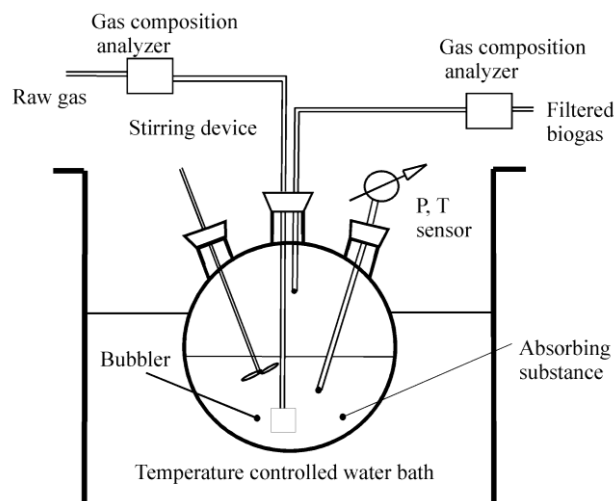


Figure 2. Setup used to evaluate the H₂S removal capacity of different absorbing solutions.

CaO solution: It is considered as the conventional method for gas treatment of sulphur components. It is a low cost, non regenerative method, for the absorption of H₂S and CO₂. During the process the following reactions take place ¹:



NaOH solution: It is also a non regenerative method. The absorption of H₂S takes place through the following reaction ¹:



Amine treatment: It is a regenerative method. Monoethanolamine was used for these types of tests. The absorption process of H₂S and CO₂ is carried out through the following reactions ¹⁷:

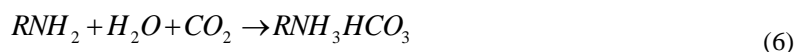


Figure 3 shows the results obtained in terms of filtering efficiency vs. time. H₂S filtering efficiency η_f is defined as:

$$\eta_f = \frac{y_i - y_o}{y_i} \quad (8)$$

Where

y_i H₂S molar concentration at the inlet

y_o H₂S molar concentration at the outlet

Figure 3 shows that any of the solutions can reach H₂S filtering efficiencies as close to 100% as desired. The difference is in the ratio of the gas flow and the mass of absorbing substance required. Figure 3 also shows this absorbing capacity in terms of the saturation time of a fix amount of absorbing substance filtering a constant volumetric flow of biogas with a fixed initial concentration of H₂S. Saturation time of the absorbing substance (t_s) is measured as the time where the filtering efficiency in the bubbler becomes lower than 95%.

In this regard, figure 3 shows that the amine presents the best performance among the absorbing substance being tested. It was obtained that the saturation time is less than a minute, 15 and 45 minutes for NaOH, CaO and amine respectively.

However the time for saturation depends on the ratio of biogas flow and the amount of absorbing substance within the bubbler. To take into account this variable here it is proposed to define absorbing capacity under quasi-equilibrium conditions ¹⁸($A_{c,e}$) as:

$$A_{c,e} = \frac{M}{R^o T m} \int_0^{t_s} (y_o - y_i) Q dt \quad (9)$$

Where:

- M H_2S molecular weight
- R^o Universal gas constant
- T Absolute temperature
- m Mass of the absorbing substance within the bubbler
- Q Gas volumetric flow measured at standard conditions

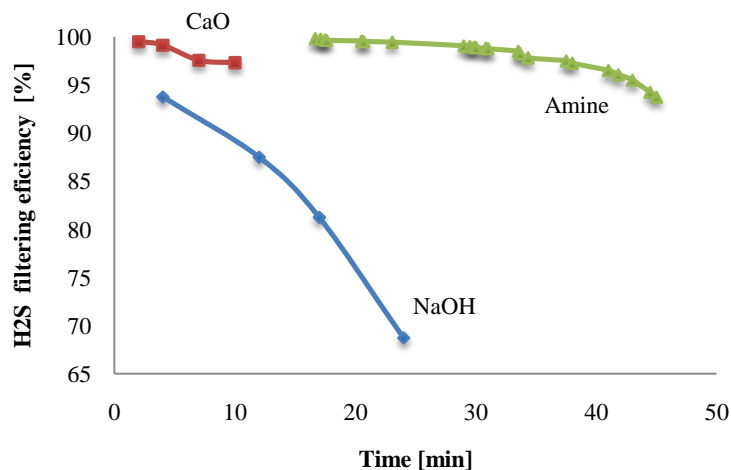


Figure 3. H_2S absorption of 1 SLPM biogas stream in 1.0 L of absorbing substance inside a bubbler at standard conditions.

This definition represents an absorbing capacity of 2.8, 41.4 and 124.8 g of H_2S per Kg of NaOH, CaO and monoethanolamine respectively.

3. - Design and construction of an H₂S and CO₂ absorbing column

Previous results were taken into account to design a H₂S and CO₂ filter of amines. Usually gas absorbing systems are designed as a counter flow column where the liquid phase substance flow by gravity the top to the bottom of the column and the gas phase flow from the bottom towards the top of the column. The column is fully packed with inert rashing rings or small inert spheres to increase the contact area between the gas and liquid phases¹⁸. In addition several disks are incorporated for flow orientation to ensure the uniform distribution of both flows across the column. The materials of the column are selected taking into account the corrosive working conditions and temperature variations along the column. A small turbine is installed at the exit of the amine column to ensure the biogas flow along the column.

It was included a second column for water washing the biogas after leaving the amine column. It was also considered a regeneration stage for the amines as it is illustrated in figure 4. It consists of a third column operating with water vapor at 120 °C. The gas absorbing systems was instrumented with temperature and pressure sensors at the inlet and outlet of the column. Flow meters were used for both the biogas and the liquid phase absorbing substance. Biogas H₂S concentration was measured at the inlet and outlet of the column by gas detector tubes with a resolution of 10 ppm. Three different types of amines were evaluated: Mono ethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), and Methyl di ethanolamine (MDEA). All amines were diluted at 30% in water as recommended by manufacturer¹⁴.

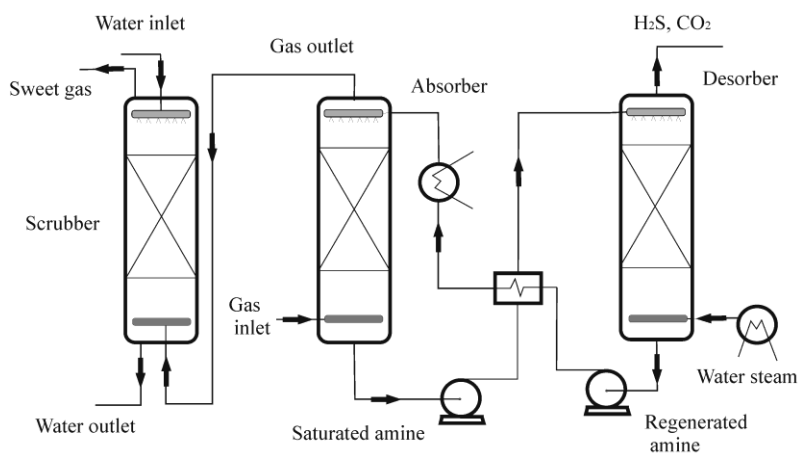


Figure 4. Gas absorbing systems of amines built for the H₂S and CO₂ filtration of biogas

Figure 5 shows the results obtained in terms of H_2S filtering efficiency vs. the flow ratio of amine and biogas measured at standard conditions. It shows that the different types of amines exhibit a similar behavior. It also shows that all amines require a flow ratio of 0.7 to reach efficiencies of 95%. This result means that the first version of the amine column designed under standard procedures of mass transfer has a low efficiency of mass transfer for this application.

Here, it is proposed to define the mass transfer efficiency of the column as:

$$\eta_c = \frac{A_{c,e}}{A_{c,r}} \quad (10)$$

Where:

$A_{c,r}$ Real absorbing capacity of the column

Using this definition, the manufactured amine column shows a H_2S mass transfer efficiency of 30%. Work is under way to design a high efficiency amine column for biogas treatment.

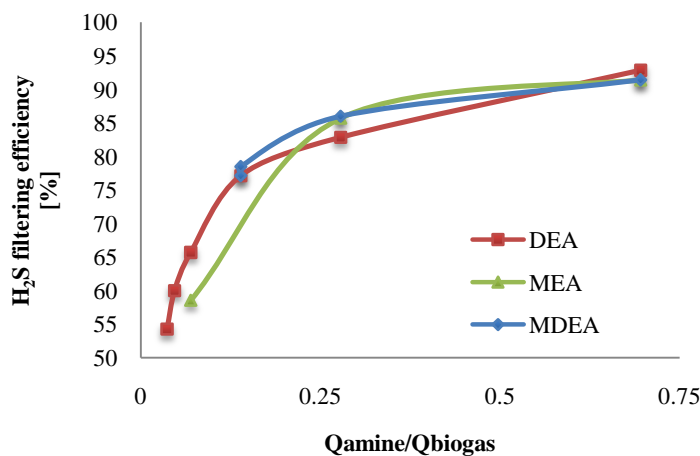
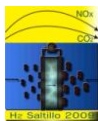


Figure 5. H_2S filtering efficiency of the amine column for different ratios of amine to biogas flow

4. - Conclusions

The use of biogas to generate electricity by power plants moved by internal combustion engines has been limited by the high content of H_2S (~3500 ppm) and CO_2 (~40%).

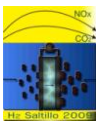


Several methodologies have been developed to filter these two components from gas streams. None of them have been used for the treatment of both H_2S and CO_2 in high volumes of biogas. Evaluating these methodologies in terms of their advantages, disadvantages and range of applications, CaO , NaOH and amines were selected as the most appropriate for a typical farm application of 100 kW of electrical power generation. Since there is not reported data of the H_2S absorbing capacity of these substances, it was proposed to measure it by means of a bubbler. It is an experimental set up where the gas stream passes through a fixed amount of the absorbing substance under thermodynamic quasi equilibrium conditions, until it becomes saturated. The absorbing capacity is determined as the amount of substance being trapped divided by the mass of the absorbing substance being used. Results showed an absorbing capacity of 2.8, 41.4 and 124.8 g of H_2S per Kg of NaOH , CaO and monoethanolamine respectively.

A gas absorbing systems of amines was also designed and manufactured for the H_2S and CO_2 biogas filtration. It consists of a counter flow amine column where biogas enters at the bottom and flows towards the top of the column interacting with liquid phase amine. Biogas is then water scrubbed in a second column to eliminate impurities due to the amine treatment. It was also included a third column operating with water vapor at 120 °C where amines are recovered. Three different types of amines were evaluated: Monoethanolamine, Diethanolamine, and Methyldiethanol amine. Results show that all the amines require a ratio of amines to biogas flow of 0.7 to obtain a 95% of H_2S filtering efficiency. This data represents only a 30% of H_2S mass transfer efficiency of the filter when it is compared against the mass transfer expected under quasi equilibrium conditions. Work is under way to design a high efficiency amine column for biogas treatment.

References

- ¹ Á. Zapata, *Utilización del biogás para generación de electricidad*, Research-Energy Center for Research on Sustainable Agricultural Production Systems (1998).
- ² M. Hidalgo, *Qué es el efecto Invernadero*, Meteosort (2003).
- ³ ICLEI, *Renewable Energy and Energy Efficiency Status in India* (2007).
- ⁴ J.I. Huertas, *Generación distribuida de energía a partir de pequeñas plantas eléctricas operadas con motores a biogás o biocombustibles*. ITESM Campus Toluca (2008).
- ⁵ J.E. Coto, J.J. Maldonado and R. Botero, *Implementación de un sistema para generar electricidad a partir de biogás en la finca pecuaria integrada de EARTH*, Universidad EARTH (2007).
- ⁶ A. Mabres, D. Freire and L. Bevilacqua, *Eliminación de sulfuro de hidrógeno en emisiones gaseosas atmosféricas*, Instituto Argentino de Petróleo y Gas (2005).
- ⁷ V. González, S. Manzo, C. Matta, A. Moya and F. Sanhueza, *Biogás*. Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (2006).
- ⁸ U. Marchaim, *Biogas processes for sustainable development*, MIGAL Galilee Technological Centre Kiryat Shmona, Israel (2002).



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁹ L. Carrillo, *Microbiología agrícola*, Universidad nacional de falta (2003).
- ¹⁰ P. Conil, *El aprovechamiento del biogás de las lagunas de palma: Perfil del proyecto "Palmeiras" en Tumaco*, Colombia (1999).
- ¹¹ J.L. Walsh, C.C. Ross, M.S. Smith, S.R. Harper and W.A. Wilkins, *Handbook on biogas utilization*. U.S Department of energy (1988).
- ¹² EPRI (Electric Power Research Institute), *Engineering evaluation of Prenflo based integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant designs*, Chicago, Illinois (1992).
- ¹³ D. Freira, *Selección de procesos de eliminación de H₂S*, TECNA S.A (2000).
- ¹⁴ L.M. Romeo, J.M. Escosa, I. Bolea, *Captura de CO₂ por postcombustión. Integración de un sistema de absorción del CO₂ procedente de los gases de combustión de una instalación eléctrica*, Centro de Investigación de Recursos y Consumos Energéticos, Zaragoza, España (2006).
- ¹⁵ R. Treybal, *Operaciones de transferencia de masa, Segunda edición*. Universidad de Rhode Island (). Pag. 213-219.
- ¹⁶ S. Rodríguez, E. Fernández, R. Muñoz, O. García and J. Gandón, *Empleo de una torre empacada como biodesulfurador de gas acompañante del petróleo: propuesta viable económica y medioambientalmente*, Instituto Politécnico José Antonio Echeverría, La Habana, Cuba (2006).
- ¹⁷ P. Charras, V. Agarihiga, *Filtración en planta de tratamiento de gas con aminas*, Darnell Engineering del Plata S.A (2004).
- ¹⁸ W. Wark, *Contaminación del aire: Origen y control*, Limusa, Noriega editores (1992).



OBTENCIÓN DE SOLUCIONES DE Mn/Zn LIBRES DE Hg PROVENIENTES DE PILAS ALCALINAS GASTADAS

L. Pérez-Nicolás¹, I. Espinosa-Ramírez¹, M. Aguilar², E. Palacios-Beas¹

¹Instituto Politécnico Nacional, UPALM, México, D. F., 07738,
Tel: 57296000 ext. 55270, mail: lepeni@hotmail.com

²Instituto de Física. UNAM, México, D. F., 04510, Tel: 56225148

RESUMEN

En México como en muchos otros países, el consumo excesivo de pilas alcalinas ha generado desechos altamente contaminantes, con contenidos de metales pesados como Mn, Zn, Fe, Hg, Cu y Ni entre otros, que han provocado un gran deterioro en el medio ambiente repercutiendo en la salud de los seres vivos. Dado que no se tiene una regulación en cuanto a la disposición de pilas gastadas, éstas se desechan con el resto de los residuos domésticos o directamente a la naturaleza, terminando en basureros al aire libre o contenedores donde son incinerados, contaminando el ambiente, los suelos y los mantos acuíferos del planeta. Por lo anterior, en el presente trabajo se estudia la obtención de soluciones de Mn y Zn ($Mn/Zn \geq 1$) libres de Hg a partir de pilas alcalinas gastadas, para su utilización en la síntesis de ferritas $(Mn,Zn)Fe_2O_4$ por vía húmeda. Se analiza el efecto del medio disolvente (H_2SO_4/H_2O_2 , HCl y HCl/NO_3), la temperatura y el tiempo sobre el porcentaje de disolución de los metales presentes en el material electrodico, utilizando espectroscopía de absorción atómica (AA) y difracción de rayos X (DRX) para la caracterización. Los resultados de la investigación indican que las mejores condiciones de disolución son MD= H_2SO_4/H_2O_2 , T=50°C y t=30 min, donde se obtiene 94.1 y 90.7 % (w/w) de Mn y Zn respectivamente, con $Mn/Zn = 1.51$. Se determinó que el contenido de mercurio es 3.91%, superior al declarado en las especificaciones de las pilas, que se recupera mediante disolución con HCl/HNO_3 en el sólido remanente.

1.-Introducción

Las pilas representan una fuente de energía portátil muy importante por sus diferentes aplicaciones eléctricas; sin embargo, el alto consumo de éstas constituye un enorme problema cuando terminan su vida útil, debido a su alto contenido de metales pesados, entre los que se encuentran Hg, Mn, Zn, Ni, Cu, Cd, Li y Co¹⁻³. A nivel mundial, la mayor parte de la investigación sobre el reciclaje de metales contenidos en pilas de desecho se enfoca a la recuperación de metales de alto valor comercial, como tierras raras, Li, Co y Cd¹⁻⁴. Sin embargo, el volumen de ventas de las pilas alcalinas, que contienen Mn, Zn y Hg, supera con mucho el de otros tipos de pilas y sigue en aumento, por lo que es importante implementar procedimientos y procesos para la separación de las pilas alcalinas del resto de los residuos domésticos, su recolección, manejo y reciclado, de manera que se obtengan beneficios tanto financieros como ecológicos. En este sentido, la obtención de ferritas magnéticas (Mn,Zn)Fe₂O₄ a partir de pilas alcalinas gastadas es potencialmente rentable, considerando su contenido de Zn y Mn. Se ha reportado la obtención de las ferritas Mn_{0.26}Zn_{0.24}FeO₂ y MnZn_{0.85}Fe₂O₄ a partir de pilas agotadas de dióxido de manganeso⁵ y alcalinas⁶, por coprecipitación química y calcinación en el primer caso y vía sol-gel y combustión propagada de los geles en el segundo.

El control de la estequiometría, la pureza y el tamaño de partícula es fundamental para producir ferritas de alta densidad y propiedades magnéticas adecuadas para aplicaciones electrónicas⁵⁻¹⁰, por lo que en este trabajo se estudia la obtención de soluciones de Mn/Zn (Mn/Zn ≥ 1) libres de Hg a partir de pilas alcalinas gastadas, para su posterior utilización en la síntesis de ferritas (Mn,Zn)Fe₂O₄ por vía húmeda y calcinación.

2.- Métodos experimentales

Se recolectaron y dismantelaron pilas alcalinas gastadas de diferentes marcas y tipos; en la figura 1 se muestran los componentes de una pila cilíndrica, donde se observan el cátodo (figura 1a) y el ánodo (figura 1b). El material electrodico obtenido, molido en mortero de ágata y tamizado hasta malla 100 (149 µm), se somete al proceso de disolución variando medio disolvente, temperatura y tiempo de disolución (tabla 1). Para la eliminación de mercurio de las soluciones, se analizaron NH₄OH, NaOH y Fe₂(SO₄)₃ como agentes precipitantes. La caracterización química de sólidos y soluciones se llevó a cabo mediante AA (Espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380) y se utilizó DRX (Difractómetro D8 Focus Broker AXS) para la determinación de los compuestos presentes en la materia prima y los sólidos remanentes de la disolución.

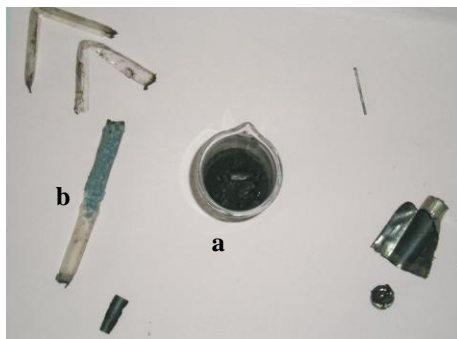


Figura 1. Pila cilíndrica desmantelada. a) cátodo, b) ánodo.

Tabla 1. Condiciones para la disolución de la materia prima.

MEDIO DISOLVENTE	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)
HCl conc.	50	30, 60
H ₂ SO ₄ (3M) + H ₂ O ₂ (2.5 % vol)	50, 60	30, 60, 180
HCl:HNO ₃ (1:3 vol)	ambiente	180

3.-Resultados y discusión

En la figura 2 se presenta el difractograma correspondiente a la materia prima utilizada, donde se identifican¹¹ 3 de los compuestos correspondientes a la reacción global del ciclo de carga-descarga de las pilas alcalinas (ecuación 3), además de ZnO, que probablemente se genere por la exposición de las pilas desechadas al medio ambiente.



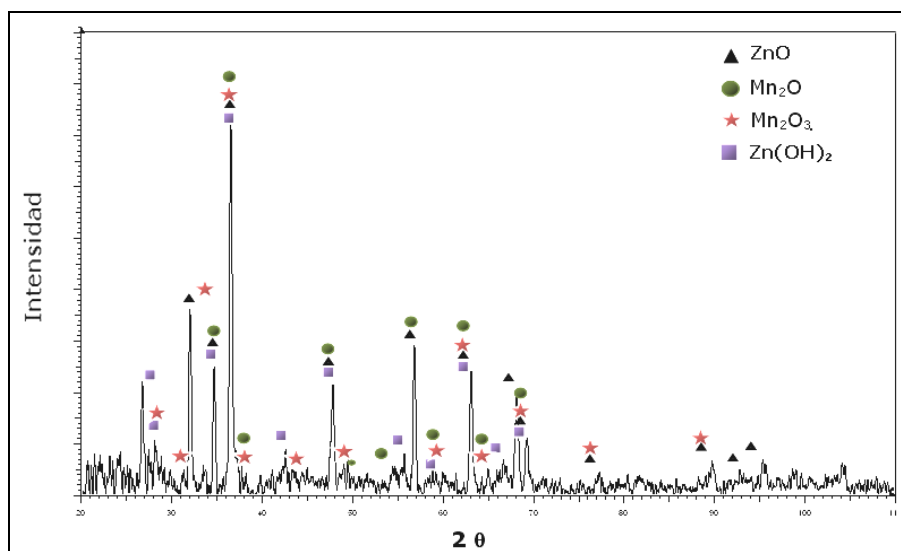


Figura 2. Difractograma de la materia prima utilizada

Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 2, donde se resaltan los valores de disolución máxima de cada metal. Como puede observarse, el mejor medio disolvente para Mn y Zn (30.70 y 25.30 % respectivamente) resulta ser la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, a $T = 60^\circ\text{C}$ mantenida durante 180 minutos; sin embargo, a los niveles bajos de temperatura y tiempo (50°C y 30 min), el porcentaje de disolución de manganeso es solo 2.78% menor, mientras que el correspondiente a zinc se mantiene constante. Con respecto a Hg, al disolver con agua regia a temperatura ambiente se obtiene 3.89% de disolución, i.e., el contenido de mercurio determinado es mucho mayor al declarado en las especificaciones de las pilas alcalinas ($<1\%$) de marcas comerciales de prestigio. Además de Mn, Zn y Hg, el material electrodico contiene trazas de Fe, Cu y Ni; Co y Pb no fueron detectados en ningún caso.

En la figura 3 se compara la eficiencia de los medios ácidos analizados sobre la disolución de Mn, Zn y Hg, tomando como 100% los valores de disolución máxima obtenidos (resaltados en la tabla 2) para cada metal; se observa que el mejor agente para obtener soluciones que favorezcan la obtención de ferritas es el $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, ya que los porcentajes de Mn y Zn son los más altos (90.94 y 99.92 % respectivamente), mientras que el medio solo disuelve el 0.05% del Hg contenido en el material electrodico.

Tabla 2. Análisis químico de muestras disueltas a diferentes condiciones, mostrando porcentaje de metales obtenidos.

MD	T (°C)	t (min)	METAL (% peso)					
			Mn	Zn	Hg	Fe	Cu	Ni
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	50	30	27.92	25.28	0.0020	0.058	0.0009	0.0016
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	50	60	27.95	25.21	0.0021	0.049	0.0007	0.0015
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	60	30	29.51	25.30	0.0018	0.047	0.0008	0.0015
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	60	180	30.70	25.30	0.0019	0.045	0.0005	0.0015
HCl	50	30	25.34	12.43	2.36	0.039	0.0014	0.0035
HCl	50	60	25.35	12.43	2.35	0.021	0.0021	0.0035
HCl/HNO ₃	ambiente	180	25.06	15.81	3.89	0.038	0.0009	0.0045

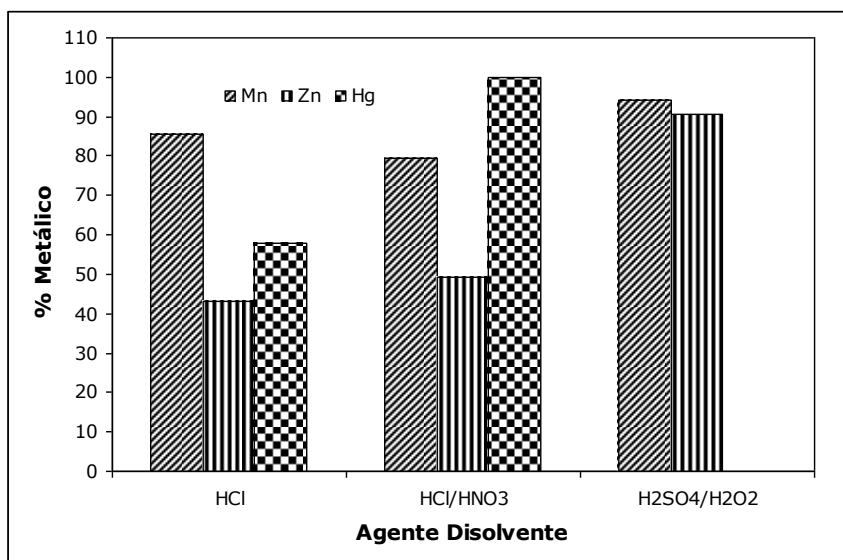


Figura3. Efecto del agente disolvente sobre la disolución de Mn, Zn y Hg.
T=50°C, t = 30 min (HCl y H₂SO₄/H₂O₂), T amb, t = 180 min (HCl/HNO₃).

