

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA**



SINTESIS DE CATALIZADORES CATODICOS DE ALEACIONES DE
PALADIO, HIERRO E IRIDIO, PARA SU POSIBLE UTILIZACION EN PILAS
DE COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA.

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR

LUIS MIGUEL RIVERA GAVIDIA

PARA OPTAR AL GRADO DE

LICENCIATURA EN QUIMICA Y FARMACIA

FEBRERO DEL 2012

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTROAMERICA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

SECRETARIA GENERAL

DRA. ANA LETICIA ZA VALETA DE AMAYA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANA

LICDA. ANABEL DE LOURDES AYALA DE SORIANO

SECRETARIO

LIC. FRANCISCO REMBERTO MIXCO LOPEZ

COMITE DE TRABAJO DE GRADUACION

COORDINADORA GENERAL

Lic. María Concepción Odette Rauda Acevedo

ASESORA DE AREA DE APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES

MSc. Sonia Maricela Lemus Martínez

ASESORA DE AREA DE ANALISIS DE ALIMENTOS: FISICOQUIMICO

Ing. Rina Lavinia Hidalgo de Medrano.

DOCENTES DIRECTORES

Dra. Elena Pastor Tejera

Licda. Katia Eunice Leyton Barrientos

Lic. Marco Antonio Aquino Campos

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a Dios por permitirme terminar exitosamente esta linda etapa de mi vida, y por siempre colocar en mi camino a las personas indicadas “Gracias Dios por siempre estar conmigo y nunca soltar mi mano”.

A mi familia: Aracely, Alvaro y Natalia que siempre estuvieron a mi lado dándome apoyo y ánimos cuando mas lo necesitaba.

A mis asesores de tesis: Dra. Elena Pastor Tejera, Licda. Katia Eunice Leyton y Lic. Marco Antonio Aquino , por el apoyo total e incondicional que me brindaron durante todo este proyecto. “Su amistad y su apoyo fueron un eje fundamental para seguir adelante; muchas gracias por creer en mí”.

A Dra. Elena Pastor y Dr. Jose Luis Rodríguez que gracias a ellos pude obtener por parte de la Universidad de La Laguna (ULL), la “Ayuda para estancias de post-grado e investigadores Latinoamericanos y Africanos”, por lo que se pudo realizar esta investigación en el Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología de la ULL, en Tenerife, España.

A las autoridades de la Facultad de Química y Farmacia (Junta Directiva 2010), que me ayudaron para realizar el viaje de estudios.

A mis amigos de Tenerife: Juan Carlos, Olmedo y Jonathan, que en el laboratorio siempre pude contar con su ayuda.

A Licda. Dalila y Licda. Sarita, que durante estuve de instructor, siempre pude contar con su apoyo y nunca se negaron a proporcionarme parte de sus conocimientos.

Al comité de trabajo de graduación por su compromiso de trabajo y ayuda.

A Alejandra y mis amigos, gracias por su apoyo y cariño; “siempre supe que podía contar con ustedes”.

A mis amigos Lic. Urbina y Lic. Méndez, por sus enseñanzas y consejos.

¡A todos Gracias!!

Dedico este trabajo a todas las personas que siempre me apoyaron y creyeron en mí.

En especial

“Para tí Madre:

Aracely Rivera Gavidia

Porque siempre creíste en mí, y siempre supiste que lo podía lograr,”

INDICE

Resumen	25
Capítulo I	
1.0 Introducción	28
Capítulo II	
2.0 Objetivos	30
Capítulo III	
3.0 Marco teórico	30
3.1 Aspectos generales	30
3.1.1 Introducción a la electroquímica	30
3.1.2 Celdas electroquímicas	30
3.1.2.1 Celdas electrolíticas	31
3.1.2.2 Celdas galvánicas	32
3.1.3 Conducción electrolítica	33
3.1.3.1 Conductividad de polímeros	34
3.1.3.2 Polímeros con funciones electrónicas	35
3.1.3.3 Polímeros con funciones iónicas	36
3.1.3.4 Polímeros de intercambio iónico	37
3.1.3.4.1 Membranas de intercambio iónico	37
3.1.4 Interfase electrodo-electrolito	39
3.1.4.1 Procesos faradaicos y no faradaicos	40
3.1.4.2 Procesos no faradaicos	40
3.1.4.3 La doble capa eléctrica	40
3.1.5 Termodinámica de los electrodos y las celdas	43
3.1.6 Cinética de las reacciones electroquímicas	45
3.1.6.1 Factores que afectan la reacción electrodica	48
3.1.7 Transferencia de masa	49
3.2 Pila	50
3.2.1 Batería	50
3.2.3 Características de las pilas	51
3.2.4 Componentes de una pila	54
3.2.5 Pilas primarias	56
3.2.5.1 Pila de Leclanchè	57
3.2.5.2 Pila alcalina de cinc	58
3.2.5.3 Pila de óxido de mercurio	58
3.2.6 Pilas secundarias	58
3.2.6.1 Baterías plomo-ácido	58

3.2.6.2	Baterías de níquel-cadmio	60
3.2.6.3	Baterías de níquel-hierro	61
3.2.6.4	Baterías de hidruro metálico	61
3.2.6.5	Baterías de ion litio	62
3.3	Celdas de combustible	63
3.3.1	Generalidades	63
3.3.1.1	Aplicaciones	64
3.3.1.2	Componentes	64
3.3.2	Tipos de celda de combustible	65
3.3.2.1	Clasificación en función de la temperatura	65
3.3.3	Celdas de combustible alcalinas (AFCs)	66
3.3.4	Celdas de ácido fosfórico (PAFCs)	66
3.3.5	Celdas de carbonato fundido (MCFCs)	67
3.3.6	Celda de óxido sólido (SOFCs)	67
3.3.7	Celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFCs)	68
3.3.7.1	Membranas de intercambio de protones, en las celdas de combustible	69
3.3.7.2	Celdas de combustible de metanol directo (DMFCs)	70
3.3.7.2.1	Permeación del metanol a través de la membrana	71
3.4	Electroquímica experimental y variables de las celdas electroquímicas	73
3.5	Catalizadores	75
3.5.1	Características del catalizador	76
3.5.2	Composición del catalizador	76
3.5.2.1	Agente activo	77
3.5.2.2	Promotores	77
3.5.2.3	Soporte	78
3.5.2.3.1	Materiales carbonosos	80
3.5.3	Preparación del catalizador	85
3.6	Métodos físicos para caracterizar los catalizadores	87
3.6.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	87
3.6.2	Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	89
3.6.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	89
3.6.4	Difracción de Rayos X (DRX)	91

3.6.5 Aplicación de los Rayos X en la caracterización del catalizador	92
3.6.5.1 Determinación del tamaño de cristal	92
3.6.5.2 Parámetro de red	94
3.7 Métodos utilizados para la caracterización electroquímica del catalizador	94
3.7.1 Voltamperometría Cíclica	94
3.7.2 Electrodo de Disco Rotatorio (RDE)	98
3.8 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)	100
3.8.1 Interacción oxígeno/ electro- catalizador	103
Capítulo IV	
4.0 Diseño metodológico	106
4.1 Tipo de estudio	106
4.1.1 Investigación bibliográfica	106
4.1.2 Investigación de campo	107
4.2 Parte experimental	107
4.2.1 Síntesis de electrocatalizadores soportados en carbón Vulcan XC-72 y xerogeles de carbono, por el método de Reducción con borohidruro	107
4.2.2 Tratamiento térmico de los catalizadores bimetálicos de paladio-hierro soportados en carbón Vulcan XC-72 y xerogeles de carbono	109
4.2.3 Caracterización fisicoquímica del catalizador	111
4.2.4 Caracterización electroquímica	112
Capítulo V	
5.0 Resultados	119
5.1 Síntesis	119
5.2 Síntesis de catalizador Pd-Fe-Ir (2:1:1)	119
5.3 Caracterización fisicoquímica de Pd-Fe/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	121
5.3.1 Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	121
5.3.2 Difracción de Rayos X	122
5.3.3 Tamaño de cristalita o de partícula	122
5.3.4 Parámetro de red	124

5.4	Caracterización electroquímica del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	124
5.4.1	Activación	125
5.4.2	Blanco	126
5.4.3	Barrido de monóxido de carbono (CO)	127
5.5	Curvas de polarización de la RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	128
5.5.1	Reacción de reducción de oxígeno en ausencia de metanol y etanol	128
5.5.2	Reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol a diferentes concentraciones	129
5.5.3	Reacción de Reducción de Oxígeno en presencia de etanol a diferentes concentraciones	130
5.6	Catalizador de Pd-Fe/ Vulcan XC-72 tratado a 300°C	131
5.7	Catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 500°C	135
5.8	Catalizador de Pd-Fe (3:1) /Vulcan XC-72 tratado a 700°C	139
5.9	Catalizador Pd-Fe-Ir (2:1:1)/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	143
5.10	Catalizador Pd-Fe(3:1)/xerogeles de carbono sin tratamiento térmico	147
5.11	Catalizador Pd-Fe(3:1) /xerogeles de carbono tratados a 300°C	151
5.12	Catalizador Pd-Fe/ xerogeles de carbono tratados a 500°C	155
5.13	Catalizador de Pd-Fe/xerogeles de carbono tratados a 700°C	159
5.14	Discusión de resultados	163
5.14.1	Caracterización fisicoquímica	163
5.14.2	caracterización electroquímica	166
Capítulo VI		
6.0	Conclusiones	173
Capítulo VII		
7.0	Recomendaciones	177
	Bibliografía	189
	Anexos	187

INDICE DE ANEXOS

ANEXO N°

1. CÁLCULOS
2. IMAGENES DE EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS
3. ESQUEMA DE SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES

INDICE DE FIGURAS

Fig. N°	TITULO	Pág. N°
1	Electrólisis del cloruro de sodio fundido	31
2	Celda galvánica de $Zn(NO_3)_2$ 1M, en contacto con Zn metálico, y solución de $AgNO_3$ 1M, en contacto con un alambre de plata	33
3	Flujo de corriente a través de una disolución electrolítica en una celda galvánica	35
4	Estructura química del Nafion® de Dupont	39
5	Modelo de doble capa eléctrica	42
6	Electrodo de referencia de hidrógeno	44
7	Fenómenos que ocurren en una región electródica	49
8	Componentes básicos de una pila	55
9	Componentes de una pila de Leclanchè	59
10	Esquema general de batería plomo- ácido	61
11	Funcionamiento de batería ion-litio	64
12	Componentes básicos de una celda de combustible	67
13	Componentes de celdas AFCs	68
14	Funcionamiento de una MCFCs	69
15	Funcionamiento de una SOFCs	70
16	Componentes principales de una PEMFCs	71
17	Esquema general de una DMFCs	72
18	Variables que intervienen en un estudio electroquímico	76
19	Esquema del circuito de una celda electroquímica experimental de dos electrodos	77
20	Esquema de una celda electroquímica experimental de tres electrodos	78

Fig. N°		Pág.N°
21	Imágenes SEM de Xerogeles de carbono antes y después de tratamiento	87
22	Componentes del SEM	88
23	Componentes del TEM	90
24	Difracción de Rayos X en sucesivos planos cristalinos	91
25	Pico de difractograma para cálculo de tamaño de partícula	93
26	Onda triangular de potencial	95
27	Voltragrama	96
28	Componentes del RDE	98
29	Mecanismo de electroreducción de oxígeno en medio ácido	101
30	Estructura electrónica de la molécula de oxígeno	102
31	Modelo de adsorción del oxígeno sobre el electrocatalizador	103
32	Imagen SEM a 100x de aumento	121
33	Difractograma de catalizador PdFe/Vulcan sin tratamiento térmico	122
34	Pico de difractograma para calculo de tamaño de partícula	123
35	Fotografía de celda experimental de tres electodos	125
36	Voltagrama de activación del catalizador de PdFe/Vulcan XC-72. Electrolito ácido sulfúrico	125
37	Voltagrama del barrido de paladio soportado sobre carbón Vulcan XC-72	126
38	Voltagrama del barrido de adsorción de monóxido de carbono (CO) del catalizador Pd-Fe (3:1)/Vulcan XC-72 STT	127
39	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC-72 STT en ausencia de alcohol	128