El valor calculado de X en la estequiometría probable de las ferritas se muestra en la tabla 5, considerando que el total de Mn y Zn presentes en la solución precipiten; como puede observarse, Mn/Zn > 1 en todos los casos. Estas ferritas pueden obtenerse sin agregar metales divalentes, solo ajustando la concentración de hierro presente en el sistema, que por un lado eliminará el mercurio por reducción y permitirá obtener la concentración de hierro requerido.

Tabla 5. Estequiometria de las ferritas que posiblemente se puedan obtener.

Mn	Zn	Total
0,67	0,33	1
0,67	0,33	1
0,58	0,42	1
0,60	0,40	1
0,59	0,41	1
0,57	0,43	1

Por otro lado, una alternativa para recuperar el mercurio del sólido remanente es mediante tratamiento con HCl/HNO_3 después de la digestión inicial con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, para removerlo en su totalidad o dejarlo en niveles de concentración mínimos, como se establece en las normas oficiales mexicanas (NOM-001-ECOL-1996¹² y NOM-002-ECOL-1996¹³). De acuerdo a ellas, la concentración de mercurio en aguas residuales debe ser menor a 0.02 mg/l, para poder ser descargadas, ya sea en aguas o bienes nacionales¹² o en la red pública de alcantarillado¹³.

Los resultados obtenidos para la eliminación de mercurio de soluciones acuosas, aplicable a las provenientes de la disolución de la materia prima y a las de los sólidos remanentes, se discuten a continuación. El tratamiento con NH_4OH reporta precipitados de color blanco a $\text{pH} > 7$; los compuestos presentes de acuerdo al programa EVA¹¹ son $\text{MnO}(\text{OH})$ y Hg_2SO_4 (figuras 4 y 5), además de algunos picos correspondientes a sulfato de zinc (figura 5). De acuerdo al análisis químico, la concentración de Mn y Zn disminuye 3 y 10% respectivamente en la solución remanente, por lo que la técnica no es apropiada para la eliminación de Hg.

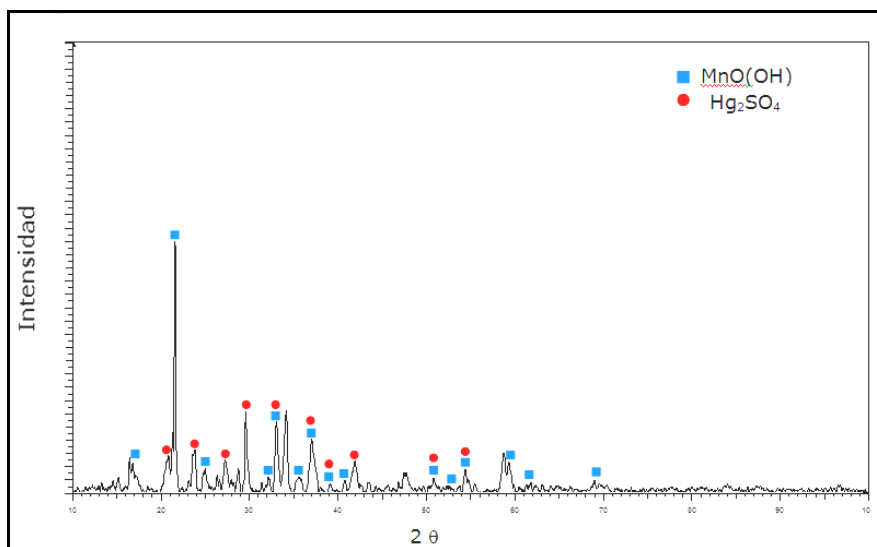


Figura 4. Difractograma de los precipitados obtenidos con NH_4OH como agente precipitante

Al utilizar NaOH como agente precipitante, se obtienen precipitados color rosa oscuro, correspondientes a un complejo de $\text{Hg/Fe/SO}_4/\text{OH}$ (ver figura 6), además de Mn , Hg y Fe como sulfatos¹¹. Debido a la presencia de Mn en los precipitados, éste agente no resulta adecuado para el tratamiento.

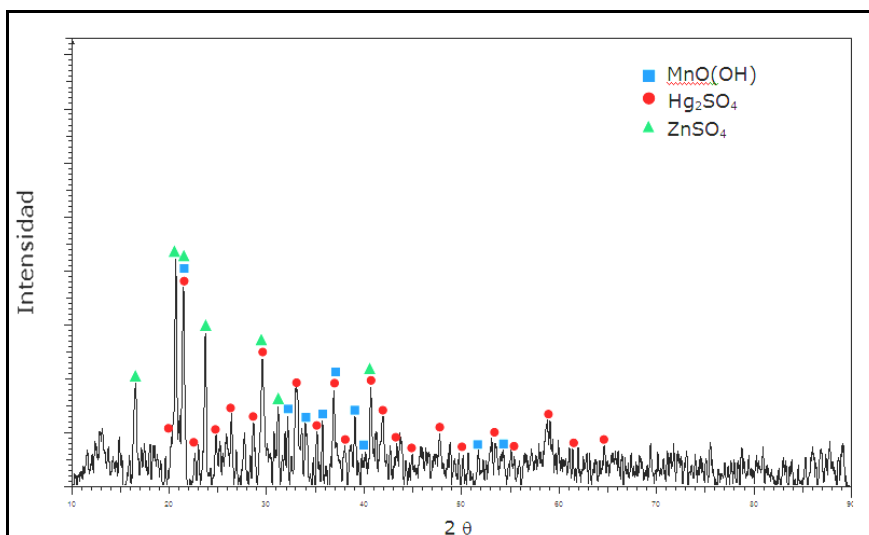


Figura 5. Difractograma de los precipitados obtenidos con NH_4OH como agente precipitante

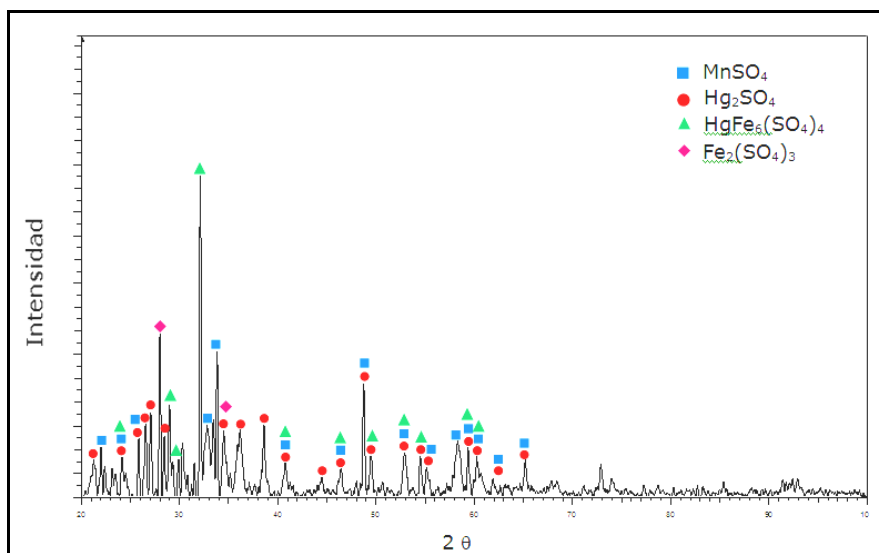


Figura 6. Difractograma de los precipitados obtenidos con NaOH como agente precipitante.

Utilizando $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ y NaOH en un intervalo de pH entre 4 y 6, se obtuvieron precipitados de color amarillo. El difractograma de la figura 7 muestra que Hg_2SO_4 y $\text{MnO}(\text{OH})$ son las especies presentes. Se observa que los picos correspondientes a $\text{MnO}(\text{OH})$, presentan un comportamiento inverso al obtenido anteriormente en la figura 5, es decir los picos correspondientes a Hg_2SO_4 predominan sobre los de manganeso. Este comportamiento favorece la eliminación de mercurio presente en las soluciones, sin afectar la concentración de Mn y Zn.

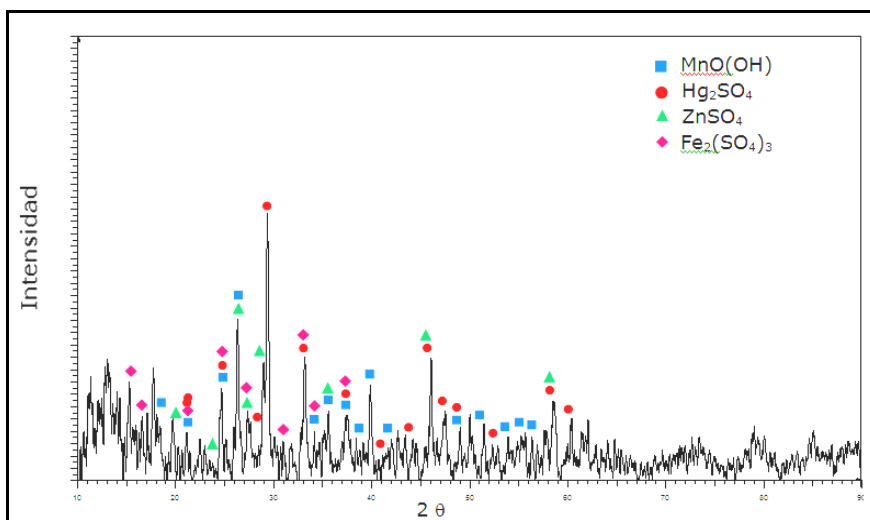


Figura 7. Difractograma de los precipitados obtenidos con NaOH/ $[Fe_2(SO_4)_3]$ como agente precipitante.

4.- Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

- El contenido de mercurio es mayor al manejado comercialmente en las pilas.
- Las mejores condiciones de disolución para Mn y Zn son AD = H_2SO_4/H_2O_2 , T = 50°C, t = 30 min.
- La relación molar de manganeso y zinc en las soluciones provenientes del material electródico es adecuada para producir ferritas.
- La recuperación de Hg del material electródico es mayor con HCl/ HNO_3 .
- Utilizando NaOH/ $[Fe_2(SO_4)_3]$ como agente precipitante se recupera mercurio de las soluciones sin afectar la concentración de Mn y Zn.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6.- Referencias

- ¹ Página WEB Alternativas de cuidado del Medioambiente
<http://www.biocenosis.com/toxicodiver/pilas.htm>
- ² Página WEB Pilas y clasificación. Fundación ECOPILAS
<http://www.asimelec.es/htmventa/Ecopilas/Index.htm>
- ³ Página WEB Reciclado de pilas o baterías



<http://www.manueljodar.com/pua/pua5.htm>

⁴ Página WEB Reciclaje de pilas o baterías

<http://www.jornada.unam.mx/2005/08/22/6n1sec.html>

⁵ J. Nan, D. Han, M. Cui, M. Yang, L. Pan, Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn-Mn ferrite magnetic materials. *J. Hazardous Materials*, 133, (2006), 257.

⁶ X. Guoxi, L. Yang, L. Maixi, Study on preparation of nanocrystalline ferrites using spent alkaline Zn-Mn batteries. *Materials Letters*, 60 (2006), 3582.

⁷ Peng, C-h., Bai, Chen Y., Study on the preparation of Mn-zn soft magnetic ferrite powders from waste Zn-Mn dry batteries, *Waste Management*, 28, (2007), 326.

⁸ Kim, Kang, Sohn, Lee, Shin, Preparation of Mn-Zn ferrite from spent Zinc-Carbon batteries by alkali leaching, acid leaching and Co-precipitation, *Metals and Materials*, 14, No 5 (2008), 655.

⁹ Kim, Senanayake, Kang Sohn, Rhee, Lee, Shin, Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles, *Hydrometallurgy*, 96 (2009), 154.

¹⁰ Azadmanjiri, Preparation of Mn-Zn ferrite nanoparticles from chemical sol-gel combustion method and the magnetic properties after sintering, *Journal of Non Crystalline Solids*, 353 (2007), 4170.

¹¹ Programa EVA, Equipo Difracción ESIQIE-IPN.

¹² NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-ECOL-1996.

¹³ NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-ECOL-1996



ZIRCONATO DE SODIO PROMOVIDO CON Li COMO ABSORBENTE DE CO₂ A ALTA TEMPERATURA

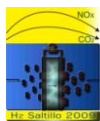
Guzmán Velderrain V., Barraza Jiménez D., Lardizábal Gutiérrez D., Delgado Vigil D., Salinas Gutiérrez J., López Ortiz A., Collins-Martínez V.

Departamento de. Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México. 31109

Tel (614) 4391129, Fax (614) 4391130, virginia.collins@cimav.edu.mx

RESUMEN

En los procesos de producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles, la captura de CO₂ a alta temperatura ha alcanzado un papel esencial al convertir estos, en procesos energéticamente mas eficientes. Un ejemplo es el reformado de metano de vapor mejorado con absorción (SER), donde la captura de CO₂ a alta temperatura (600°C) provee ahorros en energía ($\approx 23\%$) sobre el proceso convencional de reformación (SMR). Parte importante de este concepto es el absorbente sólido de CO₂, el cual debe presentar una adecuada capacidad de absorción y rápidas cinéticas de absorción/regeneración. Recientemente, se han desarrollado absorbentes de CO₂ sintéticos que consisten en mezclas de óxidos base-Li. Estudios previos realizados en nuestro laboratorio, reportan que el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) presenta propiedades de absorción/regeneración superiores a los óxidos base-Li. El presente trabajo tiene como objetivo aumentar la capacidad de absorción del Na₂ZrO₃ a alta temperatura sin afectar significativamente las cinéticas tanto de absorción como de regeneración de éste mediante su promoción con Li. El Na₂ZrO₃ fue sintetizado por reacción en estado sólido e impregnado con LiNO₃ a diferentes relaciones Li/Na: 0, 0.03, 0.05, 0.1 y 0.25 (NZ, NZL3, NZL5, NZL10, NZL25). La caracterización consistió en XRD y SEM. La evaluación como absorbente se realizó mediante TGA a 600°C en 80% CO₂ (absorción) y 800°C en aire (regeneración). Los XRD indican solo la estructura Na₂ZrO₃ en todas las muestras, pero las promovidas presentan un desplazamiento en sus señales respecto a las del Na₂ZrO₃, el cual se atribuye a la sustitución de átomos de Na por Li. Los resultados de TGA indican que la adición del Li en la estructura del Na₂ZrO₃ no modifican significativamente la cinética de absorción ni la de regeneración. A medida que se aumenta el contenido de Li en el Na₂ZrO₃ esto se refleja en un aumento de la cantidad de CO₂ capturado hasta alcanzar un límite que esta entre el 10 y 25 % mol de Li. Esto se atribuye a que el sodio desplazado presumiblemente tiende a formar estructuras del tipo Na₄ZrO₄, las cuales son responsables del aumento de capacidad de absorción.



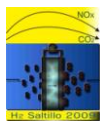
1.-Introducción

En el presente al hidrógeno se le considera como un portador de energía conveniente y limpio, ya que su uso en la producción de éste solo genera vapor de agua, además de que puede obtenerse a partir de diversas fuentes tales como: gas natural, carbón, biomasa, residuos sólidos, agua, etc.¹

En los procesos de producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles, la captura de CO₂ a altas temperaturas ha alcanzado un papel esencial al convertir a estos, en procesos energéticamente mas eficientes². Un ejemplo es la reformación con vapor de metano mejorada con absorción (SER), donde la captura de CO₂ a alta temperatura (600°C) provee ahorros de energía de aproximadamente 23% con respecto al proceso convencional de reformación (SMR)³.

La captura de CO₂, además de hacer mas eficientes a los procesos de producción de hidrogeno, ayuda a la reducción de la emisión de este gas a la atmósfera, aminorando así problemas ambientales, tales como el calentamiento global. Parte crucial de la captura de este gas de invernadero en los procesos de producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles es el absorbente sólido de CO₂, el cual debe presentar una adecuada capacidad de absorción y rápidas cinéticas de absorción y regeneración. Varias investigaciones se han concentrado en el estudio del efecto de la temperatura, presión y la composición del gas reactante en absorbentes basados en oxido de calcio (CaO) mediante la técnica de termogravimetría (TGA)^{4,5}. Sin embargo, la sinterización de estos materiales reduce su eficacia después de varios ciclos de absorción-regeneración. La dolomita calcinada (MgO*CaO) ha demostrado ser superior al CaO en la pruebas multiciclo⁵, pero este absorbente de origen mineral al requerir de altas temperaturas de regeneración ($T \geq 950^{\circ}\text{C}$) provoca la degradación del absorbente después de mas de 10 ciclos de absorción/regeneración. Bandi et al.⁶ propusieron el uso del mineral huntita (Mg₃Ca(CO₃)₄) presentando éste buenas propiedades de regeneración. Sin embargo, este absorbente posee como desventajas, además de una alta temperatura de regeneración, una baja capacidad de captura. También de origen mineral la hidrotalcita (Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆*4H₂O) fue propuesta por Hufton et al⁷ y Ding y Alpay⁸ la cual fue usada como adsorbente de CO₂ a temperaturas moderadas (400-550°C) dando como resultado una baja capacidad de adsorción.

En años recientes, una nueva generación de aceptores sintéticos fueron desarrollados por Ohashi et al⁹, el cual desarrollo una novedosa técnica de separación de CO₂ usando zirconato de litio (Li₂ZrO₃) regenerable como absorbente sólido de CO₂ en un rango de temperatura de 450-700°C. Las ventajas principales de este material son; su baja temperatura de regeneración (810°C) comparada con los absorbentes de origen mineral, los



cuales tienden a sintetizarse a altas temperaturas, y su alta estabilidad térmica, la cual permite un número importante (≥ 50) de ciclos absorción/regeneración sin perder su capacidad de captura. Sin embargo, la velocidad de absorción del Li_2ZrO_3 resulta ser muy lenta. Kato et al.¹⁰ propusieron otros absorbentes basados en litio tales como: ferrita de litio (LiFeO_3), titanato de litio (Li_2TiO_3), metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) usados a varias temperaturas. De entre todos estos el se encontró que el Li_4SiO_4 exhibió la más alta capacidad de absorción (28% más alta que el Li_2ZrO_3) de CO_2 . Ellos expusieron al Li_4SiO_4 a 50 ciclos de absorción/regeneración seguía conservando su capacidad de absorción inicial. No obstante, el incremento de peso (en pruebas de TGA) durante la carbonatación fue solamente el 82% de su capacidad teórica máxima¹⁰.

Esta nueva generación de materiales absorbentes de CO_2 a alta temperatura de origen sintético tales como el como el Li_4SiO_4 y el Li_2ZrO_3 , a pesar de que poseen una adecuada capacidad de absorción, rápida cinética de regeneración y una estabilidad térmica excepcional, están basados en mezclas de óxidos de Li como su componente principal. Este hecho representa una desventaja, ya que el litio y sus compuestos son relativamente menos abundantes en la naturaleza y más costosos comparados con otros metales alcalinos como son el sodio y el potasio. Mezclas de óxidos metálicos como absorbentes de CO_2 basados en sodio (Na) han sido sintetizados y estudiados en nuestro laboratorio¹¹ y se ha observado que específicamente el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) presenta propiedades de absorción de CO_2 similares o incluso superiores a los materiales basados en óxidos de Li^{2,12}. El mecanismo de absorción se basó en la siguiente reacción (1):



donde el Na_2ZrO_3 reacciona de forma reversible con el CO_2 formando el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y el óxido de zirconio (ZrO_2) presentando una temperatura de regeneración de 780°C . En este estudio se encontró que el Na_2ZrO_3 exhibe una cinética de absorción superior comparada con la de los absorbentes basados en Li (Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4)¹³. Sin embargo, se constata que una de las más importantes desventajas que tiene el Na_2ZrO_3 con respecto a sus contrapartes sintéticas es su relativa baja capacidad de absorción de CO_2 .

1.1- El uso de los metales alcalinos como promotores en absorbentes de CO_2

Nakagawa y Ohashi¹⁴ reportaron el uso del carbonato de potasio dispersado (20% peso K_2CO_3) como promotor en el Li_2ZrO_3 . Este promotor fue agregado para aumentar la velocidad de absorción comparada con la del Li_2ZrO_3 puro. Ida y Lin¹² y Ohashi et al.⁹ explicaron mediante un modelo de reacción y datos del TGA-



DSC como la mezcla de Li_2CO_3 y K_2CO_3 forman un eutéctico alrededor de los 500°C , resultando que el Li_2ZrO_3 dopado con K mejoró la cinética de absorción de CO_2 , siendo cerca de 40 veces más rápido que el Li_2ZrO_3 sin dopar. Sin embargo, la cinética de absorción esta restringida por la formación de la mezcla eutéctica Li_2CO_3 - K_2CO_3 a 500°C .

Kato et al.¹⁰ también utilizó otros carbonatos alcalinos como promotores (desde un 5 a un 30% mol) con el fin de mejorar la cinética de absorción del Li_4SiO_4 . Algunos ejemplos de promotores usados por Ohashi et al.⁹ fueron: carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de potasio (K_2CO_3), carbonato de magnesio (MgCO_3) y carbonato de calcio (CaCO_3). El uso de estos promotores incrementó la cinética de absorción del Li_4SiO_4 en aproximadamente 30 veces comparado con los absorbentes no dopados. Sin embargo, las temperaturas de absorción son restringidas a $T \geq 500^\circ\text{C}$ (en el caso del K) donde la región del eutéctico formado entre Li_2CO_3 - K_2CO_3 esta disponible. La Itria también ha sido considerada como promotor, tal como lo reporta Ida et al.¹².

Todos los ejemplos anteriores, en donde dopantes alcalinos fueron utilizados para mejorar la absorción y/o regeneración de CO_2 , resultaron en un aumento tanto de la cinética de absorción, estabilidad térmica de los materiales incrementó de la capacidad de captura de CO_2 a multiciclos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es el estudio del efecto del Li como promotor del Na_2ZrO_3 a fin de incrementar su la capacidad de absorción a alta temperatura sin afectar significativamente las cinéticas tanto de absorción como de regeneración de este para generar un material adecuado para ser utilizado en procesos de producción de hidrogeno mas eficientes.

2.- Metodología experimental

El Na_2ZrO_3 fue sintetizado por el método de reacción en estado sólido según el procedimiento descrito por Lopez-Ortiz et al.¹¹ y usando una relación molar Na/Zr = 1. Una mezcla equimolar de Na_2CO_3 (J.T. Baker) y ZrO_2 (Spectrum Co.) fue calcinada a 900°C por 4 horas y posteriormente dividida en 5 porciones iguales de 2 gramos cada una. Estas porciones fueron separadas para luego ser promovidas con una solución acuosa de LiNO_3 1M (Sigma Aldrich) por el método de impregnación incipiente y usando relaciones molares Li/Na de 0, 0.03, 0.05, 0.10 y 0.25 y nombradas NZ, NZL3, NZL5, NZL10 y NZL25, respectivamente, tal y como lo describe el procedimiento de síntesis de la Figura 1. Después de la impregnación las muestras fueron recalcinadas a 900°C por 1hr. La caracterización de las muestras consistió en difracción de rayos X (DRX, Phillips XPERT-MPD con $\text{CuK}\alpha$) y microscopia electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM 5800LV). La evaluación como absorbente fue realizada por medio de análisis termogravimétrico (TGA, System-Pyris-1

Perkin Elmer). Las condiciones experimentales para la evaluación en el TGA fueron de 600°C, 80% CO₂/Ar para la absorción y 800°C para la regeneración en aire a 100 cm³/min.

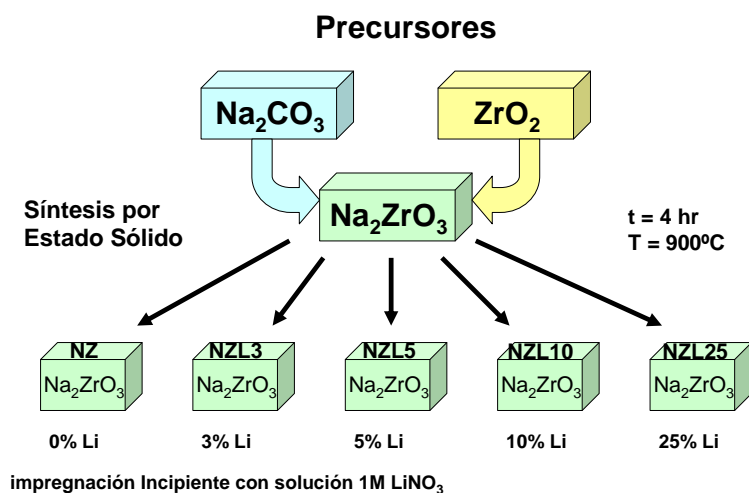


Figura 1. Método de Síntesis del Na₂ZrO₃ Promovido con Li

3.- Resultados y discusión

El patrón de difracción de rayos X de la muestra NZ (Na₂ZrO₃) se presenta en la Figura 2.

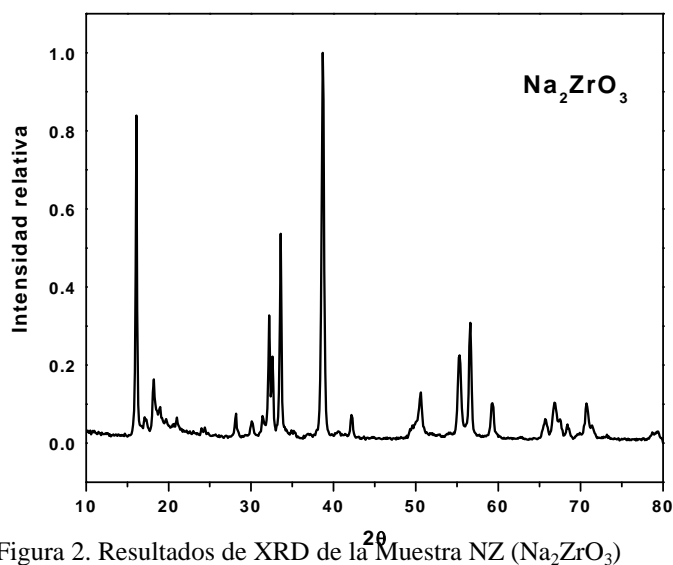


Figura 2. Resultados de XRD de la Muestra NZ (Na₂ZrO₃)

El análisis de la relación de intensidad de este patrón indica la presencia de una mezcla de estructuras cristalinas de Na_2ZrO_3 hexagonal y monoclinica. Este resultado concuerda con lo que reporta Zhao et al.¹⁵, quienes obtuvieron Na_2ZrO_3 con una relación de fases similar cuando los precursores son tratados directamente bajo atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta cuando menos 800°C . Al parecer estas condiciones favorecen que cierta porción de fase monoclinica se transforme a hexagonal.