Fig. N°		Pág.N°
40	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC-72 en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	129
41	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe(3:1)/Vulcan XC-72, en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.	130
42	Difractograma de Rayos X del catalizador de Pd-Fe (3:1) /Vulcan XC-72 con tratamiento térmico a 300°C	131
43	Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 300°	132
44	RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 300°C	132
45	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan a 300°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	133
46	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC- 72 a 300°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	134
47	Difractograma de Rayos X del catalizador de PdFe (3:1)/VulcanXC-72 tratado a 500°C	135
48	Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 a 500°C	136
49	RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 500°C	136
50	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 500°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	137

Fig. N°		Pág.N°
51	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 500°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	138
52	Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe/Vulcan tratado a 700°C	139
53	Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Vulcan a 700°C	140
54	RRO del catalizador PdFe (3:1)/Vulcan XC-72 tratado a 700°C	140
55	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 700°C, en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	141
56	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 700°C, en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	142
57	Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe-Ir (2:1:1)/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	143
58	Fotografía SEM a 1000x de aumento del catalizador PdFeIr/Vulcan XC-72	143
59	Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe-Ir (2:1:1)/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	144
60	RRO del catalizador PdFeIr/Vulcan	144
61	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe-Ir/Vulcan XC-72 en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	145
62	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe-Ir/Vulcan XC-72 en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	146

Fig. N°		Pág.N°
63	Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe/Cx sin tratamiento térmico	147
64	Fotografía SEM del catalizador PdFe/Cx STT	147
65	Voltograma de barrido de CO, del catalizador de PdFe/Xerogeles de carbono (Cx), sin tratamiento térmico	148
66	RRO del catalizador PdFe/Cx sin tratamiento térmico	148
67	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx sin tratamiento térmico en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	149
68	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx sin tratamiento térmico en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	150
69	Difractograma de Rayos X del catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C	151
70	Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Cx, tratado a 300°C	152
71	RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C	152
72	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	153
73	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	154
74	Difractograma de Rayos X del catalizador de PdFe/Cx tratado a 500°C	155
75	Voltograma de barrido de CO del catalizador de PdFe/Cx tratado a 500°C	156

Fig. N°		Pág.N°
76	RRO del catalizador PdFe/Cx a 500°C	156
77	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 500°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	157
78	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 500°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	158
79	Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 700°C	159
80	Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 700°C	160
81	RRO del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 700°C	160
82	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 700°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	161
83	Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 700° en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M	162
84	Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados sobre carbón Vulcan XC-72	163
85	Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados sobre xerogeles de carbono	165
86	Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72 obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de metanol de 3M	167
87	Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de metanol de 3M	168

Fig.N°		Pág.N°
88	Resumen de curvas potenciométricas de todos los catalizadores sintetizados obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de metanol de 3M	169
89	Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72 obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de etanol de 3M	170
90	Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de etanol de 3M	171
91	Resumen de curvas potenciométricas de todos los catalizadores sintetizados obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y concentración de etanol de 3M	172
92	Difractómetro universal Carls Zeis-Jena URD-6 operando con una radiación Cu ($\lambda=0.15406$ nm) generada a 45 kV y 40mA	190
93	Detector EDX acoplado a microscopio electrónico de barrido Jeol Jem modelo 1010 con un detector de silicio, con ventana de Be. 20 KeV	192
94	Horno tubular	193
95	Deposición de la tinta catalítica sobre el área del electrodo	193
96	Síntesis y caracterizaciones realizadas a los catalizadores de la investigación	195

INDICE DE TABLAS

TABLA N°		Pág.
1	Características generales de las celdas de combustible	72
2	Soportes comerciales comúnmente utilizados	79
3	Relación atómica y tamaño de partícula del catalizador Pd-Fe/Vulcan sin tratamiento térmico	123
4	Parámetro de red del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	124
5	Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador de Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 300°C	131
6	Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador de Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 500°C	135
7	Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador de Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 700°C	139
8	Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador de Pd-Fe-Ir/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico	143
9	Parámetro de red del catalizador Pd-Fe/Cx sin tratamiento térmico	147
10	Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador de Pd-Fe/Cx tratado a 300°C	151
11	Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador de Pd-Fe/Cx tratado a 500°C	155

INDICE DE TABLAS

TABLA N°		Pág.
12	Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 700°C	157
13	Parámetros de red y tamaños de partículas de catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72	164
14	Parámetros de red y tamaños de partículas de catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono	165

ABREVIATURAS

AFCs	Alkhaline Fuel Cells (Celda de combustible alcalina)
DAFCs	Direct Alcohol Fuel Cells (Celdas de combustible de alcohol directo)
DEFCs	Direct Ethanol Fuel Cells (Celdas de combustible de etanol directo)
DMFCs	Direct Methanol Fuel Cells (Celdas de combustible de metanol directo)
DRX	Difracción de Rayos X
EDX	Dispersive Energy of X Ray (energía dispersiva de rayos X)
EIP	Electrodo Idealmente Polarizado
EPS	Electrochemical Power Source (Fuentes de energía electroquímica)
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
MEA	(Membrane-Electrodo-Essamble) Ensamble Electrodo de Membrana
mA	Mili-amperio
mV	Mili-voltios
REDOX	Reacción Oxidación -Reducción
MCFCs	Molten Carbonate Fuel Cells (Celda de combustible de carbonato fundido)
PAFCs	Phosporic Acid Fuel Cells (Celda de combustible de ácido fosfórico)

ABREVIATURAS

PEMFCs	Polimeric Membrane Fuel Cells (Celdas de combustible de membrana polimerica)
RDE	Rotating Disk Electrode (Electrodo de Disco Rotatorio)
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno
S/cm	Siemens por centímetro
SEM	Sweet Electronic Microscopic (Microscopia electrónica de barrido)
SOFCs	Oxid Solid Fuel Cells (Celdas de combustible de óxido sólido)
STT	Sin Tratamiento Térmico
TEM	Transmition Electronic Microscopic (Microscopia Electrónica de Barrido)
$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Micro coulombios por centímetro cuadrado

RESUMEN

En esta investigación se trabajó con catalizadores catódicos soportados sobre carbones, con el objeto de comprobar su posible utilización en pilas de combustible de baja temperatura que utilicen metanol y etanol como combustible, y de esta manera proponer un catalizador con alta durabilidad y difícil de contaminación con ambos alcoholes minimizando los efectos del crossover.