Por otro lado, las muestras de Na_2ZrO_3 promovidas con Li solo exhiben la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 , como se observa en sus respectivos patrones de DRX que se presentan en la Figura 3.

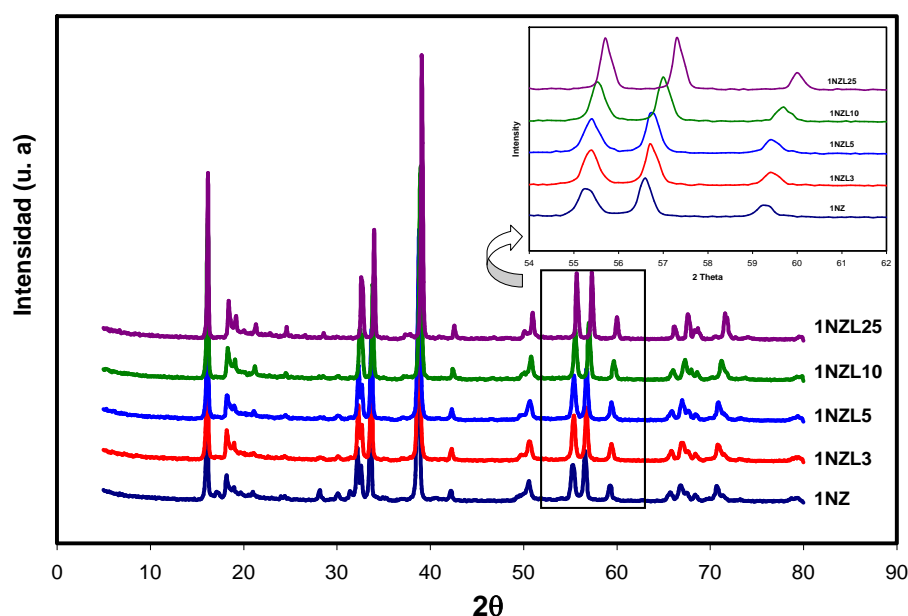


Figura 3. Resultados de DRX de las Muestras de Na_2ZrO_3 promovidas con Li

Sin embargo, los patrones de difracción de los Na_2ZrO_3 promovidos presentan un desplazamiento de las señales características hacia mayores valores de 2θ al incrementar el contenido de Li con respecto al material sin promotor. Este comportamiento se puede atribuir a una disminución en la distancia interplanar de la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 asumiendo la sustitución de algunos átomos de Na por átomos de Li en la estructura total¹⁶. Esto es consecuencia de la solubilidad que existe del Li en la estructura del Na_2ZrO_3 la cual se reporta de un máximo de 0.6 ¹⁷ y que da lugar a estructuras del tipo $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ que se reflejan en el desplazamiento observado en la Figura 3. Este desplazamiento se da en todas las muestras promovidas ya que

NZL25 ($\text{Li}/\text{Na} = 0.25$), la cual contiene la mayor cantidad de Li no alcanza a rebasar el límite de solubilidad, como lo reportan Pfeiffer et al.¹⁷.

La Figura 4 presenta las imágenes de SEM de las NZ y NZL10. La muestra NZ (sin promover) exhibe una morfología compuesta de aglomerados de partículas esféricas de entre 2-3 μm , lo cual concuerda con lo reportado por Zhao et al.¹⁵ bajo condiciones de síntesis similares al presente trabajo. Mientras que la morfología de NZL10, muestra aglomerados y partículas de mayor tamaño (2-5 μm). Esto puede explicarse a que las muestras promovidas fueron expuestas a un paso de calcinación adicional (1h a 900°C) después de ser impregnadas con LiNO_3 . Las muestras promovidas con Li restantes presentan morfologías semejantes a la que se observa en la muestra NZL10.

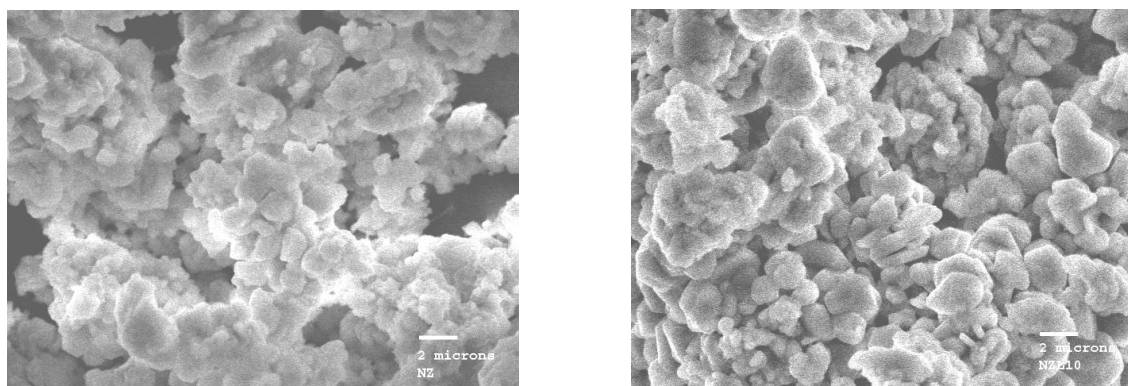


Figura 4. Imágenes de SEM de las Muestras NZ (izquierda) NZL10 (derecha)

La Figura 5 presenta los resultados de absorción de CO_2 y regeneración obtenidos por TGA, donde la fracción peso absorbida es graficada contra el tiempo para un ciclo de absorción-regeneración de las muestras de Na_2ZrO_3 .

Analizando esta Figura, se puede observar que la cantidad de Li en la estructura del Na_2ZrO_3 no es suficiente para provocar una modificación significativa tanto en la cinética de absorción como en la de regeneración. Sin embargo, si se puede apreciar que a medida que se aumenta el contenido de Li (al menos hasta el 10%) genera un incremento en la cantidad de CO_2 capturado. Por ejemplo, después de 5 minutos de haber iniciado la absorción, el orden de menor a mayor cantidad de CO_2 absorbido es como sigue: $\text{NZL25} < \text{NZ} < \text{NZL3} < \text{NZL5} < \text{NZL10}$, esto daría por consecuencia una mayor cantidad de metal carbonatado (Me_2CO_3 , $\text{Me} = \text{Li}$ y

Na) hasta alcanzar un límite que esta entre el 10 y 25 % mol de Li, ya que la muestra NZL25 presenta según los resultados de la Figura 5 una menor capacidad de captura de CO_2 (a $t = 5$ min) comparada con la muestra NZ. Este comportamiento del NZL25 puede ser atribuido a la disminución en la cinética de absorción de CO_2 , y que es generado por la existencia de un mayor contenido de la estructura $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ que presumiblemente presenta un comportamiento cinético lento y similar al del Li_2ZrO .

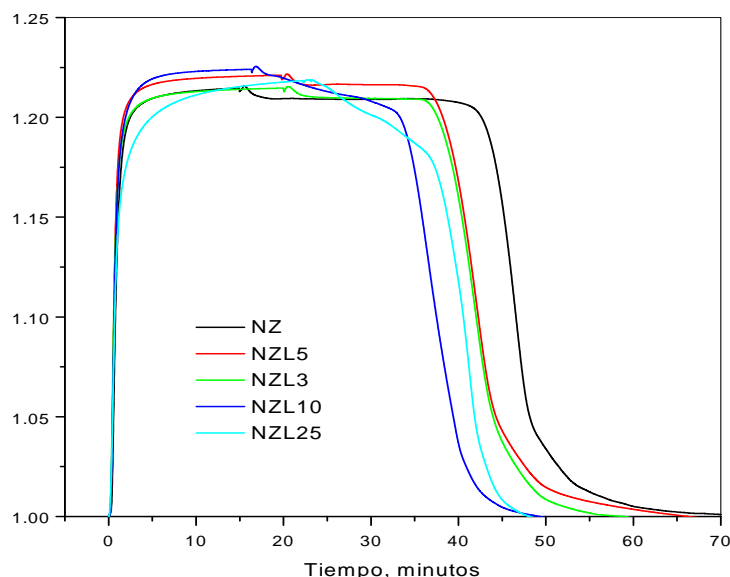


Figura 5. Resultados de TGA de Absorción y Regeneración de las Muestras de Na_2ZrO_3

El incremento en la capacidad de CO_2 a medida que aumenta el contenido de Li puede explicarse a que el material promovido cuenta con una mayor cantidad de metal disponible a carbonatar y menor cantidad de ZrO_2 , la cual es inerte hacia la reacción de absorción generando una absorbente más eficiente. Cuando un átomo de Li sustituye a uno de Na en la estructura del Na_2ZrO_3 provoca la formación de una fase del tipo $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ y deja Na libre de la estructura para formar otra, del tipo Na_4ZrO_4 . En la literatura se reporta¹⁸ que el óxido de zirconio (ZrO_2) reacciona con el carbonato de sodio (Na_2CO_3) mediante la reacción inversa (1) para formar el Na_2ZrO_3 . Sin embargo, si el sodio se encuentra en exceso, éste formará la estructura de Na_4ZrO_4 , la cual también puede ser predeterminada a partir de diagramas de fase basados en datos termodinámicos¹⁹.

El hecho de que un contenido cercano o mayor al 25% mol de Li en el Na_2ZrO_3 se traduzca en una disminución de la cinética de absorción esta relacionada a una mayor formación de esta fase intermedia ($\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$) ya que presumiblemente presenta un comportamiento cinético lento y similar al del Li_2ZrO_3 ¹¹. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Pfeiffer et al.¹⁷ y por Gamboa Hernández et al.²⁰.

El análisis de la cinética de regeneración de los absorbentes (Figura 5) indica que prácticamente se mantiene sin cambios, con respecto a la muestra sin promover (NZ). Sin embargo, las muestras NZL10 y NZL25 presentan un comportamiento diferente cuando se exponen a concentraciones menores de CO_2 (inicio de la regeneración), el cual puede ser asociado a la formación de una mayor cantidad de la fase $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ lo que concuerda con lo reportado por Gamboa Hernández et al.²⁰ y la cual presumiblemente sea mas sensible a la presión parcial de CO_2 .

La Tabla 1 reporta la conversión de los absorbentes sintetizados en el presente trabajo a partir de los resultados de TGA a diferentes tiempos de absorción. Es importante hacer notar que para determinar la conversión de cada uno de los absorbentes se comparó con la capacidad de absorción teórica máxima, teniendo en cuenta que es diferente para cada una de estos.

Tabla 1. Conversión de la Absorción CO_2 a Diferentes Tiempos

Muestra	Conversión (%)				
Tiempo (min)	NZ	NZL3	NZL5	NZL10	NZL25
2.5	97	97	97	96	92
4	98	97	97	97	93
6	98	97	98	97	93
8	98	97	98	97	94
12	98	98	98	97	94

En esta Tabla se puede apreciar que el absorbente que presenta mayores conversiones es NZ seguida por NZL5, NZL3, NZL10 y finalmente NZL25. Sin embargo, las diferencias en conversión no son muy significativas, con excepción de la muestra NZL25 la cual alcanza una disminución de ~5 % con respecto a NZ (2.5 min). Estos resultados de TGA indican que tiene un efecto positivo la adición del Li al Na_2ZrO_3 , ya que genera un incremento en la capacidad de absorción de CO_2 sin modificar sus cinéticas de absorción y regeneración.



4.- Conclusiones

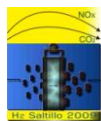
Los resultados muestran que la adición del Li (hasta 25%) en la estructura del Na_2ZrO_3 no modifica significativamente las cinéticas de absorción ni de regeneración. Sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de Li (hasta alcanzar un límite entre el 10 y 25 % mol de Li) en el Na_2ZrO_3 este se refleja en un incremento de la cantidad de CO_2 capturado debido a que el material promovido cuenta con una mayor cantidad de metal disponible a carbonatar y menor cantidad de ZrO_2 , la cual es inerte hacia la reacción de absorción generando una absorbente más eficiente. El orden de menor a mayor cantidad de CO_2 absorbido por las muestras fue: $\text{NZL25} < \text{NZ} < \text{NZL3} < \text{NZL5} < \text{NZL10}$. La disminución de la cinética de absorción que presenta la muestra NZL25 se explica a partir de que existe un mayor contenido de la estructura $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{ZrO}_3$ que presumiblemente presenta un comportamiento cinético lento y similar al del Li_2ZrO_3 .

5.- Agradecimientos

Esta investigación fue posible gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., CIMAV bajo el proyecto 40118-Y. La ayuda del M. en C. Enrique Torres en la obtención de los patrones de difracción rayos X es apreciada.

6.- Referencias

- ¹ E. L. Draper, R. A. Becker, Research and Development Needs for the Sequestration of Carbon Dioxide as Part of a Carbon Management Strategy, The National Coal Council: Washington, D. C. (2000).
- ² M. Kato, S. Yoshikawa, K. Essaki, K. Nakagawa "Novel CO_2 Absorbents Using Lithium-containing Oxides" In Toshiba Corporation. INTERMAC, Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers' Association, Joint Technical Conference, Paper ID: SE-3 (2001) 1021.
- ³ Lopez-Ortiz, A, Harrison, D. P., "Hydrogen Production Using Sorption-Enhanced Reaction", Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 5102.
- ⁴ A. Silaban, D. P. Harrison "Characteristics of the reversible reaction between CO_2 (g) and calcined dolomite" Chem. Eng. Comm., 147 (1996) 149.
- ⁵ C. Han, D. P. Harrison "Multicycle performance of a single-step process for H_2 production", Sep. Sci. Tech., 32 (1997) 681.
- ⁶ A. Bandi, M. Specht, P. Sichler, N. Nicoloso "In situ gas conditioning in fuel reforming for hydrogen generation", 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, Morgantown West Virginia, (2002). http://www.zsw-bw.de/en/docs/research/REG/pdfs/REG_5th_ISGC_2002.pdf.



- ⁷ J. R. Hufton, S. G. Mayorga, S. Sircar "Sorption Enhanced Reaction Process for Hydrogen. Production" , AICHE J. 45 (1999) 248.
- ⁸ Y. Ding, E. Alpay, "High Temperature Recovery of CO₂ from Flue Gases Using Hydrotalcite Adsorbent", Process Saf. Environ. Prot. 79 (2001) 45.
- ⁹ T. Ohashi, K. Nakagawa "Effect of Potassium Carbonate Additive on CO₂ Absorption in Lithium Zirconate Powder" In Materials and Devices Research Laboratories, Research and Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki, Japan. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1999) 547 Solid-State Chemistry of Inorganic Materials II, 249-254.
- ¹⁰ M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa, "Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentration", J. of Materials Science Letters, 21 (2001) 485.
- ¹¹ A. López Ortiz, N. G. Pérez Rivera, A. Reyes Rojas, D. Lardizábal Gutiérrez "Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides", Sep. Sci. Tec. 39 (2004) 3559.
- ¹² J. Ida, R. Xiong, Y. S. Lin "Synthesis and CO₂ Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate", Separation and Purification Tech., 36 (2004) 41.
- ¹³ D. Barraza Jiménez, V. Collins-Martínez, A. Reyes Rojas, V. Guzmán-Velderrain, A. López-Ortiz, Proceedings of the 2004 AIChE Annual Meeting/ November 10th Austin, TX, Novel Developments in Adsorption (2004) 263.
- ¹⁴ K. Nakagawa, T. J. Ohashi, "A Novel Method for CO₂ Capture from High Temperature Gases", J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1344
- ¹⁵ T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, R. Magnus, a C. De, "Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃", Chem. Mater., 19 (2007) 3294.
- ¹⁶ S. Y. Li, Y. M. Xiong, W. Q. Mo, R. Fan, C. H. Wang, X. G. Luo, Z. Sun, H. T. Zhang, L. Li, L. Z. Cao and X. H. Chen, "Alkali metal substitution effects in Mg_{1-x}A_xB₂ (A=Li and Na)" , Phys. C: Superconductivity, 363 (2001) 219.
- ¹⁷ H. Pfeiffer, E. Lima, P. Bosch, "Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2): A Hierarchical Architecture Effects", Chem. Mater. 18 (2006) 2642.
- ¹⁸ Encyclopedia Britannica Volume V28, (1991) 991.
http://encyclopedia.jrank.org/YAK_ZYM/ZIRCONIUM.html
- ¹⁹ D. Smruti, Sood D. D. Prasad R., "Phase diagram and thermodynamic calculations of alkali and alkaline earth metal zirconates", J. Nucl. Mater. 228 (1996) 83.
- ²⁰ L. O. Gamboa Hernández, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A. López Ortiz, "Synthesis, Characterization and High Temperature CO₂ Capture Evaluation of Li₂ZrO₃-Na₂ZrO₃ Mixtures", J. New Mater. Electrochem. Syst., 11 (2008) 137.



**PREPARACION DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA UTILIZANDO
IRRADIACION DE ULTRASONIDO PARA LA CAPTURA DE CO₂**

J.A.J. Martínez¹, S. P. Paredes¹, M. A. Valenzuela¹, M. L. Hernández¹

¹Lab.Catálisis y Materiales. ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, 07738, México, D.F.
Tel : (55)5729-6000, ext. 55293, correo electrónico: sparedesc@ipn.com.mx

RESUMEN

Se prepararon Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH) Al-Mg por los métodos de: coprecipitación, sol gel y reconstrucción de la estructura asistidos por irradiación de ultrasonido. Los componentes interlaminares para cada método fueron respectivamente: nitrato, etóxido-acetilacetato y metavanadato. La optimización de la síntesis, se efectuó mediante difracción de rayos-X. Se estudió el efecto de diversos parámetros en la síntesis: pH, tiempo y potencia de irradiación de ultrasonido, además, para el método de reconstrucción se evaluaron la temperatura y el tiempo de calcinación. En todos los casos se encontró que el empleo de métodos asistidos por ultrasonido resultan ser más eficientes y económicos que los métodos convencionales reportados (autoclave), además tienen la ventaja, de poder controlar propiedades tales como: la cristalinidad, la porosidad y la superficie específica que dependen significativamente del método de preparación, del tiempo de irradiación y del tipo de componente interlaminar. Con lo anterior se busca sintetizar materiales interlaminares aniónicos, muy escasos en la naturaleza, con mejores propiedades que los adsorbentes tradicionales utilizados para la captura de CO₂.

Palabras clave: Compuestos Tipo Hidrotalcita, irradiación de ultrasonido, captura de CO₂.

1.- Introducción

En años recientes los CTH de la familia de las arcillas aniónicas, han tenido gran aplicación en las áreas catalíticas, médicas, industriales y como sorbentes. Estos compuestos como tales son muy poco frecuentes en la naturaleza, de ahí la necesidad de emplear nuevas tecnologías de síntesis, como son los métodos de irradiación con ultrasonido o microondas. La estructura de un CTH se puede representar por la formula general¹.

$$\left[\left(M^{II} \right)_{1-x} \left(M^{III} \right)_x (OH)_2 \right]^{x+} \left(A_{x/n}^{n-} \right) mH_2O$$

Donde:

M^{II} y M^{III} representan metales mono, di y trivalentes respectivamente

A^{n-} representa a un anión interlaminar de carga n

x representa la relación metálica molar $x = \left[\frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}} \right]$ en el intervalo de 0.20 a 0.33

m número de moléculas de agua

Para entender la estructura de los CTH es conveniente partir de la estructura de la brucita $Mg(OH)_2$, el cual es un mineral compuesto por unidades octaédricas con átomos centrales de Mg^{2+} coordinados hexaédricamente con grupos OH situados en los vértices del octaedro, de forma tal que cada grupo OH comparte su vértice con tres unidades octaédricas formando así una capa infinita (Figura 1a). Estas capas están dispuestas unas sobre otras unidas mediante enlaces de hidrógeno formando así una red cristalina compacta². Cuando un ión M^{II} es sustituido isomórficamente por un ión trivalente con un radio iónico similar M^{III} , una carga positiva es generada en la capa octaédrica, misma que se compensa con aniones en teoría de cualquier tipo, generando así un espaciado interlaminar que también es ocupado por moléculas de agua (Figura 1b). Se ha reportado que el anión más afín a esta estructura es el CO_3^{2-} en el caso de la hidrotalcita³.

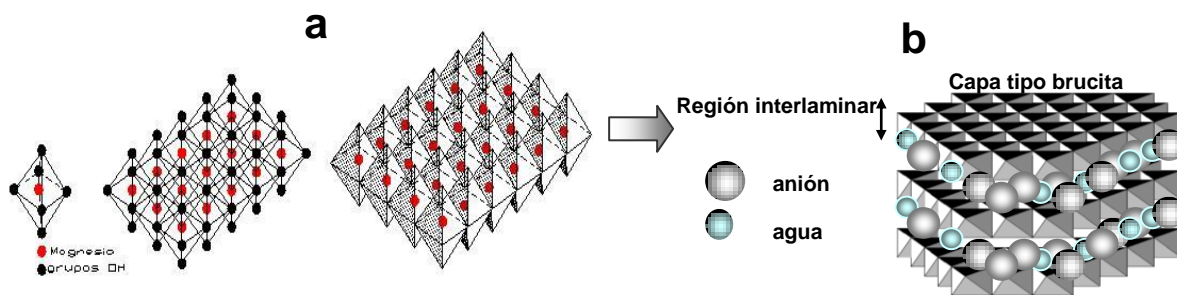
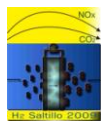


Figura 1. a) Representación de una capa de brucita y b) Representación de un compuesto tipo hidrotalcita.



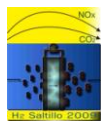
En cuanto a los aniones interlaminares que compensan la capa tipo brucita, se han estudiado las propiedades de retención aniónica de los compuestos tipo hidrotalcita y se ha comprobado que existe una fuerte dependencia entre la distancia interlaminar, el tamaño y la carga de los aniones intercalados. Estudios realizados predicen que los compuestos tipo hidrotalcita intercambian aniones selectivamente en el siguiente orden⁴: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^- > ClO_4^- > NO_3^- > CH_3COO^-$.

Estas propiedades apuntan al importante papel que pueden desarrollar los compuestos tipo hidrotalcita, en la sorción de aniones indeseables en efluentes acuosos o gaseosos (CO_2)⁵. Con esta finalidad surgió la propuesta de utilizar este tipo de materiales para la captura de CO_2 , mejorados texturalmente por las técnicas de obtención propuestas (irradiación de ultrasonido) y por el tipo de anión interlaminar propuesto (nitrato, etóxido-acetilacetato y metavanadato) de fácil intercambio, los cuales se evaluarán entre sí en la sorción de CO_2 reconocido como producto indeseable de la síntesis de H_2 ⁶. Se aclara que en este trabajo solo se abordará la síntesis de estos materiales, y en trabajos futuros se tratará la parte de la captura cuyas evaluaciones se están realizando actualmente, tomado como referencia materiales adsorbentes utilizados comúnmente en la captura de CO_2 como es el caso de las arcillas aniónicas (zeolitas) y del carbón activado⁷.

Retomando la parte de la síntesis, el uso de irradiación de ultrasonido en la etapa de cristalización en los métodos de coprecipitación y sol gel tradicionales, permite llevar a cabo la obtención de CTH en condiciones de operación mucho menos agresivas (baja presión y temperatura), los cuales requieren del uso de un autoclave para lograr las condiciones necesarias para el proceso de cristalización durante la síntesis, así como también la reducción de los tiempos necesarios para llevar a cabo la síntesis. Por otro lado estos métodos permiten además controlar el tamaño del cristal sintetizado teniendo como consecuencia, un valor controlado en cuanto al área específica y de la porosidad del material sintetizado; siendo estos parámetros importantes para las aplicaciones en lo que a sorción se refiere^{8,9 y 10}.

La optimización del proceso de síntesis se efectuó mediante el análisis de difractogramas de rayos-X de las muestras sintetizadas, ensayando diversos factores como: el pH, el tiempo y la potencia de irradiación.

Las muestras sintetizadas por esta técnica fueron llamadas: CTHN, UEA y HTMVA y HTMVB, con componentes interlaminares nitrato, etóxido-acetilacetato, metavanadato en medio ácido y metavanadato en medio básico respectivamente.



2. - Condiciones experimentales

2.1 *Compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al con componente interlaminar nitrato sintetizado por el método de coprecipitación mediante irradiación de ultrasonido (CTHN)*

Se preparó una solución con 0.5 L de agua y 28.087 g de nitrato de aluminio nonahidratado y 57.59 g de nitrato de magnesio hexahidratado, a esta solución se le llamó A. Además se preparó una solución con 1L de agua y 23.95 g de hidróxido de sodio, a esta solución se le nombró como B. Se adicionaron de manera simultánea gota a gota las soluciones A y B, a manera de mantener el pH en aproximadamente en 12, el gel obtenido se irradió en un baño de ultrasonido (Elma D-78224 con una potencia máxima de trabajo de 4.8 kW) utilizando el 50 % de la potencia del baño (2.4 kW), durante 10 min (20 ó 30 min según tiempo de síntesis) a una frecuencia de 25 KHz (en modo de pulsos) y una temperatura de 80 °C. Después del tratamiento con ultrasonido, el material se lavó con agua desionizada hasta no observar la separación de las fases, secando el material a 70 °C. Las muestras obtenidas irradiadas a 10, 20 y 30 min fueron llamadas CTHN10, CTHN20 y CTHN30 respectivamente.