En el estudio se realizaron síntesis de aleaciones binarias de PdFe soportados sobre carbón Vulcan XC-72 y xerogeles de carbono (Cx), y una aleación ternaria de PdFeIr soportado sobre carbón Vulcan.

Todos los catalizadores se sintetizaron utilizando el método de reducción con borohidruro. A los catalizadores de PdFe se les realizó un posterior tratamiento térmico a las temperaturas de 300°C, 500°C y 700°C. Todos los catalizadores se caracterizaron fisicoquímicamente utilizando las técnicas de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Difracción de Rayos X; y luego se caracterizaron electroquímicamente utilizando la voltamperometría cíclica y el disco rotatorio (RDE) como técnicas de análisis.

Con el fin de comprobar su tolerancia al metanol y etanol, se realizaron soluciones a concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M de ambos alcoholes llevadas a volumen con ácido sulfúrico 0.5 M como electrolito de fondo.

Con los resultados obtenidos se comprobó que el tratamiento térmico de todos los catalizadores, influye considerablemente en el tamaño de partícula del catalizador, lo cual ocasionó una disminución en la generación de corriente eléctrica en la Reacción de Reducción de Oxígeno en presencia de metanol o etanol; sin embargo, los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72 presentan una mayor tolerancia al metanol que los soportados sobre xerogeles de carbono, debido a que la disminución en la generación de corriente de ellos

fue menor. Siendo el catalizador de PdFe/Vulcan XC-72 tratado a 300°C, el que presentó los mejores resultados, obteniéndose una generación de corriente de 0.38 mA en la RRO en presencia de metanol.

Por lo anterior, se recomienda continuar la investigación en una monocelda de combustible experimental con los catalizadores con mejores resultados.

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de tecnologías alternativas de generación de energía eléctrica, se ha puesto, desde hace algunos años, atención en una tecnología que promete ser clave: Las celdas de combustible (4,10). Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción, directamente en energía eléctrica, y está constituida principalmente por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, ambos separados por un electrolito. (1, 2, 3, 22, 17, 20, 34, 49, 51).

Las celdas de combustible se pueden clasificar por su temperatura de operación en celdas de alta temperatura, ($T > 200^{\circ}\text{C}$) y de baja temperatura ($T < 200^{\circ}\text{C}$) y por el tipo de electrolito que utilicen (acuosos y no acuosos) (1,2,13,37,40,42). Las que operan a baja temperatura, presentan inconvenientes básicos en su funcionamiento: la cinética lenta de las reacciones en los electrodos; y la generación de un potencial mixto y pérdida de eficiencia por efecto del crossover, haciendo necesario la utilización de un catalizador. Comúnmente estos dispositivos utilizan platino como catalizador, el cual tiene las desventajas de ser escaso y de alto costo. Además, de su fácil envenenamiento con metanol y CO, lo que conlleva a una disminución de la vida útil de la celda, teniendo que desecharla; lo que representaría una potencial fuente de contaminación.

La investigación se limitó a la síntesis de catalizadores catódicos de aleaciones binarias y ternarias de Paladio, Hierro e Iridio, a diferentes proporciones atómicas, a un 20% en peso de metal, soportado sobre carbón Vulcan XC-72 y xerogeles de carbono; posteriormente se caracterizaron fisicoquímica y electroquímicamente. El método de síntesis utilizado fue el de reducción con borohidruro.

En estudios realizados (44,50) se ha comprobado que la utilización de electrocatalizadores de paladio, pueden trabajar en conjunto o reemplazar a los

catalizadores catódicos de platino, siendo una gran oportunidad de mejora para las celdas de combustible de metanol directo; ya que los catalizadores de paladio fueron los primeros en emplearse como catalizadores catódicos en las celdas de metanol directo, debido a que el paladio es un metal con características muy buenas frente a la RRO ^(44,46,50). Entre sus ventajas se pueden mencionar que sus aleaciones muestran un incremento en el rendimiento catódico en comparación con el Paladio puro; esto debido a que el metal constituyente de la aleación es un sitio donde el enlace O-O se rompe, formando oxígeno adsorbido, que puede migrar a sitios disponibles sobre átomos de Pd, donde al reducirse el oxígeno, se forma agua ⁽⁴⁴⁾. Las aleaciones de Pd con otros metales de transición son muy utilizadas debido a que los orbitales *d*, del paladio están ocupados, y al incorporar un metal de éstos a su estructura cristalina, la energía libre de Gibbs se reduce significativamente, otorgando una estabilidad considerable al catalizador ^(44,54,55); además el Pd, es más barato que el platino y más abundante, tampoco adsorbe, ni oxida al alcohol, ya que es insensible a éste ^(44,46,55,59), por lo que se hace común su empleo en el cátodo en las DMFCs o DEFCs. Los resultados reflejaron la factibilidad en seguir trabajando con el catalizador de PdFe/Vulcan XC-72 en la segunda etapa de experimentación en una monocelda de combustible experimental, para comprobar su eficiencia en la disminución del efecto del crossover.

CAPITULO II
OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar catalizadores catódicos de aleaciones de paladio, hierro e iridio, para su posible utilización en pilas de combustible de baja temperatura

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Realizar la síntesis de catalizadores bimetálicos de PdFe (3:1), soportado en carbón Vulcan XC-72 y Xerogel, por el método de reducción con borohidruro, sin tratamiento térmico y con posterior tratamiento térmico de 300, 500 y 700 °C.

2.2.2 Realizar la síntesis del catalizador trimetálico de PdFeIr (2:1:1), soportado en carbón Vulcan XC-72, por el método de reducción con borohidruro.

2.2.3 Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores obtenidos aplicando técnicas de análisis de superficie (EDX, XRD) para establecer el tamaño de cristalita, la estructura cristalina, las fases presentes y la formación de aleaciones, así como el contenido de metal y la composición final de la aleación.

2.2.4 Caracterizar electroquímicamente los catalizadores obtenidos por medio de voltamperometría cíclica.

2.2.5 Caracterizar electroquímicamente los catalizadores obtenidos mediante la obtención de curvas de potenciométricas de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), en presencia y ausencia de metanol y etanol, utilizando la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio (RDE).

CAPITULO III
MARCO TEÓRICO

3.0 MARCO TEÓRICO

3.1 ASPECTOS GENERALES

3.1.1 INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía química y el trabajo eléctrico (3,49). Gran parte del área de estudio de la electroquímica trata de los cambios químicos que ocurren cuando existe un paso de corriente eléctrica a través de un sistema, y también la producción de corriente eléctrica por reacciones químicas (3). Los procesos electroquímicos son reacciones REDOX (Oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad, o la corriente eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química (17,49). El objetivo de la electroquímica es el estudio de la interfase entre un conductor electrónico y un conductor iónico (40). Toda reacción REDOX puede estudiarse desde el punto de vista de los procesos conjugados de oxidación-reducción, por ejemplo la siguiente reacción (19).



Los átomos de oxígeno se reducen (aceptan electrones), y los átomos de hidrógeno se oxidan (desprenden electrones). Los sistemas electroquímicos conciernen los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfase y entre las fases químicas, por ejemplo entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito) (3).

3.1.2 CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Las celdas electroquímicas se usan principalmente con dos fines:

- a) Convertir la energía química en eléctrica.
- b) Convertir la energía eléctrica en química (34).

3.1.2.1 CELDAS ELECTROLÍTICAS

En la celda electrolítica se desarrolla la descomposición electroquímica de una sustancia, mediante el paso de una corriente eléctrica, este proceso se denomina electrólisis, y corresponde a la conversión de energía eléctrica en energía química, la siguiente figura muestra la celda electrolítica de NaCl fundido (49).

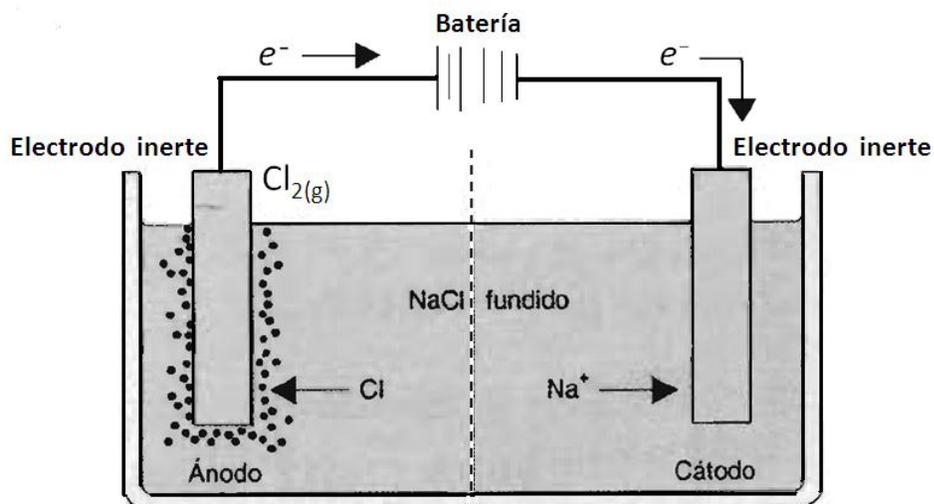
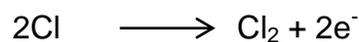


Fig .Nº1 Electrólisis del cloruro de sodio fundido.

En la figura Nº1, se muestra dos electrodos inertes, sumergidos en cloruro de sodio fundido, los iones sodio pasan sobre el electrodo negativo, y los iones cloro se mueven hacia el electrodo positivo. En el electrodo negativo (cátodo), los iones sodio se reducen a sodio metálico.

Reacción en el cátodo: $\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}^0$

Reacción en el ánodo:



La reacción global de la celda es la siguiente:

Electrólisis del NaCl



3.1.2.2. CELDAS GALVÁNICAS

En las celdas galvánicas se produce energía eléctrica mediante una reacción electroquímica. Las reacciones electródicas tiene lugar espontáneamente, originando una corriente eléctrica. Permiten la conversión directa de energía química en energía eléctrica (51).