2.2 *Compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al con componentes interlaminares etóxido-acetilacetinado sintetizado por el método sol gel mediante irradiación de ultrasonido (UEA)*

Se preparó una solución con etanol en agua acidificada con ácido clorhídrico (al 33% en agua), se adicionó 4.52 g de etóxido de magnesio y 4.32 g de acetilacetato de aluminio. A continuación se irradió en un baño de ultrasonido (Elma D-78224 a las mismas condiciones que la nitrada por 30 min. Transcurrido este tiempo, se adicionó 4 mL de agua desionizada, se ajustó el pH con hidróxido de amonio a un valor de 11.5. El gel resultante, se sometió nuevamente a irradiación de ultrasonido para formar el sólido cristalino-CTH, durante 10, 20 y 30 min según la muestra a preparar, controlando la temperatura a 80 °C. El material resultante fue lavado con etanol, hasta no observar la separación de las fases y secado a 60 °C. Las muestras obtenidas irradiadas a 10, 20 y 30 min fueron designadas como UEA10, UEA20 y UEA30 respectivamente.

2.3 *Compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al reconstruido con metavanadato de sodio por irradiación de ultrasonido en medio básico (HTMVB)*

Se tomaron 25 g de CTHN10 calcinado a 600 °C por 18 horas en atmósfera inerte, el sólido se mezcló con 300 mL de agua desionizada a continuación se le adicionó 8.52 g de metavanadato de sodio; la mezcla obtenida se coprecipitó con una solución de hidróxido de sodio al 3 % en un reactor, mediante la cual se mantuvo el pH en 10. La mezcla obtenida se irradió en un baño de ultrasonido utilizando (mismas condiciones que 2.1 y 2.2) por 3, 5, 8, 10, 20 y 40 min según la muestra a preparar a continuación se lavó en

repetidas ocasiones con agua destilada, hasta un pH de 8; el sólido cristalino fue secado a 70 °C. Las muestras preparadas fueron nombradas como: HTMV-3B, HTMV-5B, HTMV-5B, HTMV-10B, HTMV-20B y HTMV-40B dependiendo de los minutos de irradiación de ultrasonido durante la síntesis.

2.4 Compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al reconstruido con metavanadato de sodio por irradiación de ultrasonido en medio ácido (HTMVA)

Se efectuó el mismo procedimiento con la variante que en punto 2, el pH fue controlado en un valor de 4 con HCl. Las muestras sintetizadas fueron designadas como: HTMV-10A, HTMV-20A y HTMV-40^a con base en el tiempo de irradiación con ultrasonido.

Para dar seguimiento al proceso de síntesis, se empleó un difractómetro Siemens D-500, con ánodo de cobre y monocromador de haz difractado. Los CTH obtenidos se compararon con la tarjeta JCPDS-220700.

3.- Resultados y discusión

Se pone como ejemplo a los sistemas HTMVA y CTHMVB, para explicar detalladamente el proceso de optimización de la síntesis, los sistemas CTHN y UEA se optimizaron de igual manera y solo se presentan los resultados de los materiales óptimos que se utilizarán en el proceso de sorción de CO₂.

Para la optimización del proceso de síntesis por reconstrucción de la estructura con irradiación de ultrasonido se estudiaron los efectos: del pH, del tiempo y de la potencia de irradiación, mediante difracción de rayos X. En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras HTMV-10A, HTMV-20A y HTMV-40A, sintetizadas por la técnica descrita en medio ácido a: 10, 20 y 40 minutos de irradiación de ultrasonido respectivamente.

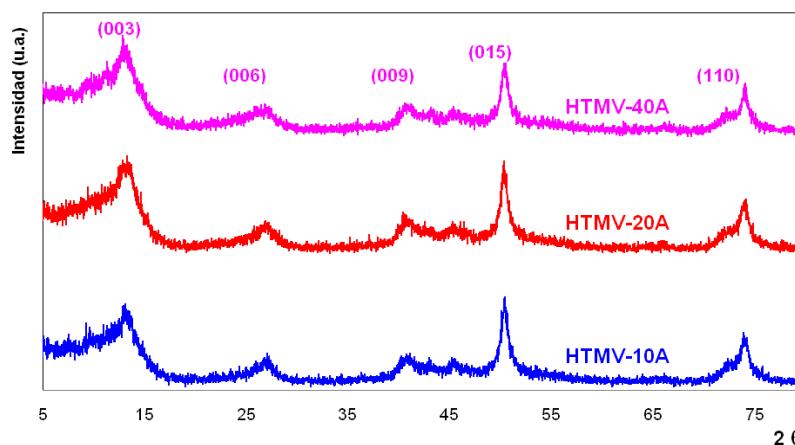


Figura 2. Difractogramas de rayos X para las muestras HTMV-10A, HTMV-20A y HTMV-40QA en medio ácido.

Se observa en todos los casos que los picos de difracción corresponden a CTH libres de impurezas. En cuanto al tiempo de irradiación, a medida que este se incrementa las muestras sintetizadas pierden cristalinidad aunque no de manera significativa, lo que indica que mayores tiempos de irradiación se obtienen estructuras menos ordenadas con menores tamaños de partícula. Sí se compara con la tarjeta JCPDS-220700 para con componente interlamilar carbonato, se observa que el pico de difracción 003 presenta un corrimiento a la derecha en promedio de 1.88° en 2θ , tomando como base el pico 003, lo que indica una contracción del espaciamiento interlamilar fue de 1.1 \AA . Se observa además que estos picos son muy anchos en comparación con el CTH de la tarjeta, lo que indica que el tamaño promedio de los cristales obtenidos es más pequeño, otra diferencia que se aprecia con base a la muestra carbonatada, es la mayor intensidad del pico 015, lo que indica que existe un mayor crecimiento de los cristales en esa dirección.

La Figura 3 representa los difractogramas de rayos X de las muestras HTMV-10B, HTMV-20B y HTMV-40B, sintetizadas en medio básico irradiadas con ultrasonido a 10, 20 y 40 minutos.

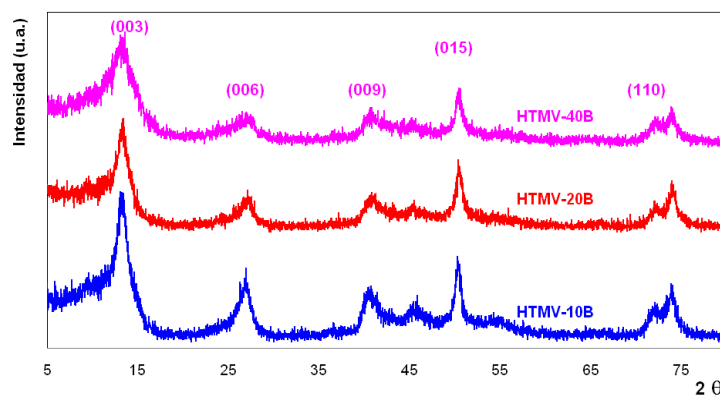


Figura 3. Difractogramas de rayos X para las muestras HTMV-10B, HTMV-20B y HTMV-40B en medio básico.

Se puede comentar que básicamente sigue el mismo patrón de comportamiento que las muestras sintetizadas en medio ácido, es decir mayores tiempos de irradiación producen muestras menos cristalinas.

Si se comparan las muestras sintetizadas en medio ácido y básico (Figura 4) a un mismo tiempo de irradiación, se observa que en todos los casos las muestras sintetizadas en medio básico son más cristalinas tomando como base el pico de difracción 003, se observa además para las muestras sintetizadas a 10 minutos de irradiación (HTMV-10A y HTMV-10B) que los picos de difracción están mejor definidos y el cambio de cristalinidad de un medio a otro es más evidente.

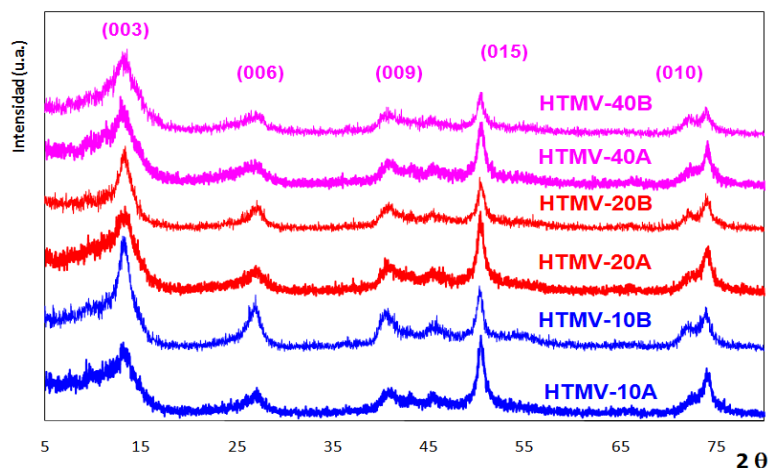


Figura 4. Comparativo de las series HTMVA y HTMVB sintetizadas en medio ácido y básico respectivamente.

Con base a los resultados obtenidos se recomienda realizar el proceso de síntesis a pH básico, ya que se obtienen muestras más ordenadas de tamaño de cristal mayor. Con el fin de optimizar el proceso de síntesis y con base a la sensibilidad observada a 10 minutos se sintetizaron muestras a 3, 5, 8 y 10 minutos de irradiación en medio básico las cuales se compararan con una muestra sin irradiar denominada HTMV-0B.

La figura 5 contiene los difractogramas de las muestras sintetizadas: a) muestra HTMV-0B sin irradiación con ultrasonido y b) muestras a 3,5, 8 y 10 minutos de irradiación de ultrasonido en medio básico.

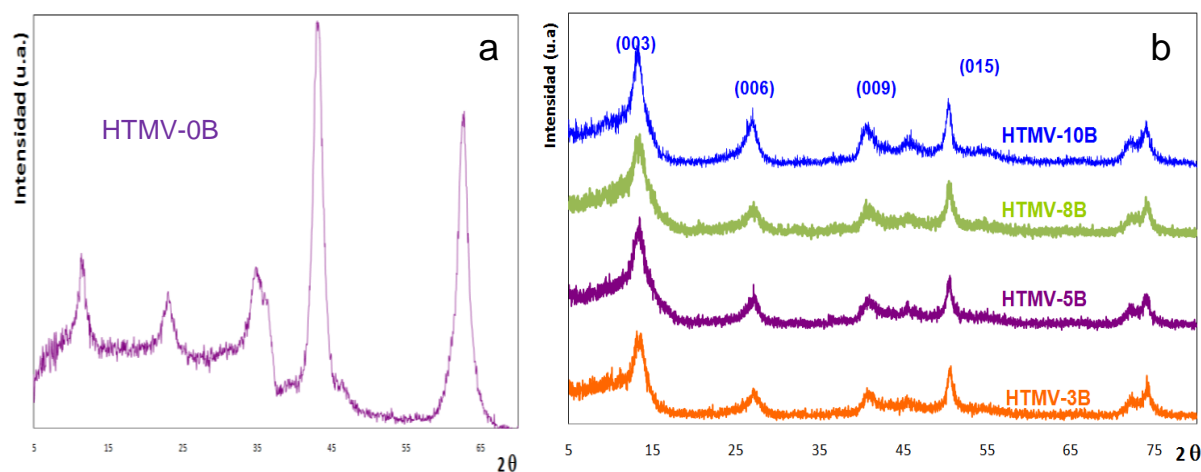
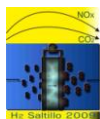


Figura 5. Difractogramas de rayos X para las muestras sintetizadas en medio básico: a) HTMV-0B sin irradiación de ultrasonido y b) HTMV-3B, HTMV-5B, HTMV-8B y HTMV-10B.



Contrario a lo observado para tiempos de irradiación de ultrasonido mayores de 10 minutos, se tiene que a medida que aumenta el tiempo de irradiación se incrementa la cristalinidad u ordenamiento (Figura 6b), lo cual indica que los tiempos óptimos de síntesis oscilan de 3 a 10 minutos, dependiendo del grado de cristalinidad y tamaño de partícula deseado; cabe destacar que a tan solo 3 minutos de irradiación se logran obtener CTH puros con componente interlamilar metavanadato, se ensayó además que a tiempos menores de irradiación (3 minutos) no se logra obtener la estructura deseada como se muestra en la Figura 1.4a.

En cuanto a la potencia de irradiación cabe mencionar que se ensayaron 2 potencias a 25 y 45 KHz, teniendo en todos los casos que a 25 KHz a un mismo tiempo de irradiación se obtuvieron muestras con mayor cristalinidad.

En la Tabla 1 muestra los valores de las áreas superficiales específicas determinadas por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) multipunto y el tamaño promedio de poro determinado por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Tabla 1. Area superficial específica y tamaño de poro para las series HTMVB y HTMVA.

Serie	Muestra	Area sup. Esp. BET [m ² /g]	Tamaño de poro BJH [Å]
HTMVB	HTMV-3B	0.4533	107.8876
	HTMV-5B	0.6276	146.4681
	HTMV-8B	1.5489	157.2934
	HTMV-10B	2.2342	201.8847
	HTMV-20B	1.5478	187.7871
	HTMV-40B	1.6384	150.6416
HTMVA	HTMV-3A	0.2112	192.5231
	HTMV-5A	0.3425	173.2352
	HTMV-8A	0.7253	162.5842
	HTMV-10A	0.8026	145.1489
	HTMV-20A	No determinado	No determinado
	HTMV-40A	No determinado	No determinado

Puede observarse para la serie HTMVB que las muestras sintetizadas de 3 a 10 min de irradiación de ultrasonido, que a medida que se incrementa el tiempo de irradiación los valores del área superficial específica y del tamaño promedio de poro se incrementan, aunque al pasar de 10 a 20 y 20 a 40 minutos de irradiación de ultrasonido se invierte la tendencia, es decir el valor del área superficial específica y del tamaño promedio de poro disminuyen, lo cual acorde a lo observado por difracción de rayos X, la muestra más cristalina presenta mayor valor de área superficial específica y mayor porosidad. Para la serie HTMVA se observa el mismo patrón de comportamiento aunque los valores correspondientes a la porosidad se

comportaron de manera inversa. Al comparar ambas series se observa que en todos los casos a un mismo tiempo de irradiación las muestras sintetizadas en medio básico presentan valores mayores de área específica. De esta manera se tiene que la muestra más cristalina y que presenta mejores propiedades texturales para la sorción del CO_2 (mayor valor de área superficial específica ($2.23 \text{ m}^2/\text{g}$) y mayor porosidad (201.8 \AA)) de ambas series HTMVA y HTMV, fue la muestra HTMV-10B sintetizada en medio básico a potencia de 25 KHz a 10 minutos de irradiación de ultrasonido.

Para las series CTHN y UEA el procedimiento de optimización se efectuó de la misma manera que para las HTMVA y HTMVB obteniendo los siguientes resultados.

Serie CTHN

Los difractogramas de rayos X presentados en la Figura 6 corresponden a las muestras CTHN10, CTHN20 y CTHN30, sintetizadas por el método coprecipitación con irradiación de ultrasonido.

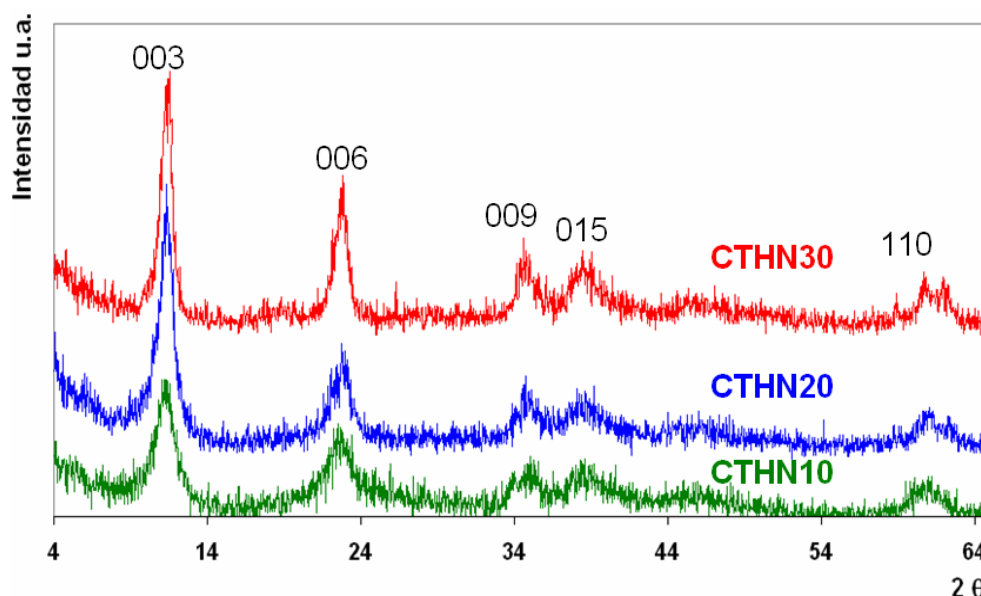
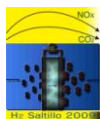


Figura 6. Difractogramas de rayos X de los CTH CTHN10, CTHN20 y CTHN30.

Se puede observar el mismo comportamiento que para las series con metavanadato (HTMVB y HTMVA) es decir que al incrementar el tiempo de irradiación con ultrasonido, se favorece la cristalización aunque para esta serie abajo de 10 minutos de irradiación con ultrasonido no se logró obtener de manera pura, la fase cristalina correspondiente a un CTH y en este caso el tiempo óptimo de síntesis (muestra más cristalina) fue de 30 min, a tiempos mayores de irradiación se observó que la muestra pierde cristalinidad.



En la Tabla 2 se reportan las áreas superficiales específicas obtenidas por el método BET multipuntos, para las muestras sintetizadas. Puede apreciarse de manera general que a medida que se incrementa el tiempo de irradiación de ultrasonido, los valores de las áreas superficiales específicas y del tamaño promedio de poro tienden a disminuir. Al comparar con las series HTMBV y HTMVA sigue la misma correspondencia área-tamaño de poro, es decir a mayores valores de área mayores valores de poro promedio.

Tabla 2. Valores de área superficial específica y del tamaño promedio de poro de los CTH: CTHN10, CTHN20 y CTHN30.

Muestra	Area superficial específica BET [m ² /g]	Tamaño de poro BJH [Å]
CTHN10	81.2	29
CTHN20	79.4	24
CTHN30	58.9	22

Para este caso la muestra con mayores posibilidades para la captura de CO₂ con base a las características texturales más que por la cristalinidad es la muestra CTHN-10B, ya que en trabajos anteriores hemos encontrado dependencia en cuanto a la sorción de aniones con el área superficial específica y la porosidad más que con la cristalinidad^{8y9}.

Serie UEA

Los difractogramas de rayos-X presentados en la Figura 7 corresponden a las muestras UEA10, UEA20 y UEA30, sintetizadas por el método sol-gel con irradiación de ultrasonido. Puede observarse que siguen básicamente el mismo comportamiento que las series HTMBV, HTMVA y CTHN por lo que al incrementar el tiempo de irradiación con ultrasonido, se favorece la cristalización en este caso se replican los tiempos que para la serie CTHN y nuevamente debajo de 10 minutos no se logra obtener la fase cristalina característica de los CTH, en este caso al comparar con la tarjeta 220700, de nueva cuenta el espaciamiento interlaminar casi del mismo tamaño que para el anión carbonato, lo que indica que en este caso los aniones interlaminares se posicionaron paralelamente a las láminas de brucita modificada^{8y10}.

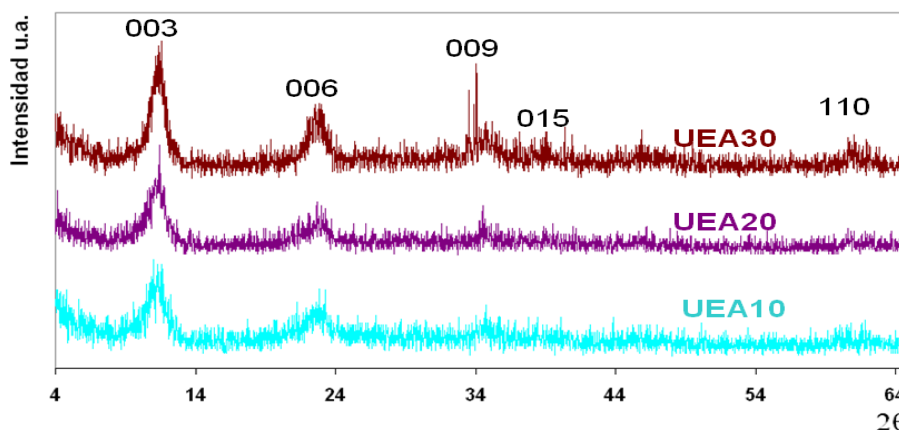


Figura 7. Difractogramas de difracción de rayos X de los CTH UEA10, UEA20 y UEA30.

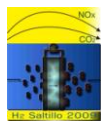
En la Tabla 3 se reportan los valores del área superficial específica calculados por el método BET multipunto y el tamaño promedio de poro determinado por el método BJH para los CTH con componente etóxido-acetilacetato serie UEA.

Tabla 3. Valores del área superficial específica y del tamaño promedio de poro de los CTH UEA10, UEA20 y UEA30.

Muestra	Area superficial específica BET [m ² /g]	Tamaño de poro BJH [Å]
UEA10	248	36.41
UEA20	241	35.39
UEA30	221	33.61

Como se observa que en esta serie los valores varían en menor proporción que para las series HTMVb, HTMVa y CTHN aunque mantiene la tendencia en cuanto al comportamiento observado en relación al valor del área superficial y la porosidad, mayores porosidades dan como resultado en estas muestras, mayores valores de áreas superficiales específicas. Para este caso al igual que en la serie nitrada (CTHN) se selecciona en base a las propiedades texturales, a la muestra sintetizada a 10 minutos de irradiación (UEA10).

Finalmente al comparar todo los materiales seleccionados en cuanto a sus propiedades texturales, es notorio que cada espécimen posee características interesantes y únicas que justifican su empleo para la sorción del CO₂, pues cada uno prevé un comportamiento específico que pueda orientar a determinar que material, con base al costo beneficio, es el más idóneo para la captura del CO₂. Las propiedades que sobresalen en cada serie son:



- Muestra HTMV-10B: mayor ordenamiento o cristalinidad de toda su serie, valor de área superficial muy bajo comparado con las muestra CTHN10 y UEA10, pero muy alta porosidad (202 \AA) lo cual podría prever gran movilidad para el CO_2 durante el proceso de sorción e intercambio con el metavanadato.
- Muestra CTHN10: aunque no es la más cristalina de su tipo, pero posee buena área superficial específica ($81 \text{ m}^2/\text{g}$) y un valor relativamente bajo de porosidad (29 \AA) lo que no pudiera dar buena movilidad del CO_2 a pesar del área, aunque este material en cuanto al costo es el más barato de obtener.
- Muestra UEA10: tampoco es la más cristalina, pero comparado con las muestras HTMV-10B y CTHN10 posee un muy alto valor de área superficial específica ($248 \text{ m}^2/\text{g}$) y un valor de porosidad de 36 \AA . En este caso podría ser determinante el valor del área superficial más que el valor de la porosidad.

4. –Conclusiones

- Se sintetizaron CTH libres de impurezas por los métodos: de reconstrucción de la estructura y componente interlamilar metavanadato (series HTMVB y HTMVA), coprecipitación con componente interlamilar nitrato (serie CTHN) y sol gel con componentes interlaminares etóxido-acetilacetato (serie UEA) mediante irradiación de ultrasonido a tan solo 3 minutos de irradiación para las muestras con metavanadato y 10 para las muestras nitradas y etóxido-acetilacetato.

-En cuanto al tratamiento con ultrasonido, se favorece la cristalinidad con el incremento del tiempo de irradiación hasta un tiempo óptimo de 10 min para las series HTMVB y HTMVA y de 30 min para las series CTHN y UEA10, arriba de estos tiempos las muestras pierden cristalinidad.

-Con respecto al efecto del pH durante el proceso de síntesis a un mismo tiempo de irradiación con ultrasonido, se advierte en todos los casos para medio básico, se obtienen materiales más cristalinos de mayor tamaño de partícula tomando como referencia el pico de difracción, por lo que el pH óptimo recomendado en todos los casos es arriba de 10.

-A diferencia de los métodos convencionales reportados (autoclave) el método de irradiación de ultrasonido disminuye: los tiempos de síntesis (24-72 horas a minutos) y las condiciones de operación (sistemas presurizados a alta temperatura a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica), además de tener la ventaja de poder controlar propiedades tales como: la cristalinidad y la superficie específica, las cuales se encontró, son una función del tiempo de irradiación.



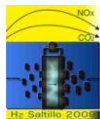
-Los materiales sintetizados poseen propiedades estructurales, texturales y cristalográficas adecuadas para la sorción ó captura del CO₂, orientadas en el sentido de que cada material posee combinaciones únicas en cuanto a sitios de intercambio disponibles, tipo de anión interlaminar, cristalinidad, área superficial específica y cristalinidad disponible.

5.- Agradecimientos

- Al ICyTDF y al IPN por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto con número de registro: SIP/DF/2007/074.
- Al laboratorio de Catálisis y Materiales de la SEPI de ESIQIE.
- A la ESFM por las facilidades otorgadas para la realización de la técnica de Difracción de rayos X.