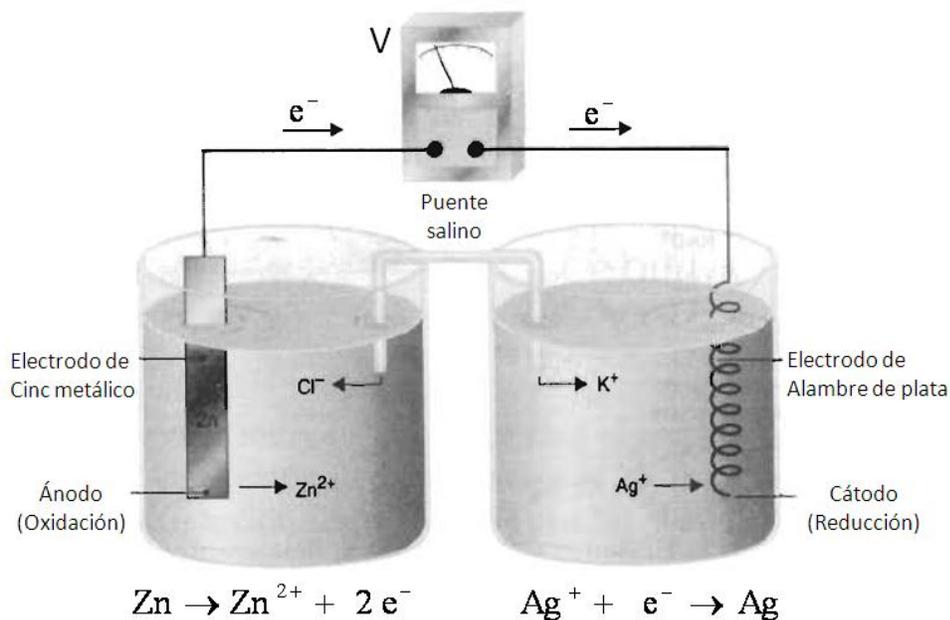
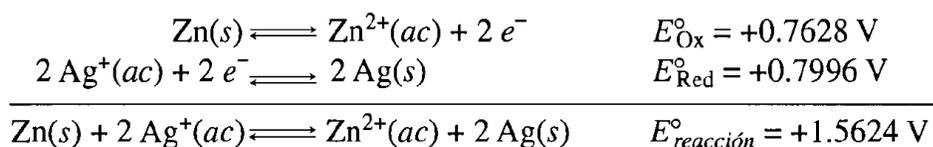


Fig N°2 Celda galvánica de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1M, en contacto con Zn metálico, y solución de AgNO_3 1M, en contacto con un alambre de plata.

La reacción entre el cinc metálico y los iones plata, produce un potencial eléctrico que a su vez ocasiona el flujo de electrones del electrodo de cinc al electrodo de plata (49).

La reacción global del proceso es el siguiente:



En las celdas galvánicas y electrolíticas, el cátodo es el electrodo en el que entra la carga negativa en la disolución electrolítica; o en el que la carga positiva deja la disolución. Los reactivos son reducidos. El ánodo es el electrodo donde las cargas negativas dejan la disolución, y que las cargas positivas entran en la disolución. Los reactivos son oxidados. En una celda la parte de la disolución cercana al cátodo se denomina catolito, y la cercana al ánodo se denomina anolito (40).

3.1.3 CONDUCCIÓN ELECTROLÍTICA

El flujo de electricidad por un conductor involucra una transferencia de electrones desde un punto de potencial más negativo a otro de menor negatividad. Sin embargo el mecanismo de transferencia no es siempre igual. En los conductores electrónicos, como los metales sólidos o fundidos, la conducción tiene lugar por emigración directa de los electrones a través del conductor bajo la influencia de un potencial aplicado; aquí los átomos o iones que componen al conductor no intervienen en el proceso y, excepto por la vibración respecto de sus posiciones medias de equilibrio, permanecen en sus lugares; existe una migración de electrones que no afectan al conductor. Por otra parte, en los conductores electrolíticos, que incluyen soluciones de electrolitos fuertes y débiles, sales fundidas, y también algunas sales como el

cloruro de sodio y nitrato de plata, la transferencia electrónica tiene lugar por migración iónica, positiva y negativa, hacia los electrodos. Esa migración involucra no sólo transferencia de electricidad si no también el transporte de materia de una parte a otra del conductor; el electrolito sufre cambios. (37, 34, 51, 66).

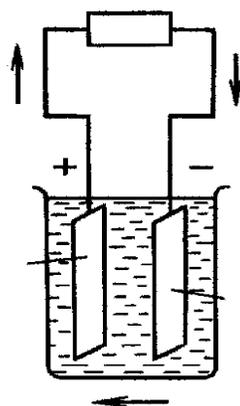


Fig.Nº 3 Flujo de corriente a través de una disolución electrolítica en una celda galvánica.

Para poder aplicar un campo eléctrico a través de una disolución electrolítica, se deben introducir dos conductores electrónicos sólidos o líquidos que contienen electrones libres, (metales, carbón, semiconductores, etc.) y aplicar una diferencia de potencial fija. En la interfase del conductor iónico o electrónico los iones son transformados mediante la ruptura o liberación de electrones. (9, 11, 29, 40, 49, 66).

3.1.3.1. CONDUCTIVIDAD DE POLIMEROS (9, 13,57).

Los polímeros activos son actualmente considerados muy importantes por presentar técnicamente interesantes reacciones para aplicarlos en diferentes acciones físicas (campo eléctrico, presión, concentraciones químicas), y pueden ser empleados en diferentes tipos de dispositivos.

- **Ferroeléctricos:** Utilizados en actuadores y sensores, por su respuesta a una presión aplicada.
- **Dieléctricos:** Es un elastómero con una constante dieléctrica alta, se dobla y estira, y puede ser sometido a fuertes campos eléctricos.
- **Viscoelásticos:** Elastómero de silicona, experimenta cambios modulares por aplicación de campos eléctricos.
- **Polímeros gelificados:** Responde a los cambios de pH en el ambiente, tienen muchas aplicaciones en robótica.
- **Composición polímero-metal:** Tienen movilidad catiónica, activada eléctricamente en membranas de Nafion (DuPont) y Flemion (Asashi glass).

Entre los polímeros de mayor interés se encuentran:

- Polímeros con funciones iónicas
- Polímeros con funciones electrónicas

3.1.3.2 POLÍMEROS CON FUNCIONES ELECTRÓNICAS (9, 13, 57).

En el año 2000, el premio nobel en química fue otorgado a los científicos Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid y Hidiki Shirakawa, por el descubrimiento y desarrollo de los denominados polímeros conductores. Existen dos formas de síntesis, (1) síntesis química por dopaje y (2) Síntesis electroquímica directamente en estado de dopaje. Históricamente el primer polímero conductor fue preparado por el método (2), aunque hasta el momento esto no es reconocido. En 1862, Letheby sugiere el método de oxidación anódica de la anilina en ácido sulfúrico para síntesis de polímeros conductores.

ESTRUCTURA

Los polímeros son producidos como polvo o películas sobre los electrodos, posee mejor conductividad en forma de fibras, cada fibra consiste en un

centenar de hebras de polímero conductor. Existen técnicas para controlar la preparación de estas fibras, y utilizarlos como catalizadores o en dispositivos electrónicos.

POLÍMEROS CON FUNCIÓN ELECTRÓNICA EN LAS BATERÍAS.

El poliacetileno es un material con alta conductividad, utilizado en las baterías recargables. Existen también prototipos de otros polímeros para su utilización en baterías recargables, como el polipirrol y la polianilina, como cátodos.

3.1.3.3 POLÍMEROS CON FUNCIONES IÓNICAS (9, 13, 57).

Las moléculas de polímeros que tienen uno o pocos grupos iónicos, en la mayoría de casos terminales y cargados negativamente, son llamados *macroiones*, estos poseen una reacción de polimerización tal, que se acopla en una larga cadena de monómeros. La carga iónica del macroion siempre se transfiere al último monómero agregado.

Los polímeros con un considerable número de grupos iónicos y cadena no polar, son llamados *ionómeros*, este término fue utilizado por primera vez, para los copolímeros del etileno con monómeros carboxilados, presentados como sal; se utilizan mucho como material de recubrimiento de diferentes materiales. Polímeros con un alto número de grupos iónicos, y la cadena del polímero es soluble en agua, forman los llamados *polielectrolitos*.

Los polímeros con un alto número de grupos iónicos y que dentro de ellos tiene un poli-ion, que es insoluble por el resultado de una reacción química, o polimerización tridimensional, constituyen técnicamente un grupo muy importante de polímeros llamados *polímeros de intercambio iónico*.

3.1.3.4 POLÍMEROS DE INTERCAMBIO IÓNICO (9, 13, 57, 60, 61,66).

Son polímeros electrolitos preparados con sólidos insolubles (sales, ácidos, bases, hidratos, etc.), sus enlaces estructurales son tridimensionales, muchos compuestos son polivinílicos (polietilenos sustituidos), teniendo una fórmula general $[-CH_2-CXH-]_n$, donde X, puede ser de los siguientes sustituyentes:

$X = CH_2-SO_3^-$	Ácidos sulfónicos
$X = COO^-$	Ácidos débiles
$X = CH_2-NH(C_2H_5)_2^+$	Bases débiles
$X = CH_2-N(CH_3)_3^+$	Aminas cuaternarias
$X = CH_2-N(CH_2-COO^-)_2$	Ácidos aminodiacéticos

3.1.3.4.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO (9, 57,60).

Los polímeros de transferencia iónica, son fabricados en forma de hojas, agregando un gran número de dimensiones para la transferencia de iones. Cuando la membrana es colocada entre dos electrodos, ésta actúa como electrolito, ocasionando los siguientes fenómenos:

- Energía eléctrica puede ser generada, cuando hay un suministro satisfactorio de reactantes en los electrodos. (Operación de celda de combustible).
- La energía eléctrica puede almacenarse, cuando los dos electrodos aceptan carga contraria.
- Sustancias químicas como el hidrógeno, oxígeno, cloruro, y soda cáustica, pueden generar energía eléctrica si se suministran a los electrodos.

En las celdas de combustible y electrólisis industrial, las membranas de intercambio iónico tienen mucha demanda, en esas aplicaciones las

membranas suelen ser designadas con el nombre de electrolitos poliméricos sólidos o sólidos de intercambio protónico.

CARACTERÍSTICAS

- Las membranas son estables al contacto de químicos fuertes.
- Los radicales reactivos, generados en los electrodos, al entrar al contacto con la membrana, la atacan.
- En el ensamble de la membrana con el electrodo (MEA: Membrane-Electrode-Essambly), puede aplicarse fuerza mecánica.

La membrana de Nafion, de la empresa DuPont, fue la primera en ser la más exitosa, en estas aplicaciones.

El Nafion, es químicamente un ionómero polialquílico perfluorado y sulfonatado, (Fig. N°4), a 80 °C, su conductividad es de 0.1 S/cm.

Las nuevas baterías de iones litio llamadas baterías poliméricas de iones litio, trabajan con una matriz de un polímero iónico conductor, este polímero presenta a través de su estructura poros electródicos. Es una oferta atractiva para utilizarlos en aplicaciones móviles como agendas, teléfonos portátiles.

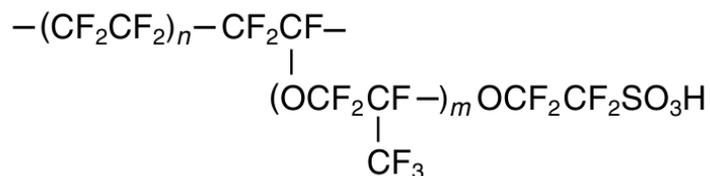


Fig.N°4 Estructura química del Nafion de DuPont.

Las dos principales características del Nafion son su alto carácter hidrofóbico y su matriz semicristalina de politetrafluoretileno. Las membranas de Nafion

poseen propiedades únicas con respecto a la estabilidad, solubilidad, conductividad iónica. En cuanto a la morfología del Nafion aún sigue bajo discusión, pero existen muchos modelos empíricos que sugieren agregados de los grupos sulfonatos (9, 60, 61).

3.1.4 INTERFASE ELECTRODO - ELECTROLITO

3.1.4.1 PROCESOS FARADAICOS Y NO FARADAICOS

Dos tipos de procesos pueden ocurrir en el electrodo. Una es cuando la carga es transferida a través de la interfase metal-solución. La transferencia de electrones ocasiona que la oxidación o reducción ocurra. El equivalente de la reacción química causada por el flujo de corriente, es proporcional a la electricidad que pasa a través del sistema, cuando este fenómeno sucede, estamos ante un proceso faradaico. En los electrodos donde los procesos faradaicos ocurren suele denominárseles *electrodos de transferencia de carga* (3). Bajo algunas condiciones, la interfase metal-solución, puede mostrar un rango de potencial donde no se lleven a cabo reacciones de transferencia de carga, esto ocurre porque tales reacciones son termodinámicamente o cinéticamente no favorables. Sin embargo, procesos como la adsorción y desorción si pueden ocurrir, y la estructura de la interfase electrodo-solución puede cambiar con el cambio de potencial o la composición de la solución. Estos procesos son llamados procesos no faradaicos (2, 3, 7, 19,20).