6.- Referencias

- ¹ F. Cavani, E. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 2 (1991) 173.
- ² G. Fetter, E Ramos, M.T. Olguin, P. Bosch, T. López, S. Bulbulian, *J. of Radioanal. and Nucl. Che.* 69 (1997) 221.
- ³ V. Rives, M.A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 61 (1999) 181.
- ⁴ G. Fetter, F. Hernández, A.M. Maubert, V.H. Lara, P. Bosch, *J. Porous Mater.* 4 (1997) 27.
- ⁵ M. Belloto, R. Rebours, O. Clause, L. Lynch, D. Bazin, E.A. Elkim, *The J. of Phys. Chem.* 20 (1996) 8535.
- ⁶ E. L G. Nava, G. Pacheco, G. Fetter, P. Bosch, S. Bulbulian, *J. of Radional. and Nucl. Chem.*, 207 (1996) 263.
- ⁷ E. López-Salinas, N. Tomida, T. Matsui, E. Suzuki, Y. Ono, *J. of Molec. Catal.* 81(1993) 397.
- ⁸ S.P. Paredes, G. Fetter, P. Bosch, S. Bulbulian, *J. of Mater. Sci.* 41 (2006) 3377.
- ⁹ S.P. Paredes, G. Fetter, P. Bosch, S. Bulbulian, *J. of Nucl. Mater.* 155 (2006) 359.
- ¹⁰ M.T. Olguin, P. Bosch, D. Acosta, S. Bulbulian, *Clays and Clay Miner.* 46 (1998) 567.



IMPLICACIONES DE LA REFORMA ENERGETICA SOBRE LA LEGISLACION MEXICANA CON RESPECTO A TECNOLOGÍAS ENERGETICAS NUEVAS Y CONVENCIONALES.

C. Moisés. Bautista Rodríguez^{1*}, A. Belén. Tapia Pachuca¹, Verónica. Gaytán Cruz², J. A. Rivera Márquez², J. Lucina Marín Torres³.

¹ Alter Energías Grupo. Tepetitlán Ote No. 63. C.P. 72740 Puebla. México.

² Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Edificio 149, Av. San Claudio y 18 sur -CU- C.P.72590 Puebla, México.

³ Herbario y Jardín Botánico, VIEP, BUAP. Edificio No. 112-a. Av. San Claudio y 18 sur -CU- C.P.72590 Puebla, México.

*Domicilio actual del autor correspondiente: UHDE de México S.A. Av. Paseo de las Palmas 405. CP 11000 Lomas de Chapultepec, DF. México. Tel: +52(55) 52840200. Fax: 5284 0275; e-mail: celso.bautista@thyssenkrupp.com

Palabras Clave: *Energías Renovables, Energías Convencionales, Legislación Ambiental, Reforma Energética*

RESUMEN

En la actualidad, las condiciones económico-políticas en el mercado del petróleo están permitiendo la búsqueda de alternativas para el futuro modelo energético mundial, una opción es impulsar las pilas a combustible como una alternativa para el futuro energético. Esta tecnología prevé tener múltiples aplicaciones en servicios portátiles y estacionarios. En estudios previos se ha presentado el letargo de la legislación mexicana con respecto a la legislación internacional sobre el tema de recolección y tratamiento de pilas domésticas desechadas. La legislación sobre el tema se reduce a un proyecto de Norma Mexicana No Obligatoria, propuesta desde el 2006 sin aplicación hasta el momento de la redacción del presente documento. Además de implicar un impacto ambiental nocivo por la falta de regulación, también representa un derroche energético de impacto sobre la economía de los usuarios, al desecharse las pilas con una carga energética residual aun importante (>60 %). En este trabajo se realiza un análisis sobre la reciente Reforma Energética Mexicana sobre la regulación en el uso de tecnologías alternativas. En comparación con la legislación internacional, la mexicana observa bases poco claras e incompletas, la falta de instituciones científicas de orden gubernamental como asesores tecnológicos y la falta de una legislación clara, completa, apegada a los principios internacionales a favor del medio ambiente y la sociedad. Estas características ponen en riesgo desde su origen la normatividad y su aplicación en la sociedad mexicana, implicando también la pérdida de los beneficios en la aplicación de tecnologías limpias y de mayores rendimientos, sin dejar de representar un retraso tecnológico, económico, ambiental y social.

1. Pilas Domésticas y Pilas a Combustible

Una **pila** se define como un dispositivo electroquímico que transforma energía química en energía eléctrica (como es el caso de las pilas no recargables), algunos tipos presentan la facultad de realizar el proceso inverso (proceso reversible), es decir; transformar energía eléctrica en química (como en el caso de las pilas recargables) ¹. La estructura fundamental de una pila consiste en piezas de dos metales diferentes (ó un semi-metal como lo es el grafito y un metal) en contacto con un electrolito de naturaleza líquida o semisólida conductor de iones. Una clasificación para pilas ha sido propuesta y se presenta en la Figura 1. Por otra parte, es importante diferenciar a una pila de una batería, ya que entre la población existe una gran confusión al respecto: una **batería** es un circuito eléctrico o electrónico que emplea dos o más pilas en su arquitectura (ver Figura 3.a).

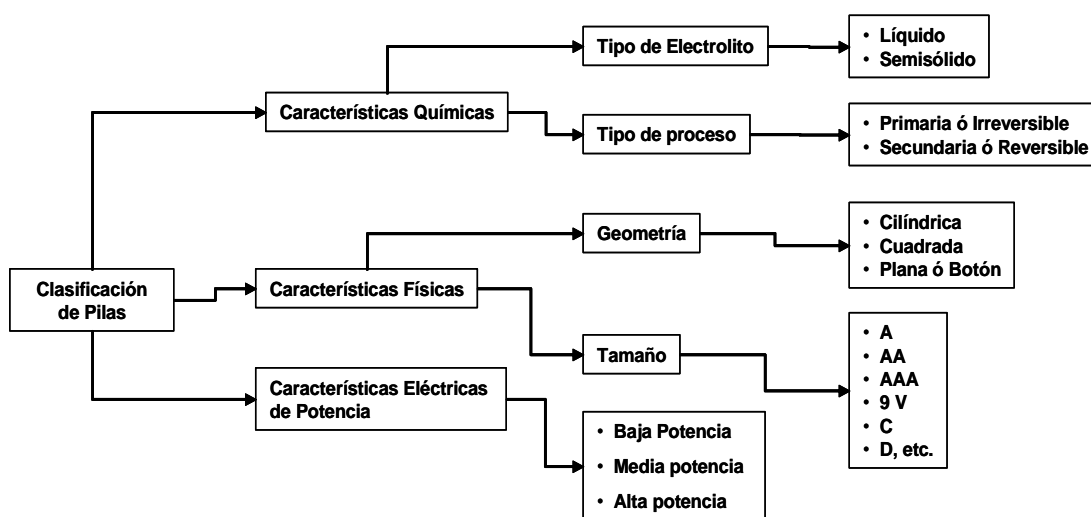
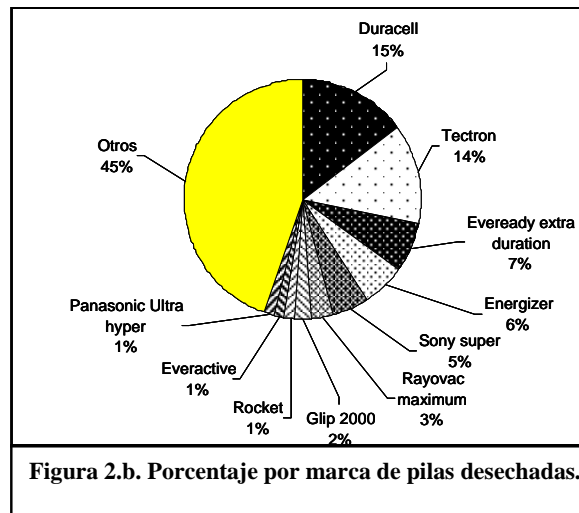
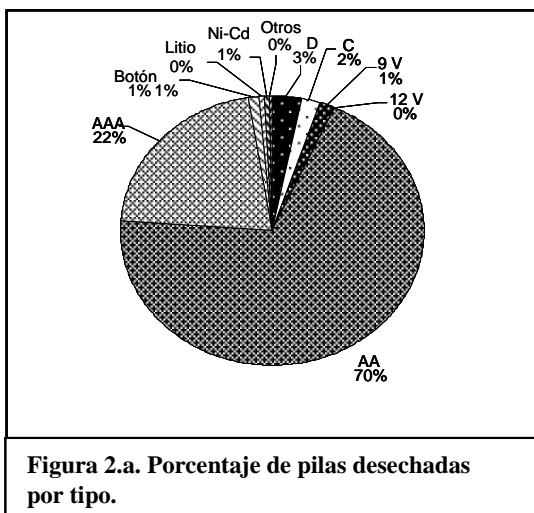


Figura 1. Clasificación de pilas domésticas propuesta por el Grupo Alter-Energías ²

Actualmente se produce y comercializa una amplia gama de tecnología energética, cada equipo eléctrico y electrónico portátil requiere de energía para su funcionamiento, generalmente suministrada por pilas que pueden contener metales pesados como Mercurio, Plomo, Cinc, Cadmio y Magnesio entre otros ^{3,4,5}. En estos dispositivos, cuando la energía que se puede obtener de las pilas disminuye a un nivel no suficiente para satisfacer el requerimiento de los aparatos eléctricos o electrónicos que los requieren, el usuario las desecha en los residuos sólidos urbanos, en parques o en áreas no adecuadas, contaminando así cuerpos de agua, aire y suelo.

Una muestra de 2000 pilas domésticas desechadas fue recolectada en 2006 por el programa GAE-Cellbatt-05 desarrollado por el Grupo Alter Energías (GAE) sobre el Campus de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y en el zoológico “Africam Safari”. Un análisis estadístico sobre esta muestra presentó el porcentaje poblacional en función del tamaño de la pila. En los resultados se observó un 43% de la población clasificada como pilas “AA”. El análisis estadístico sobre el voltaje residual indicó un valor promedio para las pilas “AA” de 1.1 V, mientras que la mediana de este parámetro se encuentra al derredor de 1.4 V ⁶.



Estos niveles de voltaje sugieren un nivel de energía residente importante en las pilas al momento de ser desechadas. Los procedimientos PGAE-RCL-01 y PGAE-CLS-01 aplicados en los primeros meses de 2007, reportan resultados estadísticos presentados en las figuras siguientes; el número total de pilas recolectadas en éste periodo fue de 3171 unidades. La Figura 2 muestra un incremento importante en 2007 en el uso y desecho de pilas “AA” y “AAA” con respecto al año 2005, es decir; del 45% de pilas “AA” en 2007 se incrementa al 70% mientras que para las pilas “AAA” el porcentaje se duplica del 11% en 2005 al 22% en 2007. La población de pilas AA recolectadas durante las primeras 8 semanas del 2007 corresponde a 2220 pilas desechadas, donde el 45% de la población presentó un voltaje de 1.4 V. Mediciones eléctricas sobre esta población, permitieron estimar una potencia residual de 3 101 895 Watts (sin considerar otros niveles de voltaje). Esta energía residual representa la energía contenida en 608.4 pilas “AA” nuevas (mediciones también realizadas), mientras que el costo de cuatro pilas nuevas (en ese año) fue de alrededor de 41.00 pesos MN, en consecuencia el costo de esta energía residual desechada es de 6,236.10 pesos MN, solo en las primeras 8 semanas en los tres sitios de recolección del Campus BUAP. Estas cifras representan un impacto

significativo en la economía de los usuarios ⁷. Por otra parte, una Pila A Combustible (PAC) es un generador que convierte directamente la energía interna de un combustible en energía eléctrica, utilizando un procedimiento electroquímico controlado (en lugar de una reacción térmica de combustión, del que el trabajo mecánico engendrado es después convertido en electricidad). Los rendimientos teóricos esperados son altos y sus productos poco contaminantes (agua cuando se aplica Hidrógeno como combustible) ⁸.



a)



b)

Figura 3. Imágenes de una a) pila domestica extraído de un ensamblaje de batería y b) una pila a combustible tipo PEMFC de 20 Amperios conectado a un banco de pruebas.

La tecnología PAC comprende un sistema electroquímico abierto, compuesto por un “centro de pila” constituido de dos compartimientos separados y suministrados de gases reactivos (combustible y comburente). Cada uno de estos compartimientos portan un electrodo, sitio de una semi-reacción electroquímica: una de reducción del comburente (oxígeno) y la otra de oxidación del combustible. Un electrolito sólido en algún grado hidratado, separa los dos electrodos, su característica principal es la de permitir la migración de protones del compartimiento anódico al catódico por efecto del campo eléctrico generado, sin embargo debe evitar la migración de electrones en el mismo sentido para evitar el efecto de circuito en corto ^{7,8,9,10}. Los electrones migran entonces por un conductor metálico externo hacia el cátodo, siendo posible su utilidad en algún servicio eléctrico ó carga. Una vez constituida la PAC, debe suministrarse a los compartimientos el combustible por al ánodo y el comburente por el cátodo bajo condiciones definidas y continuas de: presión, temperatura, pureza, hidratación, etc., para asegurar el funcionamiento continuo del dispositivo y la producción de corriente eléctrica. Finalmente, el agua producto de la reacción global se transporta por difusión, contra-difusión y electroósmosis a través del electrolito y electrodos hacia el exterior junto con los residuos de reacción. Los combustibles comunes utilizados por las PAC son; Hidrógeno, Metanol, Monóxido de Carbono ó Gas Natural y el carburante generalmente es el Oxígeno del aire. La figura 3 esquematiza el funcionamiento de las PAC en general ^{7,8,9,10}.

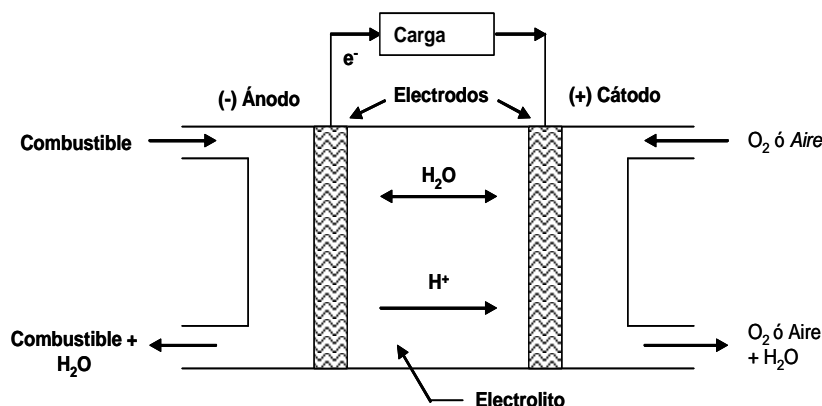


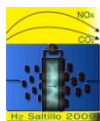
Figura 4. Esquema general sobre el funcionamiento de pilas a combustible

Tipos de pilas a combustible

Una forma de clasificar a las PAC es por el tipo de electrolito empleado de acuerdo a la Tabla 1. Otra forma de clasificarlas a sido por su intervalo de temperatura de operación en; baja (20-120 °C), media (300-600 °C) y alta (600-1000 °C) ^{7,8,9,10}. Dependiendo del electrolito, se producirán diferentes reacciones químicas en la propia pila, así como diferentes agentes catalíticos, rangos de temperatura, combustible requerido y algunos otros factores.

Tabla 1. Clasificación de las PAC.

Tecnología	Descripción ¹²	T (°C) ^{17]}	Eficiencia (%)	Aplicaciones ¹⁷	Desventajas ¹²
Alcalina AFC	Electrolito: hidróxido de potasio	80 - 100	60	Espacio, submarinos	Sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono
Polímeros Sulfonados PEMFC	Electrolito: polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino.	70 – 80	35 – 45	Transporte, Portátil, Estacionario baja potencia	Por el catalizador de platino encarece mucho el sistema y es extremadamente sensible a la contaminación por CO.
Pilas de conversión directa de metanol (DMFC).	Funcionan con metanol puro mezclado con vapor de agua y suministrarlo directamente al ánodo de la pila.	50–100	30 – 40	Portátil	La tecnología de la pila de combustible de metanol directo es relativamente nueva
Pilas de ácido fosfórico	Ácido fosfórico líquido como electrolito y electrodos de carbono poroso que			Energía	Producen menos energía que otras pilas a igualdad de peso y volumen. Presentan gran tamaño y peso y son más caras.



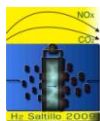
IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

(PAFC).	contienen un catalizador de platino.	200-220	40 – 45	estacionaria media potencia	Incrementa su costo debido al catalizador de platino.
Pilas de carbonato fundido (MCFC)	Electrolito: carbonatos de litio y potasio fundidos, o de litio y sodio.	600-650	45 – 60	Energía estacionaria alta potencia	Las altas temperaturas a las que operan estas pilas y el electrolito corrosivo que se utiliza en ellas, hacen que sus componentes se deterioren, reduciendo la duración de la pila.
Pilas de óxido sólido (SOFC).	Electrolito: óxidos de circonio y de ytrio.	800-1000	50 – 65	Transporte estacionario	Su arranque es lento y necesitan protección para evitar que el calor se escape. Las altas temperaturas afectan la duración de los materiales que se utilizan.

Pilas a combustible frente a pilas tradicionales

En una pila clásica, los materiales que constituyen los electrodos son consumidos en función del tiempo de servicio, con lo cual se degradan (oxidación del ánodo y reducción del cátodo) hasta finalmente la pasivación del proceso. Así, el dispositivo culmina su tiempo de servicio. Por el contrario, en una pila a combustible, la estructura (electrodos, electrolito y reactivos) no reacciona, y permanece invariante con el tiempo, así; bajo ciertas atenciones, su funcionamiento permanece constante mientras se garantice el suministro de reactivos (combustible y comburente) ⁸. El efecto de la conversión directa del combustible a energía a través de una reacción electroquímica, hace que las pilas de combustible puedan producir más energía con la misma cantidad de combustible si lo comparamos con una combustión tradicional (24%). El proceso directo hace que las eficiencias puedan alcanzar entre 30% y 90%, dependiendo del sistema de pila de combustible y además se puede emplear el calor adicional generado. Los pasos adicionales implicados en la combustión hacen que la energía escape en forma de calor, fricción y otras pérdidas de conversión, provocando una disminución de la eficiencia del proceso global. Las pilas de combustible al no ser máquinas térmicas, su rendimiento no se limita por el ciclo de Carnot y se puede alcanzar teóricamente el 100%. Únicamente las limitaciones en el aprovechamiento de la energía generada y en los materiales empleados en su construcción impiden alcanzar este valor.

Algunas de las ventajas en la utilización del hidrógeno como combustible es que es una fuente abundante y después de su combustión solo produce calor y agua por lo que podríamos decir que es una tecnología limpia y silenciosa. En contraste, es un gas muy inflamable y para su distribución se necesitan infraestructuras muy costosas, tiene baja densidad energética en base volumétrica. Se requieren tanques contenedores grandes y



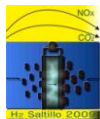
pesados. Las pilas a combustible ofrecen una reducción en el peso y en el tamaño por la misma cantidad de energía disponible respecto a las baterías tradicionales. Para incrementar la energía en una pila a combustible deben adicionarse celdas elementales e introducirse más cantidad de reactivos en el dispositivo. Para aumentar la energía de una batería, se deben adicionar más baterías viéndose incrementado el coste, el peso y la complejidad del sistema. Cuando una batería se agota debe experimentar un largo e inconveniente tiempo de recarga para reemplazar la electricidad gastada. Dependiendo de donde se genere la electricidad, la contaminación, los costos y los problemas en cuanto a la eficiencia se transfieren desde el emplazamiento de las baterías a la planta generadora central ¹².

Es importante señalar, que el hidrógeno no es un recurso natural y debe obtenerse a partir de otras materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles), y a través de una serie de transformaciones en las que se consume alguna fuente de energía primaria (nuclear (electrólisis, termólisis), renovable (gasificación, electrólisis) o fósil (oxidación parcial, reformación con vapor, gasificación), resultando un proceso de producción menos limpio de lo esperado ¹³.

2. Toxicidad en pilas domesticas convencionales

Cuando la energía de las pilas o baterías no satisface las demandas de los servicios en los que se aplica, el usuario las desecha, en ese momento éstas se convierten en residuos peligrosos (RP), una vez que presentan tres características CRETIB (corrosivas, reactivas, tóxicas) por lo que requieren una disposición adecuada. Una vez que la envoltura metálica que recubre las pilas se daña, las sustancias químicas que contienen se ven liberadas al medio ambiente causando contaminación ^{2,6}. El problema como residuos es su constitución con base en metales pesados (como Cinc, Plomo, Mercurio, Litio, Cadmio, etc.) para su funcionamiento ^{2, 7, 14}. Así, las sustancias son absorbidas por la tierra en función de las características del suelo, filtrándose hacia los mantos acuíferos y de éstos pueden pasar directamente a la vegetación y los seres vivos, entrando con esto en la cadena alimenticia. Estudios especializados indican que una micro pila de mercurio, puede llegar a contaminar 600,000 litros de agua, una de zinc-aire 12,000 litros y una de óxido de plata 14,000 litros ^{5,7}. Desde el punto de vista toxicológico, son diez los diferentes componentes de las pilas que afectan a los principales órganos humanos, por ejemplo, el cadmio y el cromo son cancerígenos; el mercurio afecta al sistema nervioso central, el plomo daña al hígado, a los riñones y al cerebro, etc.

En general, podemos encontrar información detallada de cada metal o sus compuestos en los CAS (*Chemical Abstract Service*). Otro problema relacionado es la venta de pilas usadas, lo que a todas luces es un ilícito,



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

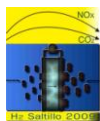
dado que el producto primario fue hecho por empresas bien establecidas y los productos pirata con marcas como Rocket azul o verde, Kendal, Tectron, Sonic, Fujitsu, Green Cell, Super, etcétera, sin embargo no existe una regulación sobre las sustancias utilizadas en la reutilización mencionada, podrían contener mercurio en desuso que contamina, aunque también se utiliza en el caso de las pilas recargables; el cadmio y el Litio ¹⁵.

Toxicidad de las pilas a combustible.

Si bien la utilización de Hidrógeno no genera emisiones a la atmósfera, las distintas tecnologías de producción de este gas comprenden una contaminación notablemente menor en comparación con la generación eléctrica a partir de la combustión clásica. La anterior técnica se realiza a partir de un combustible como: carbón, hidrocarburos, amoníaco etc. Lo que en algunos casos no permite tener centrales de producción libres de contaminación. Incluso residuos e inconveniencias del empleo de procesos de purificación del hidrógeno al usar compuestos como Girbotol u otras técnicas que emplean gases ácidos corrosivos. La inquietud de este planteamiento parte de cuestionarnos si en verdad las energías alternativas son 100% limpias. Tenemos por último el ejemplo del sistema de transporte metro, para el que los ciudadanos pudiesen jurar que el metro es 100% limpio, sin embargo, nada se dice de que la energía eléctrica que emplea el metro sea 100% limpia, cuando sabemos que buena parte de la energía eléctrica que se emplea corresponde a la generación de energía eléctrica con base en la combustión de hidrocarburos ^{12,13}. Los electrodos empleados incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de estas sustancias con los llamados venenos catalíticos, tales como el monóxido de azufre u otros compuestos de azufre, o el monóxido de carbono provocan su inactivación irreversible. En la actualidad se está estudiando la sustitución de estos catalizadores por materiales más resistentes a la pasivación por los venenos catalíticos ^{8, 10, 11}. Actualmente no existen reportes o estudios sobre la posible toxicidad de los residuos de las PAC, por lo cual es imperativo realizar un estudio sobre el impacto ambiental y social sobre los electrodos y electrolitos utilizados en las diferentes tecnologías PAC, el objetivo podría ser prevenir el manejo, la contaminación y la gestión de estos residuos cuando estas entren en aplicación comercial, además de propuestas previas para el reciclado y tratamiento de estos materiales.

Beneficios medioambientales de las pilas a combustible.

Emisión cero de contaminantes cuando el combustible es hidrógeno, los productos obtenidos en la reacción electroquímica catalizada de la pila de combustible entre el hidrógeno y el oxígeno son agua, calor y electricidad, en lugar de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y otras partículas inherentes a la combustión de combustibles fósiles. Para extraer hidrógeno puro, los combustibles fósiles deben pasar primero por un reformador. En este proceso las emisiones de dióxido de carbono, óxidos de



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

nitrógeno, óxidos de azufre y otros contaminantes, son solamente una fracción de aquellos producidos en la combustión de la misma cantidad de combustible ¹³. Las pilas a combustible no producen el deterioro ambiental asociado a la extracción de combustibles fósiles de la Tierra cuando el hidrógeno es producido a partir de fuentes renovables. Si se produce un escape de hidrógeno, éste se evaporará de forma instantánea debido a que es más ligero que el aire. Esta sería una solución para paliar el dramático legado que ha sido dejado en nuestro planeta debido a las perforaciones petrolíferas, el transporte, la refinación y los productos de deshecho asociados. Al carecer de partes móviles, se ha estimado que el nivel de ruido a 30 metros de una pila de combustible de tamaño medio es únicamente de 55 decibelios. Es por ello que podrían usarse pilas de combustible en recintos urbanos ¹⁶.

3. Normatividad Internacional sobre Pilas Domésticas.

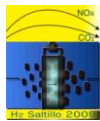
La tabla 2 muestra un comparativo de requerimientos entre la Normatividad Internacional sobre el tema de pilas domesticas desechadas y sus tratamientos de recolección y reciclaje.

Tabla 2. Elementos comunes en la Normatividad Internacional sobre pilas domesticas desechadas
18,19,20,21,22,23

Normatividad	Unión Europea [18]	Canadá [19]	USA [20]	Brasil [21]	México [22]	Japón [23]
Prohíbe el uso del Mercurio	SI	SI	SI	SI	NO	SI
Obliga la recolección	SI	Opcional	Opcional	SI	NO	SI
Obliga el Tratamiento	SI	NO	NO	SI	NO	SI
Obliga a Productores a financiar los costos de recolección, tratamiento y reciclado	SI	NO	SI	SI	NO	SI
Busca sustitutos de componentes tóxicos en pilas y acumuladores.	SI	NO	NO	SI	NO	SI
Regula detalladamente el sistema de etiquetado	SI	SI	SI	SI	NO	SI
Establece un régimen de sanciones o infracciones	SI	NO	NO	SI	NO	NO

Normatividad en la Unión Europea

En Europa, España está siendo uno de los países protagonistas en la investigación y el desarrollo tecnológico tal y como lo demuestran iniciativas como la creación del Centro Nacional de Experimentación de Tecnologías de Hidrógeno y Pilas de Combustible, (CNETHPC) con sede en Puertollano (Ciudad Real). La visión del Centro consiste en construir una infraestructura de experimentación que integre todos los



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

subsistemas de la cadena del hidrógeno (producción, almacenamiento, purificación, distribución y utilización), con un enfoque fundamental dirigido a las aplicaciones en pilas a combustible ¹⁷.

Normatividad en los EEUU.

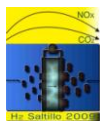
La administración de las baterías como desechos es determinada por los componentes tóxicos en las mismas sin importar el tipo de batería. La industria del níquel-cadmio (Ni-Cd) estableció por ejemplo; la Corporación de Reciclaje de Baterías Recargables (Rechargeable Battery Recycling Corporation) en 1994 para implementar un programa voluntario, la RBRC lanzó su programa de recolección de baterías níquel-cadmio y pequeñas baterías ácidas selladas (SSLA), a través de los Estados Unidos y Canadá. La RBRC tiene 2 divisiones: 1) la División de Reciclado (recolección y reciclado de baterías), la cual administra la educación pública y 2) la división de Finanzas y Administración del Sello, la cual licencia y administra el sello RBRC financiada por el sistema. El sistema de recolección y reciclado es financiado por las cuotas de las licencias pagadas por los fabricantes de baterías y productos asociados. La RBRC ha establecido 4 sistemas de recolección separadas para: 1) Comercios, 2) Comunidades, 3) Empresas y Agencias Públicas Licenciatarias [20]. Las baterías de los diferentes sistemas de recolección son transportadas a tres puntos de acumulación a través de los EUA: 1) Wade Environmental Industries, Battery Division, 2) U.S Filter Recovery Services, Inc. y 3) Kinsbursky Brothers Supply Inc. Desde estos puntos las baterías son enviadas a la International Metals Reclamation Company donde son recicladas. La mayoría de los estados en la unión americana confían en el programa de recolección voluntario para manejar baterías Níquel-Cadmio (NiCd) y otras baterías recargables, sin embargo no han introducido ninguna otra legislación ó programa para manejar este tipo de baterías.

Normatividad en Canadá.

Desde 1997 Canadá aplica un programa voluntario para recoger (Ni-Cd), (Ni-MH), el litio-ion (Li-Ion), el polímero del litio (Li-polímero) y las baterías pequeñas selladas de ácido del plomo (SSLA). Éste es el único programa nacional de recuperación de baterías en Canadá y ha recibido la ayuda de todas las provincias. Recientemente, un número de provincias han comenzado a dirigirse a la gerencia apropiada de baterías primarias y/o secundarias gastadas con un número de iniciativas incluyendo el programa de baterías de Príncipe Edward Island's ¹⁹.

Normatividad en Japón

En Japón solo se reciclan las pilas secundarias (recargables) pero no las alcalinas ni las de carbón que se tiran a la basura. Japón es uno de los 6 lugares en el mundo que cuenta con una recicladora de pilas. La mayoría de



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

las baterías son recolectadas y eliminadas como desechos municipales por el gobierno local. El 26% de estas son tratadas y recicladas por instalaciones de fundición de metales no ferrosos. Otras son eliminadas de manera segura directamente como residuos incombustibles o con ceniza después de la incineración por el gobierno local ²³

Proyecto de Norma Mexicana NMX – AA – 104 – SCFI – 2006

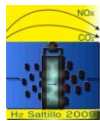
No existen programas federales que enfrenten el problema. Algunos programas piloto municipales (como el Programa Puebla ya recicla) emplean como solución la disposición final en el único CIMARI del país, ubicado en Minas Nuevo León, pero tal solución es económicamente inviable para los estados del centro (por ejemplo \$15,800 por 40 tambores de pilas desde la ciudad de Puebla, en 2006), sur y sureste del país ¹⁴. Por otra parte, en México se estima una comercialización anual de 600 millones de pilas y baterías primarias, según el proyecto de Norma Mexicana NMX –AA – 104 – SCFI – 2006 ²².

Tabla 3. Comparación de límites de concentración permitidos en metales pesados contenidos en pilas y baterías según las normas indicadas.

Metales pesados presentes en pilas domésticas	Tolerancia en norma mexicana (mg/Kg.)	Tolerancia en norma europea (mg/Kg.)	Tolerancia en norma brasileña (mg/Kg.)
Mercurio	100	5	10
Cadmio	150	20	15
Plomo	200	40	200

Normatividad sobre residuos provenientes de las tecnologías alternativas.

La creación de la Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética establece un antecedente importante en materia legislativa para la aplicación de políticas gubernamentales enfocadas en promover el uso de “energías limpias” que permitan una transformación paulatina del sector energético ²⁷. En la Unión Europea y otros países, ésta legislación esta vigente y verificada bajo la creación de un instituto de energía renovable. En México, dentro de la reforma energética se crearon: la Comisión Nacional de Hidrocarburos y la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía, sin embargo requiere de una Comisión de Energías Renovables con su correspondiente instituto respaldado por el Estado, el cual deberá constituirse de especialistas en el área para lograr aportaciones importantes en este rubro.



Dentro de la Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables, no figura explícitamente el hidrógeno pero debe considerarse debido a que en un futuro puede satisfacer las necesidades energéticas vinculadas al transporte, siendo éste el principal emisor de gases de efecto invernadero en México. En contraste, Sudamérica cuenta desde hace varios años con una ley de energías renovables aplicada particularmente en Colombia y Brasil ²⁷.

En el caso de Islandia, por ejemplo, se ha iniciado una transición hacia la economía del hidrógeno, al igual que Noruega y Japón, así como varias empresas transnacionales dedicadas a la fabricación de vehículos e incluso de pilas para telefonía celular. En Alemania, ya se está trabajando en el desarrollo de plantas que puedan abastecer a varias comunidades ²⁷. En México, el desarrollo de esta tecnología está en una etapa incipiente. Sería conveniente que la Secretaría de Energía enfocara al hidrógeno como una opción prioritaria dentro de la investigación y desarrollo de las energías alternativas.

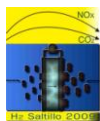
4. Leyes acordadas en la Reforma Energética

Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética.

Establece el fomento de políticas, programas y acciones para conseguir una mayor utilización de energía de fuentes renovables y reducir la dependencia hacia los hidrocarburos. Define a las energías renovables como aquellas cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por la humanidad, que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles en forma continua o periódica ²⁴.

Ley Orgánica de la Administración Pública Federal. Faculta a la Secretaría de Energía (Sener) a establecer y conducir la política energética del país y supervisar su cumplimiento, con prioridad en la seguridad y la protección del medio ambiente. Le otorga atribuciones para programar la exploración, explotación y transformación de los hidrocarburos, la generación de energía eléctrica, nuclear y la vigilancia de que la participación de los particulares en las actividades del sector, se apegue a la ley ²⁵.

Ley de la Comisión Nacional de Hidrocarburos. Regulará y supervisará la explotación y extracción de carburos de hidrógeno que estén en mantos o yacimientos. La Comisión deberá apegarse a la Estrategia Nacional de Energía y a los programas que emita la secretaría del ramo, además de aportar los elementos técnicos para el diseño y la definición de la política de hidrocarburos del país, al igual que la formulación de



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

programas sectoriales en materia de exploración y extracción ²⁶. Se destacan algunos puntos de la Reforma Energética que repercuten de manera directa en programas enfocados a combatir el calentamiento global:

- 1) Impulso al desarrollo de fuentes renovables de energía, como lo son la solar, maremotriz, eólica, oceánica, biomasa, micro-hidroeléctricas, hidrógeno, geotérmica e hidráulica, para diversificar las fuentes de energía y elevar la competitividad de la economía a través de una mayor eficiencia energética y productiva.
- 2) Contar con programas de eficiencia y ahorro energético con lo que se logrará la reducción de emisiones de gases a la atmósfera.

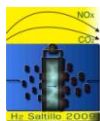
La tabla 4 presenta las metas de generación eléctrica establecidas por la reforma energética para el año 2012 en base a las características existentes en el 2006. Las metas importantes se enfocan sobre el uso de gas natural y energías renovables.

Tabla 4. Meta de generación eléctrica por fuente primaria de energía para el 2012.

Linea Base (2006)	Meta en 2012
Combustóleo: 29 %	Combustóleo: 20 %
Gas Natural: 36 %	Gas Natural: 41 %
Carbon: 9 %	Carbon: 10 %
Grandes Hidroeléctricas: 17 %	Grandes Hidroeléctricas: 17 %
Pequeñas Hidroeléctricas: 4 %	Pequeñas Hidroeléctricas: 3 %
Otros Renovables: 2 %	Otros Renovables: 6 %
Nuclear: 3 %	Nuclear: 3 %

5. Conclusiones

Las nuevas tecnologías en base al uso de Hidrógeno para la generación de energía eléctrica prometen rendimientos mayores a los de las tecnologías clásicas y convencionales, siendo capaces de producir los requerimientos energéticos necesarios a la sociedad en general. El uso del Hidrógeno y las energías renovables favorecen la reducción de la contaminación, principalmente en aire, su empleo creciente permitirá el desuso de las tecnologías actualmente utilizadas. La transferencia tecnológica eliminará los desechos tóxicos al ambiente y a la salud humana como los generados en el desecho de pilas domésticas convencionales, además de influir positivamente en la economía de los usuarios. Sin embargo el uso de nuevas tecnologías requiere estudios sobre la gestión, tratamiento de desechos, impacto ambiental y estudios

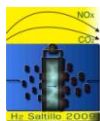


IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

socio-económico. La mayor evidencia sobre la necesidad de estos estudios es el actual estatus sobre la legislación sobre pilas desechadas en México, esta se encuentra profundamente rezagada con respecto a la normatividad internacional, siendo la Unión Europea, Brasil y Japón, los países a la vanguardia sobre estos temas. Todos los actores involucrados en una tecnología, ya sea como productores, gobierno y consumidores, tienen el compromiso de entregar a las generaciones futuras tecnologías ambientalmente sustentables, fomentar el empleo de energías alternativas, reducir el consumo de energéticos, recolectar y separar los residuos, así como invertir en la disposición final y el reciclaje, visualizando a todos estos procesos como una inversión y no como un gasto. No comprender la importancia de hacer bien las cosas genera penosos resultados como el Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-AA-104-SCFI-2006, publicado en diciembre de 2006 y que en mayo de 2007 se decidió que se le daría seguimiento como una Norma Oficial Mexicana, pero hasta febrero de 2009 continúa como proyecto de norma. La inquietud del uso de hidrógeno parte de cuestionarnos si en verdad las energías alternativas son 100% limpias. Esta es pues la alerta que debemos tomar en cuenta para generarles reglamentos a las futuras energías renovables, especialmente en el caso de la producción de hidrógeno, donde más de 75% de este se genera a partir de procesos petroquímicos. México ha empezado a legislar este tipo de energías, sin embargo las propuestas no son suficientemente claras, observándose desde su inicio incompletas o aletargadas con respecto a la normatividad internacional. Las Leyes aprobadas recientemente por la Reforma, se observan incompletas, lo que pone en riesgo la aplicación eficiente sobre el uso, aplicación, comercialización y gestión de las nuevas tecnologías en general. La falta de normatividad sobre estos desechos genera además de contaminación ambiental, un retraso tecnológico importante al no existir obligación de actualizar las tecnologías utilizadas comúnmente por la sociedad.

6. Referencias.

- ¹ Linden D. and Reddy T. B., "Handbook of Batteries", McGraw-Hill, New York, 2000.
- ² M. M. Galicia Pineda. "Manual de procedimientos GAE-CellBatt-05 aplicado en la BUAP para la gestión de pilas domesticas desechadas". Tesis como requisito parcial para recibir el grado de Ingeniero Ambiental. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Noviembre 2007.
- ³ Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química. Baterías y celdas eléctricas primarias. 1ª Edición. México. Editorial Limusa. 1998. Pág. 239, 240. ISBN: 968-18-5576-0.
- ⁴ M. Jacott. Pilas y baterías: tóxicos en casa. [En línea] México. 2006. [Consulta: Febrero 2007] Disponible: <http://www.greenpeace.org/mexico/campaigns/t-xicos/pilas-y-bater-as-t-xicos-muy>
- ⁵ J. S. Newman. "Electrochemical Systems", Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 1991.
- ⁶ J. A. Guevara García., J. I. Castillo-Velázquez, E. Meléndez-Platas †, V. Montiel-Corona, C. M. Bautista-Rodríguez. "COMPLETE END-OF-LIFE MANAGEMENT OF CELLS AND BATTERIES BY THE ROUTE: ELECTRONIC REUSE-COMPONENTS RECOVERY-CHEMICAL RECYCLING; AN ECONOMICAL AND LOW ENVIRONMENT IMPACT ALTERNATIVE FOR THEIR DISPOSAL", The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (2IMEBE), 26-29 September, 2006, Mexico City, Mexico



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

- ⁷ C. M. Bautista Rodríguez, J. M. Campos Pérez, M. M. Galicia Pineda, J. A. Rivera Márquez, J. A. Guevara García, V. Montiel Corona, J. I. Castillo Velázquez. “Estudio sobre la energía residual presente en pilas domésticas “AA” recolectadas por el programa GAE-Cellbatt-05”. III Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno y VII Congreso de la SMH, celebrado en la ciudad de Chihuahua del 26 al 28 de septiembre del 2007.
- ⁸ J. J. BEZIAN. “Systèmes de piles à combustible pour la cogénération” Centre d’Énergétique de l’Ecole des Mines de Paris 31 octobre 1998.
- ⁹ C. Moisés Bautista-Rodríguez, Araceli Rosas-Paleta, Andrés Rodríguez-Castellanos, J. Antonio Rivera-Márquez, Omar Solorza-Feria, J. Antonio Guevara-García, J. Ignacio Castillo-Velázquez. “Study of the Flow Fluids and Design Engineering Under PEM Fuel Cell Working Conditions”. International Journal of Electrochemical Science, 2 (2007) 820-831.
- ¹⁰ Fuel Cell Handbook, EG&G Parson Inc. 5ta edición, USA, Octubre 2000.
- ¹¹ Bagotzky V. S., Osetrova N. V. And Skundin A. M., Fuel Cells: State-of-the-Art and Major Scientific and Engineering Problems, Russian J. of Electrochemistry, 39(2003)1027.
- ¹² European Hydrogen Association: <http://www.h2euro.org/>
- ¹³ ¿A partir de qué fuentes de energía se obtendrá el hidrógeno?: Situación y alternativas; Asociación Española del Hidrógeno, [http://aeh2.org/documentos/otros/AeH2_Obtencion_H2_Junio_2008.pdf]
- ¹⁴ J. I. CASTILLO V., J. L. Bolaños B. “Tecnología para el tratamiento de pilas y baterías desechadas a partir de equipos electrónicos portátiles”, International Journal for Environmental Pollution, vol. 21, sup. 1, pp. 1159-1164 (2005), ISSN: 0187-4999.
- ¹⁵ Asociación Mexicana de Pilas (AMEXPILAS): <http://www.amexpilas.mx>
- ¹⁶ Fuel Cell Benefits. <http://www.FuelCellStore.com>
- ¹⁷ Asociación Española del Hidrógeno Las Pilas de Combustible y el Hidrógeno. Antonio González García-Conde Congreso Energía y Ciudad Sostenible. www.aeh2.org
- ¹⁸ “Directiva 2006/66/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE,” Diario Oficial de la Unión Europea, 26 de septiembre de 2006.
- ¹⁹ Gaceta de Canadá: Battery Legislation, Policies and Management: <http://www.ec.gc.ca/nopp/docs/rpt/battery/en/c6.cfm>
- ²⁰ Rechargeable Battery Management Act in 1996 (EEUU). <http://www.epa.gov/epawaste/laws-regs/state/policy/p1104.pdf>
- ²¹ CONAMA No. 257, Brasil, 1999. <http://www.mma.gov.br/port/conama/>
- ²² “Proyecto de norma NMX-AA-104-SCFI-2006”, Diario Oficial de la Federación, México, 2006. <http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Proyectos%20de%20Normas%20Mexicanas/proy-nmx-aa-104-scfi-2006.pdf>
- ²³ Battery Association Japan: <http://www.baj.or.jp/e/index.html>
- ²⁴ Ley para el aprovechamiento de energías renovables y el financiamiento de la transición energética, Diario Oficial de la Federación, México. <http://www.cddhcu.gob.mx/LeyesBiblio/ref/laerfte.htm>
- ²⁵ Ley para el Aprovechamiento Sustentable de la Energía, Diario Oficial de la Federación, México. <http://www.cddhcu.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LASE.pdf>
- ²⁶ Ley de la Comisión Nacional de Hidrocarburos, Diario Oficial de la Federación, México. <http://www.cddhcu.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LCNH.pdf>
- ²⁷ Comunicado 206/08 Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Ciudad de México. <http://www.semarnat.gob.mx>



**ECOLOGÍA CONTRA ECONOMÍA:
¿ES EL BIOHIDRÓGENO EL COMBUSTIBLE DEL FUTURO?**

Rodrigo Patiño

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados - Unidad Mérida. Departamento de Física Aplicada.
Apartado Postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán, México

¹Tel (999)942-9438, Fax (999)981-2917, rtarkus@mda.cinvestav.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta una revisión bibliográfica acerca de las distintas metodologías desarrolladas en investigación científica para producir hidrógeno. Los procesos actuales por los que se obtiene hidrógeno comercial son completamente insostenibles en cuanto a la utilización de recursos naturales y deterioro del medio ambiente. En los últimos años se han propuesto distintos bioprocesos como alternativas medioambientalmente limpias para la producción del combustible gaseoso, pero aún no se llega a obtener un balance entre los costos y los rendimientos de producción. Se hace entonces un análisis comparativo de los distintos métodos de obtención de hidrógeno, de las limitantes presentes y las perspectivas futuras para cada uno de ellos. También se hace una profunda reflexión acerca del reto y la orientación que deben tener las investigaciones científicas y tecnológicas para proponer al hidrógeno (o al biohidrógeno) como el combustible que deba sustituir a los combustibles fósiles durante el transcurso del siglo XXI, incluyendo no sólo su producción, sino también los mecanismos de almacenamiento y de transformación energética.

1.- Introducción

El interés por el hidrógeno como combustible ha crecido notablemente en las dos últimas décadas. En la Figura 1 se presentan las cifras correspondientes a reportes científicos encontrados sobre hidrógeno desde 1990, desglosando los intereses específicos en producción, almacenamiento y conversión de hidrógeno como fuente de energía. Puede observarse que el número anual de reportes se ha duplicado en 20 años, pero también que de esas publicaciones el porcentaje dedicado a temas energéticos ha aumentado a más del 20%, con especial interés en el almacenamiento.

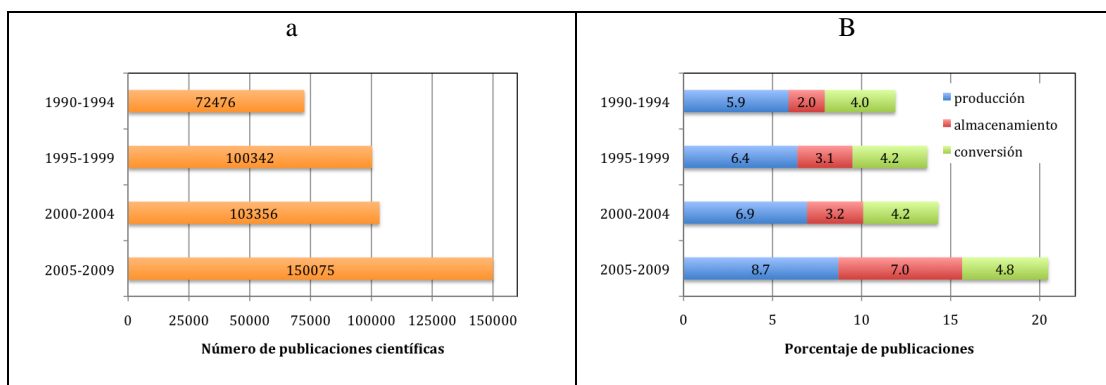


Figura 1. (a) Publicaciones científicas desde 1990 y relacionadas con el hidrógeno, de acuerdo con una búsqueda en el ISI Web of Knowledge (Thomson Reuters) en julio de 2009. (b) Porcentaje de estas publicaciones dedicadas a la producción, el almacenamiento y la conversión del hidrógeno.

El hidrógeno es, sin duda, un combustible atractivo para sustituir a los combustibles fósiles debido a su gran abundancia en el Universo y en forma de agua en la Tierra, así como a la limpieza medioambiental de su combustión para liberar energía. Se han desarrollado numerosos prototipos que utilizan el hidrógeno como combustible, principalmente para transportación y sistemas portátiles, pero en especial sus métodos de producción son incosteables, tanto económicamente como desde el punto de vista ecológico.¹ Aún en nuestros días de crisis petrolera y económica mundiales, el hidrógeno no se puede vislumbrar todavía como un combustible alternativo. Debe de desarrollarse mucha investigación científica y tecnológica antes de anunciar de manera futurista la sostenibilidad de los procesos involucrados en su aplicación como fuente de energía. En este trabajo se hace una revisión de la bibliografía reciente que resalta los retos que deben cubrir las investigaciones en cuanto a la producción de hidrógeno como combustible alternativo.



2.- ¿Cómo se produce hidrógeno actualmente?

La producción anual de hidrógeno en el mundo es de aproximadamente 45 millones de toneladas, lo que representa apenas un 2% de la demanda energética primaria.² En nuestros días, la producción industrial de hidrógeno está basada principalmente en el método catalítico de reformado de vapor (*steam reforming*) a partir de vapor de agua y gas natural.^{1,3} Este último insumo está compuesto principalmente por metano (CH_4) y tiene un bajo costo en la actualidad, sin embargo, es un combustible fósil que durante el proceso libera dióxido de carbono (CO_2). Se estima que el 48% de la producción mundial de hidrógeno proviene de esta fuente, con un costo final del hidrógeno que duplica el valor inicial de la materia prima.^{2,4} Ciertamente este precio final no es conveniente desde el punto de vista económico y depende directamente del precio del gas natural, además que se debe invertir también en un proceso que requiere altas temperaturas. Aunque se produce al menos la misma cantidad de CO_2 que la combustión directa del combustible fósil, este gas de efecto invernadero puede ser capturado, pero incrementando más de un 25% el costo de producción de hidrógeno.

El mismo método de reformado se puede emplear utilizando petróleo como materia prima, aunque los procesos son más complejos y los costos de producción se elevan. No obstante, un 30% de la producción mundial de hidrógeno está basada en la transformación de petróleo. Otro 18% de esta producción proviene del método de gasificación de carbón en presencia de oxígeno.^{2,4} A pesar del bajo costo de la materia prima, este proceso también emplea un combustible fósil y requiere de elevadas temperaturas, lo que incrementa nuevamente los costos económicos (tres veces el valor del carbón) y ecológicos de la producción de hidrógeno. De este modo, el 96% de la producción mundial de hidrógeno utiliza combustibles fósiles, el 4% restante proviene de la electrólisis directa de agua. Este método, basado en la experiencia que tuvo Faraday hace casi dos siglos, produce hidrógeno de alta pureza pero requiere de energía eléctrica y depende directamente de la fuente y el costo de este suministro.

En la Tabla I se muestra un resumen de los métodos conocidos para la producción de hidrógeno, incluyendo los comerciales que se han descrito y otros aún no desarrollados a nivel industrial, remarcando una comparación en cuanto al uso de materias primas requeridas, los costos de producción y las consecuencias ambientales implicadas.

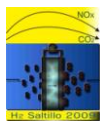
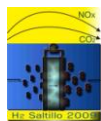


Tabla I. Comparación de métodos para la producción de hidrógeno a distintas escalas^{1,4}

Métodos	Materias primas	Costos de producción US\$.GJ ⁻¹	Consecuencias ambientales
Reformado de vapor	Gas natural + Agua + Δ Petróleo + Agua + Δ	6-40	Uso de combustibles fósiles Producción de CO ₂ Requerimientos de altas temperaturas
Gasificación	Carbón + Agua + Δ Biomasa + Agua + Δ	10-12	
Oxidación parcial	Metano + Oxígeno + Δ Petróleo + Oxígeno + Δ	8	
Descomposición directa de agua	Agua + Δ	-	-
Electrólisis	Agua + Electricidad	16-100	Depende de la fuente de donde se obtiene la electricidad
Fotólisis	Agua + Luz	-	-
Procesos biológicos	Células Células fotosintéticas + Luz	31-460	Producción de fertilizantes y posible captación de CO ₂

Pilavachi y colaboradores⁵ establecieron un análisis jerárquico de siete distintos procesos posibles para producir hidrógeno basándose en dos criterios principales: emisiones de CO₂ y costos de producción de hidrógeno, además de los costos de capital, de los insumos y de mantenimiento y operación. De los análisis se encontró una preferencia por los procesos electrolíticos que utilizan fuentes renovables de energía (sistemas solares fotovoltaicos, eólicos y, sobre todo, hidroeléctricos), mientras que los métodos convencionales como el reformado de vapor y la gasificación tienen las peores evaluaciones. Sin embargo, como lo indican Barelli y colaboradores³, la tecnología actual basada en el reformado de vapor debe de tomarse por el momento como base de implementaciones en cuestiones como la separación de hidrógeno y la captura de carbono durante el proceso. Las escalas de producción también pueden adecuarse a las necesidades de distribución con el objetivo de reducir los costos del hidrógeno producido.

3.- ¿Cómo debe producirse hidrógeno en el futuro?

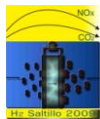


Se han propuesto algunas directrices que deben considerarse en la producción de hidrógeno sostenible ambientalmente^{4,6}. Por ejemplo, el uso de biomasa subutilizada en la región de producción puede mejorar, por mucho, el actual proceso de gasificación de carbón que actualmente se utiliza. También se hace énfasis en la captura de CO₂ durante los procesos, que no sólo contrarrestan los efectos que resiente el globo terráqueo, sino que además permiten la obtención de hidrógeno más puro.⁷ En este tenor, se ha hecho mucho trabajo utilizando membranas de intercambio³ o el óxido de calcio como secuestrador de CO₂ para formar carbonatos⁶, pero aún es necesario hacer muchas investigación para la implementación de métodos más eficientes.

Las investigaciones sobre la fermentación microbiana para la producción de biohidrógeno indican que ésta es actualmente un proceso de altos costos, no sólo económicos sino también ambientales, con bajos rendimientos por sustrato y con inhibición por acumulación del producto.⁸ Las actuales experiencias que se tienen para la producción comercial de bioetanol y biodiesel, servirán de base para afinar la dirección hacia trabajos que busquen procesos sostenibles a largo plazo en la producción fermentativa de biohidrógeno. Las guías principales que se sugieren para el futuro en la investigación de estos procesos incluyen estudios para la comprensión de los mecanismos metabólicos de las bacterias para la producción de hidrógeno y el uso de herramientas como la ingeniería genética o el modelado computacional para orientar los esfuerzos en procesos prometedores, además de la búsqueda de materias primas que no compitan con las utilizadas en la alimentación y, mayormente, que sean residuales de otras actividades comerciales.

Por otro lado, los sistemas microbianos fotosintéticos (cianobacterias y microalgas) para la producción de biohidrógeno apuntan hacia metodologías altamente sostenibles en cuanto a la producción de hidrógeno, como son el uso de la energía solar, el consumo de CO₂ para la fotosíntesis y la ausencia de competencia con los sistemas de producción agrícola para alimentación.⁹ No obstante, los rendimientos de producción de microalgas y, sobre todo, los de inducción metabólica para la formación de biohidrógeno, son muy limitados a pesar de que se conocen suficientemente los mecanismos celulares implicados.¹⁰ El diseño de fotobiorreactores juega un papel muy importante en el desarrollo de bioprocesos que dependen de la iluminación así como la ingeniería genética para favorecer rutas metabólicas adecuadas a las necesidades de producción de biomasa y biohidrógeno.

Los modelos económicos son también herramientas útiles que permiten proyectar comportamientos futuros a través de distintos escenarios como consecuencia de diversos indicadores que incluyen costos de sistemas



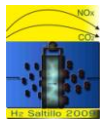
energéticos, suministros de consumo regional, servicios locales de energía y transportación, movilidad personal e impacto ambiental.¹¹ Las políticas actuales y futuras sobre cambio climático también pueden ser consideradas en estos modelos, y parecen indicar una tendencia a reducir el consumo de energía, lo que podría evitar la necesidad de desplegar costosas tecnologías para la producción de energía.

En este tenor, antes de llegar a una economía energética basada en el hidrógeno, se sugiere una ruta de transición a corto y mediano plazo que reduzca el consumo energético mundial e implemente el desarrollo y la implementación de producción de energía (incluyendo la producción de hidrógeno) por métodos que secuestran CO_2 o, mejor aún, que disminuyen el CO_2 de la atmósfera.⁷ Aún con la reducción de las necesidades energéticas en el mundo, la energía nuclear y las llamadas energías renovables deberán jugar un papel muy importante en esta transición hacia la “descarbonización” de las fuentes primarias de energía. Ciertamente, la captura y el almacenamiento de CO_2 juegan un papel importante en la economía del hidrógeno a corto plazo, pues esta práctica es en sí una gran industria comercial que ha sido útil en las dos últimas décadas.¹²

En resumen, la palabra sostenible juega un papel muy importante en el desarrollo de las investigaciones en los años venideros para proponer metodologías innovadoras de producción de hidrógeno. Aplicado a un proceso, el adjetivo sostenible indica que puede mantenerse por sí mismo, sin ayudas externas ni merma de los recursos existentes. Esto implica que deben considerarse factores como un consumo mínimo de energía, costos bajos y larga durabilidad, un impacto ambiental nulo y una transferencia tecnológica sencilla que ayude al desarrollo social de la región y utilice los recursos locales existentes.

4.- Conclusiones

El hidrógeno se ha postulado como el combustible que reemplazará el uso de los combustibles fósiles que se han venido utilizando masivamente en el último siglo como fuente energética mundial. Sin embargo, la transición se vislumbra como un proceso a largo plazo que deberá incluir pasos intermedios, desde los actuales métodos de producción de hidrógeno altamente costosos económica y ecológicamente, hasta nuevas tecnologías medioambientalmente limpias que utilizan recursos regionales y renovables. La investigación científica y tecnológica de las próximas décadas deberá considerar estos lineamientos, además del factor económico, lo que representa un gran reto para la comunidad científica, la industria y la sociedad mundial.



5.- Agradecimientos

El autor agradece el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt-México) y del Gobierno del Estado de Yucatán para el desarrollo del proyecto “Generación de hidrógeno por microalgas cultivadas en biorreactores al aire libre: una fuente alternativa de energía para comunidades rurales”.

6.- Referencias

-
- ¹ B. Sorensen, *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging technologies and applications*, Elsevier, San Diego (2005).
 - ² M. Balat, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4013.
 - ³ L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini y S. Servili, *Energy* 33 (2008) 554.
 - ⁴ M. Balat y M. Balat, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3589.
 - ⁵ P.A. Pilavachi, A.I. Chatzipanagi y A.I. Spyropoulou, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5294.
 - ⁶ N. H. Florin y A.T. Harris, *Chemical Engineering Science* 63 (2008), 287.
 - ⁷ N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6804.
 - ⁸ P.R. Jones, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008), 5122.
 - ⁹ J. Rupprecht, B. Hankamer, J.H. Mussnug, G. Ananyev, C. Dismukes y O. Kruse, *Applied Microbiology and Biotechnology* 72 (2006), 442.
 - ¹⁰ A. Melis y T. Happe, *Photosynthesis Research* 80 (2004), 401.
 - ¹¹ H. Turton, *Energy* 33 (2008), 1754.
 - ¹² D.R. Simbeck, *Energy* 29 (2004) 1633.



**EFICIENCIA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FLUORESCENCIA IN VIVO
EN *Scenedesmus acutus***

D. Chicalote-Castillo¹, M. Jiménez-Estrada¹

¹ Depto. Productos Naturales, Instituto de Química, UNAM. Cd. Universitaria, Coyoacán, A. Postal 04510, México, D.F.

Tel: 56224430, fax: 56162203, mail: david_chicalote@yahoo.com.mx

RESUMEN

En los sistemas biológicos la energía lumínica es absorbida mediante una molécula de clorofila, la cual altera temporalmente su configuración electrónica emitiendo fluorescencia. La fluorescencia de la clorofila se origina principalmente en el PSII, más del 90% de la emisión se origina en la clorofila a de este fotosistema. El estudio de la fluorescencia in vivo de la Chl a en *Scenedesmus acutus* permite evaluar el efecto que producen los distintos sustratos utilizados en la generación de H₂ en la fotosíntesis. Este método es empleado como un indicador de todos los niveles funcionales de la fotosíntesis y reacciones fotosintéticas que participan en la producción de H₂. El presente trabajo tiene como objetivo el análisis en la eficiencia de producción de hidrógeno a partir de sustratos diseñados con actividad fotosintética específica. Con estas variables del aprovechamiento de la energía lumínica por *S. acutus* se determina cual es el mejor medio selectivo en la generación de este combustible. Otra variable por analizar es la cuantificación de producción de H₂ por la microalga *S. acutus* en comparación con otros microorganismos fotosintéticos del mismo género. Los resultados del presente trabajo proporcionan datos de viabilidad técnica donde se promueva la investigación en la generación de biocombustibles a partir de estos organismos fotosintéticos.

Palabras clave: Hidrógeno, Fluorescencia in vivo, Fotosíntesis, Scenedesmus acutus.



DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ENZIMÁTICA EN REACTORES PRODUCTORES DE H₂ A PARTIR DE SUBPRODUCTOS LIGNOCELULÓSICOS

Contreras-Gómez Karina¹, Vazquez Muñoz Roberto¹, Ponce Rivas Elizabeth¹, Maske Helmut², Macías-Zamora J. Vinicio³, Valdez-Vazquez Idania¹

1 Depto. Biotecnología Marina, CICESE, Km 107 Carretera Tijuana Ensenada CP 22860,
valdez_idania@yahoo.com

2 Depto. Oceanografía Biológica, CICESE; 3 Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC.

RESUMEN

Los residuos lignocelulósicos son generados en grandes cantidades en el mundo y son una fuente de biomasa renovable para la producción fermentativa de H₂. Su transformación supone un gran reto debido a su compleja estructura formada de polisacáridos de hemicelulosa, celulosa y lignina. Se han propuesto diversos pre-tratamientos para hidrolizar los polisacáridos en azúcares simples previo a su fermentación, lo que encarece el proceso. Sin embargo, es posible utilizar cultivos microbianos con capacidad enzimática para hidrolizar y fermentar el material lignocelulósico en una sola operación. El objetivo del presente trabajo fue determinar la actividad enzimática (celulasas y xilanasas) en reactores productores de H₂ utilizando subproductos de maíz como sustrato modelo. Para ello, se montaron 3 reactores alimentados con residuos de maíz a concentraciones de 25, 50 y 100 g/L operados a 47°C y un TRH de 60h. La producción de biogás se midió diariamente y su composición fue analizada por GC-TCD. El ensayo enzimático se realizó incubando un extracto proteico (obtenido mediante metanol-cloroformo) con xilano o carboximetilcelulosa al 1% en buffer de citrato pH 6.5 a 47°C durante toda la noche. Los azúcares reductores se cuantificaron mediante el método del ácido dinitrosalicílico y la proteína por el método de Bradford. Los resultados mostraron que la productividad de biogás promedio en los reactores de 25, 50 y 100 g/l fue de 80, 189 y 482 mL/kg d, respectivamente con un porcentaje promedio de H₂ entre 60-65%. Como se esperaba, los reactores con mayor productividad (reactores con 100g/L) presentaron una mayor actividad enzimática de la cual las xilanasas tuvieron tres veces mayor actividad que las celulasas. Se puede concluir que bajo las condiciones de operación fijadas fue efectiva la hidrólisis/fermentación del sustrato lignocelulósico sin un pre-tratamiento previo, donde la hemicelulosa fue utilizada por el cultivo microbiano antes que la celulosa.

Palabras clave: celulasas, fermentación, hidrógeno, residuos lignocelulósicos, xilanasas.



PREPARACIÓN DE PELICULAS DE HEMATITA SOBRE SUSTRATOS CONDUCTORES PREPARADOS POR ROCIO PIROLITICO

M. A. García-Lobato, A. I. Martínez

Cinvestav-Salttillo, carr. Saltillo- Monterrey km.13, Ramos Arizpe, Coahuila 25900 México

RESUMEN

Se han investigado muchos materiales para la producción de hidrógeno a partir de agua por vía fotoelectroquímica. La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) comparada con otros materiales, presenta sus ventajas, tales como ser de bajo costo, mostrar alta estabilidad electroquímica, baja toxicidad; además posee un estrecho ancho de banda prohibida indirecta, la cual se encuentra alrededor de 2.2 eV (~ 563 nm). Esto permite formar pares electrón-hueco con una gran fracción del espectro solar. Se han explorado dopajes de este óxido con distintos metales, tales como Ti y Si, con el fin de mejorar de su rendimiento fotoelectroquímico. En este trabajo se prepararon películas delgadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre sustratos de FTO/vidrio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico empleando una solución 1 M de FeCl_3 a diferentes temperaturas comprendidas en un rango de 250 a 450° C. La solución nebulizada fue transportada hasta la superficie del sustrato mediante aire seco. Posteriormente la estructura de las películas fue analizada. Los resultados indican que a temperaturas tan bajas como 250° C se tiene la presencia de la fase α - mezclada con fase amorfa. A altas temperaturas aumenta la cristalinidad de la fase α - completándose por encima de los 400° C. Cabe mencionar que aún sin tratamiento térmico post-depósito, la fase α - presenta cristalinidad y anchos de banda cercanos a los reportados.

Palabras clave: Producción de hidrógeno, películas delgadas



MICROCALORIMETRÍA Y TERMOGRAFÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE HIDRUROS METÁLICOS EN CAPA DELGADA

A.Sepúlveda¹, R. Domènech-Ferrer¹, A.F. Lopeandía¹, G. Garcia¹, F. Pi²,
F.J. Muñoz³, J. Rodríguez-Viejo^{1,4}.

¹ Grupo de Nanomateriales y Microsistemas, Departamento de Física. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

² Grupo de Óptica, Departamento de Física. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

³ Instituto de Microelectrónica de Barcelona-Centro Nacional de Microelectrónica, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

⁴ MATGAS 2000 AIE, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

RESUMEN

En este trabajo presentamos los resultados preliminares sobre dos técnicas de caracterización rápida, fácilmente aplicables al estudio combinatorio de materiales para el almacenamiento de hidrogeno: i) la microcalorimetría basada en tecnología de membranas que permite caracterización de transiciones de fases limitadas cinéticamente como la hidrogenación/deshidrogenación en hidruros metálicos; ii) la termografía IR capaz de monitorizar los procesos de (des)hidrogenación gracias a los cambios de emisividad en las muestras asociadas al proceso. Ambas técnicas han permitido determinar rápidamente las temperaturas de absorción y desorción de hidrogeno en función de los parámetros experimentales (temperatura, velocidad de calentamiento y presión de hidrógeno). Con la dos técnicas, se observa una reducción significativa de la temperatura de deshidrogenación en las muestras con Al o Ti, respecto a las muestras de Mg puro, siendo mayor el efecto catalítico del titanio. En este trabajo, se demuestra la utilidad de la microcalorimetría y de la termografía en la caracterización de materiales en forma de capa fina con potencialidad para el almacenamiento de hidrogeno.

Palabras clave: microcalorimetría, termografía, capas finas, almacenamiento hidrógeno.



**A GRAPHENE LAYER AND A CARBON NANOTUBE
A NOVEL SYSTEM FOR HYDROGEN STORAGE**

J. S. Arellano¹

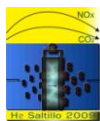
¹Área de Física Atómica Molecular Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas,
Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco,
Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas
02200, México D.F., México.
Phone: 53189018, fax 53189540, mail: jsap@correo.azc.uam.mx

ABSTRACT

It is shown that a periodic carbon atom system formed by a graphene layer and a carbon nanotube as the (6,6) or the (4,4) it is a feasible system for hydrogen storage purposes. This is an ab initio study using Density Functional Theory with local density approximation. The carbon system is inside a cubic cell of 25 or 30 a.u. sizes. Using the (4,4) nanotube the free interstitial space between the nanotube wall and the graphene plane is increased because the radii of the (4,4) nanotube is less than for the (6,6) nanotube. The total energy curves for the hydrogen molecule position with different axis orientations are presented for both carbon nanotubes. Comparison between the energy curves suggests that controlling the length of the interstitial space could be an efficient way to increase the hydrogen storage in this system. One principal result is the increase of the binding energy for the hydrogen molecule, respect to the binding energy of the hydrogen molecule above the graphene layer alone (70 to 85 meV)¹ or outside the (6,6) carbon nanotube alone (40 to 70 meV)². For the computer simulations it has been used computer codes as fhi98md and quantum espresso. The author thanks the partial computer facilities given by “Centro Nacional de Supercómputo, San Luis Potosí”.

1. J. Chem. Phys., Vol. 112, No. 18, 8 May 2000
2. J. Chem. Phys., Vol. 117, No. 5, 1 August 2002

Key words: hydrogen storage, graphene, carbon nanotube, computer simulation



ESTUDIO DE LA CAPTURA/LIBERACION DE HIDRÓGENO EN ALEACIONES Mg-Fe

K. Suárez-Alcántara, A. Chávez-Riveros, U. J. Rivera-Monroy, B. Zeifert, J. G. Cabañas-Moreno

Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Col. Lindavista, C.P. 07738, México D.F.

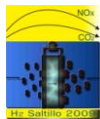
karinasa_1979@yahoo.com

RESUMEN

Se realizó el estudio cinético y termodinámico de las reacciones de hidruración/ deshidruración de aleaciones Mg-Fe. Las aleaciones $\text{Mg}_{98.7}\text{Fe}_{1.3}$ y $\text{Mg}_{97.4}\text{Fe}_{2.6}$ fueron producidas por medio de aleado mecánico en un molino planetario bajo atmósfera de argón. Después del proceso de molienda, las aleaciones fueron expuestas paulatinamente por 12 horas al aire para su pasivación. Posteriormente, todo el manejo experimental de las aleaciones se llevó a cabo en aire. Las aleaciones fueron activadas por medio de 5 ciclos de hidruración/ deshidruración antes de realizar las mediciones cinéticas y la determinación de las isothermas de presión *versus* contenido de hidrógeno. La máxima cantidad de hidrógeno almacenado fue 6.3% peso y ocurrió en la aleación $\text{Mg}_{97.4}\text{Fe}_{2.6}$. Esta aleación presentó los mejores resultados en relación con el porcentaje de hidrogeno almacenado y la cinética de hidruración. A 300 °C, la captura de hidrógeno en la aleación $\text{Mg}_{97.4}\text{Fe}_{2.6}$ es completada en menos de 5 minutos, mientras que la liberación de hidrógeno se completa en aproximadamente 15 minutos. Resultados preliminares para el proceso de hidruración en $\text{Mg}_{97.4}\text{Fe}_{2.6}$ permiten calcular los siguientes parámetros termodinámicos de la reacción de formación del hidruro MgH_2 : $\Delta S \approx -122.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H \approx -66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se presentarán y discutirán también los resultados de otras aleaciones Mg-Fe.

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el CONACyT (SEP-2004-C01-48045/A-1), al ICyTDF y el IPN.

Palabras clave: almacenamiento de hidrógeno, aleaciones magnesio- hierro, termodinámica de reacción.



ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN NANOTUBOS DE CARBONO CERRADOS: UN ESTUDIO DFT

Ernesto López-Chávez^{1*}, Fray de Landa Castillo-Alvarado², Jaime Ortíz-López², Yésica A. Peña-Castañeda².

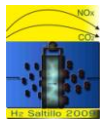
¹Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México.
Av Fray Servando Teresa de Mier 92-110, Col. Centro Histórico, Delegación Cuauhtémoc, CP 06080,
México, D.F. Tel. 55-5134-9804 ext. 11110. Email: elopezc_h@hotmail.com

²Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. Edificio 9 de la Unidad
Profesional Adolfo López Mateos, Col. Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero, CP 07738, México, D.F.

RESUMEN

Las nanoestructuras de carbono, gracias a su baja masa y su alta capacidad de adsorción, ofrecen un gran potencial en el proceso de almacenamiento de hidrógeno. No obstante, diversos experimentos realizados con nanotubos de carbono han puesto de manifiesto ciertos problemas. Para empezar, el almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono es posible únicamente a temperaturas extremadamente bajas (inferiores a -196 grados centígrados). Además, cuando la muestra se deja a temperatura ambiente, se evapora la mayor parte del hidrógeno. En este trabajo, presentamos estudios teóricos DFT a través de modelamiento y simulación molecular para explicar cómo podrían usarse los nanotubos semicerrados de carbono o nanohorns para almacenar hidrógeno con más eficacia que en nanotubos simples. Se observa que la interacción entre el hidrógeno y los nanotubos semicerrados de carbono es mucho más intensa que entre aquél y los nanotubos de carbono. Los estudios indican que el hidrógeno interactúa con mucha más intensidad con tales nanoestructuras carbonosas que con los nanotubos de carbono, lo que indica que los nanotubos semicerrados y las nanoestructuras similares pueden ofrecer perspectivas mucho mejores como medios ligeros para el almacenamiento de hidrógeno.

Palabras clave: Nanotubos de carbono cerrados, almacenamiento de hidrógeno, simulación computacional



SEPARACION DE MEZCLAS EQUIMOLARES DE HIDROGENO Y METANO EN MATERIALES METAL-ORGANICOS (MOF's) UTILIZANDO SIMULACION MOLECULAR

Marco Gallo¹, L. E. Serrato Villegas ¹, Daniel Glossman-Mitnik²

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila., Blvd. Venustiano Carranza s/n, Saltillo, Coahuila., 25280, México, marco_gallo2607@yahoo.com; Tel:844-416-9213.

² Grupo NANOCOSMOS and PRINATEC, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih., 31109, México

RESUMEN

En este trabajo mediante técnicas de Simulación Molecular Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) calculamos las isothermas de adsorción para componentes puros y mezclas binarias de hidrogeno-metano en dos MOFs (MOF-5 y MOF-177) de gran área superficial, dos MOFs catenados (IRMOF-11 y MOF-14) y en un MOF con fuertes dipolos $\text{Zn}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ en la superficie (MOF-74) que genera fuertes atracciones energéticas con los adsorbentes. Las isothermas de adsorción se calcularon a 298 K y hasta presiones de 80 bar. Los resultados de este trabajo indican una separación exitosa en estos materiales con selectividades a baja presión en el orden de 25 para MOF-74, 20 para IRMOF-11 y 18 para MOF-14, comparados con bajos valores de selectividad en el orden de 5 para MOF-5 y MOF-177 [1].

Palabras clave: catenación, MOF's, Grand Canonical Monte Carlo, Simulación Molecular

1. Fuel Gas Storage and Separations by Metal-Organic Frameworks: Simulated Adsorption Isotherms for H_2 , CH_4 and their Equimolar Mixture, Marco Gallo and Daniel Glossman-Mitnik, **Journal of Physical Chemistry C** (2009), 113(16), 6634-6642



USO DE RECURSOS COMPUTACIONALES PARA LA OPTIMIZACION DEL DESEMPEÑO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

C. Maldonado-Mercado¹, B. García¹, A. Camacho¹

¹Centro de Investigación en Mecatrónica Automotriz, Tecnológico de Monterrey, Campus Toluca.
Eduardo Monroy, San Antonio Buenavista, 50110, Estado de México, México.

RESUMEN

El uso de simulaciones computacionales es una de las mejores herramientas para el desarrollo de celdas de combustible de alta eficiencia. En el presente trabajo mostramos distintas técnicas basadas en el software de Fluent (ANSYS) en las cuales variamos distintos parámetros que caracterizan el flujo de hidrógeno en la celda, lo anterior nos permite encontrar condiciones óptimas de operación y diseño. Por otro lado se discuten estrategias de manufactura en serie en centros de maquinado de control numérico.

Palabras clave: Celdas de combustible, simulaciones computacionales, manufactura.



Estudio de la fotoelectrólisis del agua en electrodos fabricados con compositos de nanotubos de carbono y nanopartículas de óxidos sensibilizados

A. Martínez-Ruiz¹, K. D. Mosqueda de la O², M. M. Martínez Rodríguez², I. Gradilla Martínez³, O. E. Contreras López³, W. de la Cruz Hernández³ y G. Alonso Núñez³

¹Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California. Km. 106 carr. Tijuana-Ensenada, Ensenada B. C. CP 22800. Tel. (646) 1 74 45 60 ext. 115. e mail: alejandro@uabc.mx

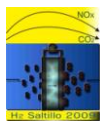
²Posgrado en Ciencias e Ingeniería área Nanotecnología. Universidad Autónoma de Baja California. Km. 106 carr. Tijuana-Ensenada, Ensenada B. C. CP 22800.

³Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 106 carr. Tijuana-Ensenada, Ensenada B. C. CP 22800.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compositos de nanotubos de carbono y óxidos de titanio, cobre, cinc, entre otros. Estos óxidos se preparan a partir de precursores organometálicos y se sensibilizan con calcogenuros de cadmio y pigmentos fotosintéticos. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Los nanotubos de carbono presentan en la superficie partículas semiconductoras con un tamaño entre 1 y 5 nanómetros. La actividad fotoelectroquímica se evalúa a través de las técnicas potenciométricas

Palabras clave: fotoelectrólisis



**HYDROGEN PRODUCTION BY USING ALKALINE TANTALATES (A:NaTaO₃, A = La and Sm)
PREPARED BY SOL-GEL METHOD**

Leticia M. Torres-Martínez¹, A. Cruz-López[†], O. Vázquez Cuchillo¹, I. Juárez Ramírez¹, R. Gómez²
And F. J. Alejandro Sandoval¹

¹Departamento de Ecomateriales y Energía, Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad y Av. Fidel Velásquez S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza Nuevo León, 66451 México.

²Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, México 09340 D.F., Mexico

ABSTRACT

The alkaline tantalates A:NaTaO₃ (A= La and Sm) have been prepared by sol-gel method in order to improve their physicochemical and photocatalytic properties in comparison with those prepared by the conventional method. By X-ray diffraction it was detected that these alkaline tantalates prepared by sol-gel showed the perovskite-type crystalline structure. Additionally, because of their small size particles (<100 nm), their specific surface area was around 22 m².g⁻¹, which contributes to show a remarkable photocatalytic activity in water splitting reaction (160 μmol.h⁻¹) under UV light irradiation. In order to improve their photocatalytic properties, alkaline tantalates were impregnated with metallic oxides, NiO, RuO₂ and PtO in different weight ratio (0.2, 0.6 and 1% wt). Results indicate that La:NaTaO₃ impregnated with RuO₂ (0.2% wt) increased its photocatalytic activity in almost 5 times in comparison with the non-impregnated sample. On the other hand, when alkaline tantalates were tested in water splitting reactions under different pressures (from 100 to 500 torr), activity decreased when pressure increased; however there is not a significant diminish in the hydrogen production.

Keywords: Alkaline tantalates, Hydrogen, NaTaO₃, UV light, sol-gel



**DEVELOPMENT OF Pt-ALLOYS CATHODES SUPPORTED ON MWCNTs
BY THE INTERMITTENT MICROWAVE HEATING (IMH) METHOD**

F. J. Rodríguez Varela³, Q.Z. Jiang², Z.F. Ma², A.L. Ocampo³

¹Cinvestav Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Monterrey Km. 13.5, Ramos Arizpe,
Coahuila, C.P. 25900, México.

E-mail address: javier.varela@cinvestav.edu.mx

Phone: (52)-844-438-9612

²Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
800 Dongchuan Road, 200240 China

Phone: (8621) 54747717

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ciudad Universitaria Edif. B, Lab. 113, Col. Copilco, Coyoacán 04510.

RESUMEN

In this work, we synthesized Pt-alloys supported on MWCNTs by IMH. This method allows for a fast reduction of the salts and a homogeneous dispersion of the electrocatalysts on the support. Pt₁-Co₁/MWCNT and Pt₁-Ni₁/MWCNT were characterized by XRD, TEM and electrochemical methods. Their catalytic activity for Oxygen Reduction Reaction was evaluated without and with small organic molecules such as ethylene glycol and ethanol. We found that the tolerance of the Pt-alloys to these fuels is very high, related to the characteristic poor performance shown by commercial Pt-alone cathodes when liquid fuels are present in acid solutions. This family of cathodes may be used in Direct Oxidation Fuel Cells.

Palabras clave: MWCNTs, Pt-alloys, ethylene glycol, Oxygen Reduction Reaction, Direct Ethylene Glycol Fuel Cells



SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES BASE Pd PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

M. Y. Ortega-López, M. D. Delgado-Vigil, J. M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C, Depto. de Química de Materiales.

Miguel de Cervantes 120, CP 31109, Chihuahua, Chih., México.

Tel: (614) 4391129, fax (614) 4391130, e-mail: yudith.ortega@cimav.edu.mx

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar materiales bimetalicos (Pd-Ni y Pd-Co) nanoestructurados base Pd, además de evaluar su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido y compararla con la que exhiben los catalizadores de Paladio y Platino puros. Los catalizadores base Paladio (Pd, Pd-Co y Pd-Ni) y Platino puro (referencia) fueron sintetizados a través de la reducción del cloruro del metal utilizando como agente reductor borohidruro de sodio (NaBH_4). La caracterización de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM). La evaluación electroquímica de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE). Se prepararon electrodos de trabajo depositando una película delgada compuesta del material en estudio soportado en carbón Vulcan XRC-72, alcohol etílico y Nafion[®] líquido. Los patrones XRD de las muestras conteniendo Pd revelan únicamente la estructura cristalográfica del paladio, con la diferencia de que los patrones de los compuestos bimetalicos presentan un desplazamiento de los picos, el cual puede ser atribuido a que tanto el níquel como el cobalto entran a la estructura del Paladio. Las imágenes de TEM de los materiales muestran la formación de nanopartículas homogéneas de compuestos bimetalicos (~ 5 y 10 nm), así como aglomerados también de tamaño nanométrico. Los resultados preliminares de la evaluación electroquímica indican que la incorporación del segundo metal (Ni o Co) al catalizador de Pd, favorecen la estabilidad química del material y su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno al compararse con las respuestas del Pd puro. La confrontación con los resultados del Pt puro, indica que estos materiales pueden llegar a considerarse como potenciales para utilizarse como electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM.

Palabras clave: Electrocatalizadores, Paladio, Bimetalicos, celdas tipo PEM.



ESTUDIO DE ELECTRODOS DE POLIMERO INTRINSECAMENTE ELECTROCONDUCTOR CON ENZIMA INMOVILIZADA PARA BIOCELDAS DE COMBUSTIBLE

D.E. Pacheco-Catalán, M.A. Dzul Alcázar, Mascha A. Smit

Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.,
Calle 43 no. 130 Chuburná de Hidalgo, Mérida Yucatán, México C.P. 97200.
Tel. (999)9428330, fax. (999)9813900, email: mascha@cicy.mx.

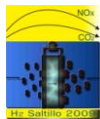
La aplicación de enzimas como biocatalizadores en celdas de combustible cuenta con una perspectiva que va en aumento, específicamente para celdas de combustible de alcohol directo y bioceldas de combustible. El principal problema se encuentra en el limitado tiempo de vida de las enzimas así como la pérdida de actividad, sin embargo mediante la inmovilización de las enzimas, se puede lograr mayor desempeño por mayor tiempo.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de electrodos a base de polímero intrínsecamente electroconductor con enzima inmovilizada, para su aplicación en biocelda de combustibles, específicamente para la reacción de óxido-reducción de etanol. Se trabaja con polipirrol y polianilina y se eligieron como enzima para la oxidación del etanol la alcohol deshidrogenasa *Sacharomyces cerevisiae* (Sigma, EC 1.1.1.1) y la β -nicotinamida adenina dinucleotidina (NADH) como cofactor; y para la reducción de etanol y el subproducto peróxido de hidrógeno, las enzimas alcohol oxidasa (*pichia pastoris*) y peroxidasa (*clostridium thermocellum*, Sigma) con sal hidratada de flavina, y adenina dinucleotidina (FAD) como cofactor.

La actividad de las enzimas fue evaluado primero en solución, sin polímero electroconductor, ajustando el pH de la solución al pH de máxima actividad de la enzima. Después se evaluó el comportamiento de electrodos de polímero electroconductor con la enzima inmovilizada y se comparó con electrodos poliméricos sin enzima.

En todos los casos, los electrodos se caracterizaron por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, utilizando una celda de tres electrodos. Se evaluó la actividad electrocatalítica de la enzima a diferentes concentraciones de etanol, así como la estabilidad de los electrodos durante el ciclado. Asimismo se realizaron pruebas potenciostáticas a diferentes potenciales.

Palabras clave: bioceldas de combustible, enzimas, alcohol deshidrogenasa, polímeros electroconductores



DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM

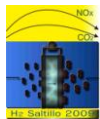
J. I. Becerra-Ponce de León¹, M. A. Hernández-Espinosa¹, A. Rodríguez-Castellanos², O. Solorza-Feria²

E-mail: cs002106@siu.buap.mx, osolorza@cinvestav.mx

¹Posgrado de Ciencias Ambientales, Complejo de Ciencias, Edif. 137, Ciudad Universitaria - ICUAP. Av. 14 Sur y Blvr. Valsequillo, C.P. 72570, Puebla, Pue. México.

Departamento de Química, CINVESTAV-IPN. Av. San Pedro Zacatenco 2508, C.P. 07360, México D.F.

Introducción: El efecto invernadero es un fenómeno natural causado por la presencia de gases en la atmósfera (CH_4 y CO_2) que retienen parte de la energía recibida del sol, manteniendo la temperatura en 15°C en promedio. La actividad humana tiende a aumentar la concentración de gases invernadero, que por lo mismo retiene más energía en el planeta, por el uso continuo de combustibles fósiles. Una solución parcial para frenar este efecto climático, es la producción de energía mediante el uso del hidrógeno como combustible en celdas de combustible PEM, por ser sistemas generadores de energía eléctrica directamente de su energía química. Su eficiencia en cogeneración es del 83% en relación a los sistemas convencionales a base del petróleo. **Objetivo:** Diseñar y Construir una Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico usando gas hidrógeno de alta pureza, con la finalidad de fabricar un prototipo de ensayo en la BUAP, **Metodología:** Comprenderá el diseño y maquinado de materiales modulares, caracterización por técnicas de mediciones eléctricas, *Banco de Pruebas*, con la finalidad de analizar las curvas de polarización de desempeño de la celda de combustible. **Resultados y Discusiones:** Demostrar que el diseño de maquinado de canales de flujo en serpentina representa fuerte resistencia de transporte de masa de gases reactivos. La presión de flujo es determinante porque fuerza su ingreso pero provoca acumulación del agua producida con ciertas limitaciones. **Conclusión:** El dispositivo generador de energía eléctrica diseñado y construido, obtuvo un costo relativamente aceptable, orientado a la construcción de platos monopolares de grafito de alta densidad en configuración en serpentina convencional como referencia a un canal de flujo propuesto. La presión de flujo de gases reactivos observó una variante de diseño y desempeño de la celda de combustible aceptable.



PROTOTIPO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

²Saul Salvador Pedraza-Delgado, ²Alan Rodrigo Meléndez Gutiérrez, ³Entao Wang Hu, ¹O. Solorza-Feria

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

²Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Tecnología Avanzadas, Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2580, Colonia Barrio la Laguna Ticomán, CP. 07340 México D.F.

³Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Prolongación Manuel Carpio y Plan de Ayala 11340 D.F., México.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño y construcción de una celda de combustible microbiana, MFC, la cual consiste de una cámara separada por una membrana de intercambio protónico (PEM por sus siglas “Proton Exchange Membrane”). Este arreglo forma un ensamble membrana-electrodo, con una mezcla de tinta catalítica de platino y carbono, favoreciendo el contacto con un electrodo de acero inoxidable. La generación del voltaje en la MFC, se deberá a la presencia de bacterias como biocatalizadores en la cámara del ánodo. Estos microorganismos serán obtenidos de un inóculo mixto anaerobio de tipo entérico, empleando agua residual. Se determinará la influencia de la temperatura y el pH sobre el rendimiento de la MFC.

El diseño esta basado en el principio de una sola cámara, con los electrodos colocados en el mismo extremo de la cámara cilíndrica de acrílico. El espacio efectivo de la cámara tiene las siguientes dimensiones: 108mm de largo, con un diámetro de 50.8mm y un volumen de operación de 200ml.

Palabras clave: celda de combustible microbiana, membrana de intercambio protónico, microorganismo, bacteria, producción de energía.

Tel: 5780-7323, e-mail: pedrazasaul@hotmail.com



DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DEMOSTRATIVO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE REVERSIBLE TIPO PEM

I.J. Novelo Cervera, T. Toledano Thompson, E. Escobedo Hernández, Mascha A. Smit

Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.,

Calle 43 no. 130 Chuburná de Hidalgo, Mérida Yucatán, México C.P. 97200

Tel. (999)9428330, fax. (999)9813900, email: mascha@cicy.mx.

Este proyecto se enfoca en el diseño y construcción de un sistema demostrativo “portátil” de una celda de combustible reversible del tipo PEM. La idea es que este sistema se utilice para objetivos educativos y de vinculación, por ejemplo en ferias (científicas o educativas), en conferencias y en visitas al sector privado. Se decidió que los diferentes componentes deben ser visibles, pues debe poderse mostrar al público en general cuál es el concepto y cuál es la importancia de la tecnología del hidrógeno.

Se prepararon MEA's de 1 cm^2 con catalizadores Pt y PtRu y se realizaron pruebas de desempeño de la misma MEA como electrolizador, así como celda de combustible. Se optimizaron la cantidad de catalizador y el método de ensamblado.

Para el prototipo se diseñó un carrito. La celda de combustible reversible en primera instancia genera hidrógeno y oxígeno, los cuales se almacenan temporalmente dentro del mismo sistema. Después se utilizan estos gases para proveer a la celda de combustible, el cual hará funcionar un motor eléctrico, que es el que propulsará al carrito. Es necesario determinar y ajustar la potencia de la celda a la potencia requerida por el prototipo. Se considera incluir un supercondensador polimérico, desarrollado en el mismo grupo, para poder dar pulsos de potencia para un segundo motor que controlará la dirección del carrito.

Una vez que se cuente con los datos y el diseño descritos anteriormente, se procederá a construir el carrito y se le realizarán las pruebas de desempeño.

Palabras clave: celda de combustible reversible, prototipo demostrativo, celda de combustible PEM, electrolizador



ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE PITAYA

D. M. Díaz-Montaña², S. Carlos-Hernández¹, L. Díaz-Jiménez¹

¹Grupo de Recursos Naturales y Energéticos, Cinvestav Saltillo,
Carr. Saltillo-Monterrey Km 13, 25900 Ramos Arizpe, Coahuila, México.

²Unidad de Biotecnología, Ciatej
Av. Normalistas No. 800, Col. Colinas de la Normal, CP 44270, Guadalajara, Jalisco, México
Tel: (844) 4389612, fax (844) 4389610, email: salvador.carlos@cinvestav.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se analizan los impactos económico, social y ambiental del proceso de producción de etanol a partir de residuos de pitaya. *Stenocereus queretaroensis* (pitaya), es el fruto de una cactácea común en zonas semiáridas del centro y norte de México. Su producción y comercialización representan una valiosa fuente de ingresos en algunas comunidades del occidente del país. Las principales desventajas de la fruta son su corta vida de anaquel y difícil manejo, lo cual conduce a un aprovechamiento menor al 30% de la producción total. Como una alternativa para su óptimo aprovechamiento se ha propuesto la obtención de etanol a partir de los residuos. Se han obtenido datos interesantes del proceso de transformación por fermentación, sin embargo no ha sido evaluado el impacto de la implementación a nivel industrial del proceso sobre los aspectos ambiental, social y económico en la región, los cuales son abordados a través de un análisis de ciclo de vida (ACV). La metodología utilizada para el ACV involucra cuatro etapas. *i)* Definición de Objetivos y Alcances, se considera como materia prima los subproductos de pitaya en un proceso de obtención de etanol como posible fuente de energéticos. *ii)* Análisis de Inventario: se emplean variables directamente relacionadas con la obtención de los insumos, tales como los factores involucrados en el cultivo y mecanismos de recolección; así como con el proceso de transformación y con las potenciales aplicaciones. *iii)* Evaluación del impacto: se consideran los efectos que inciden sobre el medio ambiente, la economía y la sociedad en las diferentes etapas del ciclo de vida (obtención de materia prima, transformación, uso, disposición de coproductos). *iv)* Finalmente, en la etapa de interpretación se efectúa un análisis riguroso de los resultados obtenidos para concluir sobre el balance energético y el impacto del ciclo de vida del proceso.

Palabras clave: Análisis de Ciclo de Vida, pitaya, bioetanol.



ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIOGAS A PARTIR DE VINAZAS TEQUILERAS

D. M. Díaz-Montaño², S. Carlos-Hernández¹, L. Díaz-Jiménez¹

¹Grupo de Recursos Naturales y Energéticos, Cinvestav Saltillo,
Carr. Saltillo-Monterrey Km 13, 25900 Ramos Arizpe, Coahuila, México.

²Unidad de Biotecnología, Ciatej
Av. Normalistas No. 800, Col. Colinas de la Normal, CP 44270, Guadalajara, Jalisco, México
Tel: (844) 4389612, fax (844) 4389610, email: salvador.carlos@cinvestav.edu.mx

RESUMEN

La producción de tequila ha crecido vertiginosamente en los últimos años, registrándose en 2008 un record de 312 millones de litros (6% mayor que en 2007), frente a los 27.5 producidos en 2005. El proceso de obtención de la bebida da como resultado grandes cantidades de residuos, entre los que destacan las vinazas: se generan aproximadamente 10 litros por cada litro de tequila producido. Estos subproductos representan un serio problema de contaminación ya que suelen ser dispuestas al medio ambiente sin tratamientos adecuados. Se ha encontrado que las vinazas tequileras tienen alto contenido de azúcares residuales, además de fósforo, nitrógeno, potasio, calcio y magnesio, lo cual las hace una fuente rica en nutrientes para la producción de muchos microorganismos. Como una opción de aprovechamiento de este subproducto se ha planteado la obtención de biogás (hidrógeno y metano) mediante digestión anaeróbica, lo que contribuye a la mitigación de la contaminación. Diversas investigaciones han demostrado el potencial de obtención de biohidrógeno y biometano a partir de las vinazas tequileras, sin embargo no se han realizado análisis de los impactos ambiental, social y económico de su producción a nivel industrial. En este trabajo se realiza el Análisis de Ciclo de Vida de la producción de biohidrógeno y biometano siguiendo las cuatro etapas de la metodología. a) En la definición de objetivos y alcances, se considera como materia prima los subproductos de la producción de tequila. b) Para el análisis de inventario se considera a los insumos directos, tales como energéticos para la transformación. c) En la evaluación del impacto se consideran los efectos incidentes sobre el medio ambiente, la economía y la sociedad en todas las etapas del ciclo de vida. d) Y en la etapa de interpretación se realiza el análisis de los resultados obtenidos conducentes al análisis del balance energético.

Palabras clave: Análisis de Ciclo de Vida, Biohidrogeno, Agave tequilana, vinazas.



FCV's FOR A MORE GLOBAL SUSTAINABLE MOBILITY IN 2050

E. Velasco Orosco

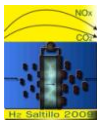
Postgrado, Facultad de Ingeniería, Cerro de Coatepec, C. U., Toluca, Estado de México, 50130, MEXICO.
Tel: (722) 2 76 5109, eduardo.velazco@gm.com.

ABSTRACT

Fuel cell vehicles (FCV's) are undergoing extensive research and development because of their potential for high efficiency and low emissions, but is this the technology that will dominate the roads in 2050? I will briefly discuss an analysis of the future vehicle propulsion systems to meet the vision for a global sustainable mobility by this year as a long-term thinking that may produce better short-term decisions.

Our industry is changing and will change dramatically in the next decades, the technology is advancing in each border and the propulsion system of the automobile is been re-invented itself. As zero emissions and alternative energy sources, fuel cells become more vital to the transportation as well as other sectors.

Key words: Fuel cell Vehicles, Global sustainable mobility.



REGULADOR DE VOLTAJE PARA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM DE 1 kW.

A.Gamez-Vargas², U. Cano-Castillo¹, F. Loyola-Morales¹, J.J. Garcia-Silva², J. Ortiz-Pinto², J.E. Rivas-de la O², L. De Silva-Muñoz¹.

¹ Grupo de Hidrogeno y Celdas de Combustible de la Gerencia de Energías No Convencionales del Instituto de Investigaciones Eléctricas. Calle Reforma 113, Col. Palmira, C.P. 62490 Cuernavaca, Morelos, México.

² Sub-dirección de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Instituto Tecnológico Superior de Lerdo, Av. Tecnológico s/n, Cd. Lerdo Dgo. Méx. C.P. 35150.

RESUMEN.

En este trabajo se presenta una propuesta de un esquema de regulación de voltaje para una celda de combustible tipo PEM con capacidad nominal de salida de 1 kW. El esquema de regulación propuesto consta de un convertidor c.d.-c.d. y una etapa de control mediante modulación de ancho de pulso (PWM). El convertidor c.d.-c.d. fue construido con dispositivos de electrónica de estado sólido como son los MOSFET, IGBT entre otros. Por sus características, este tipo de componentes permiten construir reguladores de conmutación con altas eficiencias de trabajo, haciendo factible la aplicación de estos convertidores en aplicaciones de regulación de voltaje. El regulador propuesto está basado en la topología “reductor-elevador” que fija un voltaje de salida de 48 Volts a partir de un cierto rango de voltajes de entrada proveniente de la celda de combustible. Las pruebas de funcionamiento y caracterización del conjunto celda-regulador fueron realizadas empleando un banco de cargas resistivas como dispositivo de consumo de potencia. La eficiencia mostrada por el regulador fue mayor al 80% como resultado de la alta velocidad de conmutación lograda en la etapa de control propuesta, parámetro que no puede ser logrado por reguladores lineales, debido a que presentan grandes pérdidas por disipación de calor, además de estar limitados a potencias bajas.

Palabras clave: Regulación de voltaje, Modulación de ancho de pulso, conjunto de celdas PEM, Dispositivos de conmutación.



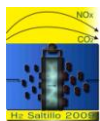
Desarrollo de un Electrolizador de 50 cm² tipo PEM para la producción de hidrógeno grado electrolítico y suministro en una celda de combustible de intercambio protónico.

S.Citalán Cigarroa, A. Rodríguez Castellanos, O.Solorza Feria

Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN.
Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360 México D.F., México.
Tel: 57473800 ext. 4473, fax 57473389, mail: scitalan@cinvestav.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el diseño y construcción de un electrolizador con un arreglo de 10 membranas de intercambio protónico tipo (PEM) de 50 cm². El propósito es desarrollar una tecnología de la electrolisis del agua con membranas PEM y garantizar un suministro de hidrógeno con pureza de 99.99% a una celda de combustible. Los platos monopolares y bipolares se construyeron de grafito de alta densidad y acero inoxidable recubierto con una película de níquel electrodepositado, estos se maquinaron con una fresadora de control numérico (CNC), los empaques y membranas se cortaron con una cortadora láser de CO₂. Se utilizó membrana de Nafion 117 y se depositó sobre esta nanopartículas de platino en el cátodo y en el ánodo óxidos de Iridio y Cobalto.. Se diseñó un arreglo en paralelo de fuentes de poder de computadora para suministrar corrientes de alta densidad superiores de 1 A.cm⁻² a 1.7 V y optimizar un almacenamiento directo del hidrógeno presurizado. Se debe desarrollar y optimizar la electrolisis del agua utilizando fuentes de energías renovables tales como la fotovoltaica o eólica. Los autores agradecen el apoyo financiero soportado parcialmente con proyecto CONACYT (Ref 46094) e ICYTDF.



PROYECCIÓN DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA ENERGÍA CINÉTICA DEL VIENTO EN EL CERRO DE LA VIRGEN DE ZACATECAS

L. Perales-Canales¹, S. M. Durón-Torres¹, V. M. García- Saldívar¹, L. G. Arriaga Hurtado²

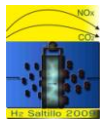
¹ Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Edif. 6, Km. 6 Carretera Zacatecas-Guadalajara, Ejido la Escondida, 98160, Zacatecas.

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C.P. 76703.

RESUMEN

En la actualidad, es reconocida la necesidad de utilización de las fuentes alternas de energía como alternativa indispensable en la obtención de energía de manera amigable al medio ambiente y como contribución a la disminución de la dependencia mundial respecto a los combustibles fósiles. Dadas las características intermitentes de la energía eólica, es necesario el uso de sistemas de almacenamiento de energía para proporcionar continuidad en el consumo energético. El hidrógeno representa el vector ideal para el almacenamiento de la energía obtenida de las fuentes no-convencionales. En este trabajo se presenta una contribución a la utilización de la energía eólica y su posible producción de hidrógeno. Se realizaron mediciones de velocidad de viento en el cerro de la Virgen, ubicado en la ciudad de Zacatecas. Dichas mediciones son efectuadas a partir de dos torres de medición, con medidores anemométricos a alturas de 20 y 60 m sobre el nivel del suelo. Se tomaron muestras durante doce meses, de agosto de 2007 a agosto de 2008 midiendo velocidad y dirección de viento. De estos datos se calculó la energía cinética contenida en las masas de aire en movimiento para hacer una proyección de la posible producción de hidrógeno, mediante el uso de un electrolizador tipo. Para los cálculos fue empleado, de acuerdo a la altura y temperaturas del lugar, un valor promedio de densidad del aire de 0.8988 Kg m^{-3} . Las velocidades promedio diarias del viento en el lugar presentaron valores desde 4 hasta 20 m/s. En consecuencia con la alta variabilidad de la velocidad del viento, se estimaron valores máximos de producción de hidrógeno de 18 L /min y mínimos cercanos a 1 L /min. Se concluye que el potencial eólico del Cerro de la Virgen podría complementarse en su utilización con electrolizadores acoplados para producción de hidrógeno.

Palabras clave: hidrógeno, energía eólica, electrolisis.



EFFECT OF LANTHANIDE DOPING ON ELECTRICAL PROPERTIES OF PYROCHLORE-TYPE $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ FOR SOLID OXIDE FUEL CELL ELECTROLYTES

M.R Díaz Guillén¹, A.F. Fuentes¹, J.A. Díaz-Guillén¹, J. Santamaría², C. León²

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, A. Postal 663, 25000 Saltillo, Coahuila, Mexico.

² GFMC, Departamento de Física Aplicada III, Facultad de Física, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain.

Tel: 844 4389600 ext 9607, fax 844 4389610, mail: diazguillen@gmail.com

ABSTRACT

Oxides $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ with the pyrochlore crystal structure represent an interesting group of ceramic materials because of their high compositional diversity, structural flexibility and intrinsic concentration of oxygen vacancies. Considered as a superstructure of an anion deficient fluorite structure, oxygen conducting pyrochlores present lower activation energies for migration than the fully disordered fluorite materials of the same composition; e.g., the E_{dc} is significantly lower in the defect pyrochlore-type gadolinium zirconate ($\text{P-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) than in its fully disordered analogue, the fluorite-type $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. The aim of the present contribution is to study the role played by the average A cation size on the electrical properties of $\text{P-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, a well known high-temperature solid oxide ion conductor. Several compositions with the general formulae $\text{Gd}_{2-y}\text{Ln}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ and La^{3+}) having Gd partially replaced by different lanthanides, were prepared by mechanically milling stoichiometric mixtures of the corresponding elemental oxides. Electrical properties were analyzed on sintered samples as a function of frequency and temperature by using impedance spectroscopy. We found that $\text{P-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ is highly tolerant to a large number of A-site lanthanide substitutions; thus, whereas Gd substitution by smaller lanthanides induces a pyrochlore to fluorite phase transition, using larger dopant cations yields partially disordered pyrochlores. Despite of higher structural disorder, ionic conductivity values measured for the fluorite-type materials are lower than those observed for pyrochlores whereas activation energies for oxygen migration in the series decrease monotonically as the average size of the A cation increases.

Keywords: Pyrochlores, Gadolinium Zirconate, Lanthanides, Ionic Conductivity, Anion Deficient Fluorites