3.1.4.2 PROCESOS NO FARADAICOS

3.1.4.2.1 ELECTRODOS POLARIZADOS Y NO POLARIZADOS

Cuando se aplica una carga eléctrica a un electrodo a través de una fuente externa, pueden producirse tres situaciones extremas:

- La carga se acumula en la interfase electrodo-solución.
- La diferencia de potencial a través de la interfase depende de la carga aplicada. Cuando este proceso cumple estas características se dice que el electrodo está polarizado.
- La carga aplicada fluye a través de la interfase y es transferida a algunas de las especies en solución. Si la transferencia es infinitamente rápida, la diferencia de potencial a través de la interfase permanecerá inalterada. Cuando un proceso cumple estas características se dice que el electrodo está polarizado (40).

3.1.4.2.2 ELECTRODOS IDEALMENTE POLARIZADOS

Un electrodo en el cuál no existe transferencia de carga a través de la interfase electrodo-solución, indiferentemente por el potencial impuesto por una fuente externa de voltaje es llamado electrodo idealmente polarizado (EIP)⁽³⁾. Los fenómenos que ocurren son el ordenamiento de iones y/o dipolos, alterando la estructura de la doble capa eléctrica (40).

3.1.4.3 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

A un potencial dado, existirá una carga sobre el metal q^M y una carga en la solución q^s , la carga sobre el metal representa un exceso o deficiencia de electrones que residen en una capa muy delgada sobre electrodo ($<0.1 \text{ \AA}$).

La carga en la solución está formada por aniones y cationes en la vecindad de la superficie del electrodo. Las cargas q^M y q^s son frecuentemente divididas matemáticamente por el área del electrodo y expresados como densidad de carga; como $\sigma^M = q^M/A$, expresado usualmente en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Todo el arreglo de

cargas y especies, que orientan sus dipolos en la interfase electrodo-solución, se denomina *doble capa eléctrica*.

Entre el metal y el seno del electrólito se desarrolla una doble capa (fig. N° 5). Ésta se divide en una capa interna la cual consiste en un plano interno y un plano externo de Helmholtz y en una capa difusa. Los iones solvatados en el electrólito se acercan al electrodo solamente hasta el plano externo de Helmholtz. Si los iones interactúan específicamente con el metal, entonces pueden penetrar en el plano interno de Helmholtz. (2,3).

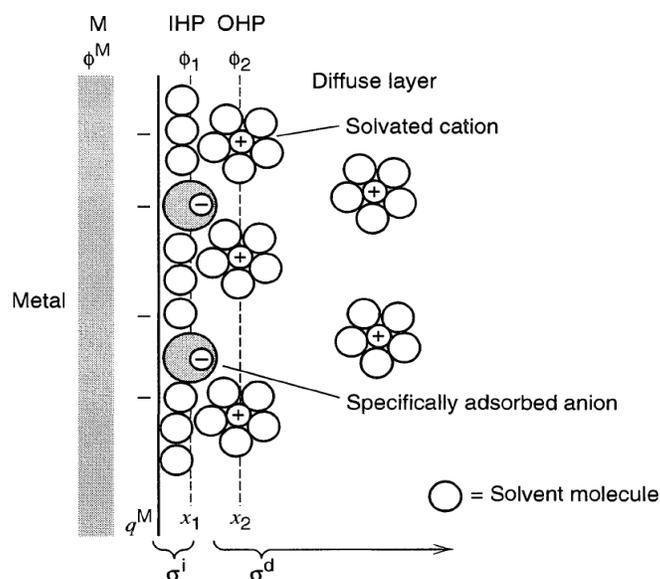


Fig. N° 5 Modelo propuesto de la región de la doble capa, bajo condiciones donde los aniones son específicamente adsorbidos.

La interacción entre los iones solvatados con la carga del metal envuelve un largo rango de fuerzas electrostáticas; esas interacciones son independientes a las propiedades químicas de cada ion (3).

Después de la capa externa de Helmholtz, se encuentra la capa difusa, que es una región tridimensional de iones dispersos; tal distribución iónica es el efecto de contrapeso entre las fuerzas de orden del campo eléctrico y el desorden causado por el movimiento térmico al azar de los iones. (58,40).

El grosor de la capa difusa depende de la concentración de todos los iones en la disolución; para concentraciones mayores a 10^{-2} M, el grosor es menor a 100 Å. La estructura de la doble capa puede afectar la velocidad de los procesos electroquímicos (3)

3.1.5 TERMODINÁMICA DE LOS ELECTRÓDOS Y LAS CELDAS.

Para cualquier sistema químico, el estado de equilibrio de cada uno de sus componentes se puede describir mediante una magnitud que se denomina potencial químico.

La ecuación que relaciona, el cambio de la energía libre de Gibbs (G), con el número de moles de la especie es:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$$

El potencial químico representa la variación de la energía libre (es decir del trabajo realizado) que ocurre cuando un mol de componente j es agregado al sistema manteniéndose constantes la composición con respecto a los demás componentes, la temperatura y la presión, para una fase α .

Para una especie iónica con carga z, el potencial electroquímico se relaciona con el potencial químico a través de la ecuación:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

Donde ϕ es el potencial eléctrico interno.

La diferencia de potencial de una semicelda no se puede medir experimentalmente; por esta razón arbitrariamente se ha elegido un electrodo de referencia y se le ha asignado un potencial de reducción igual a cero. En el electrodo de hidrógeno cuando la presión del hidrógeno es igual a 1 atm, y la concentración de la solución es 1M, el potencial para la reducción de H^+ , se define exactamente igual a cero. (2, 3, 17, 34, 49).

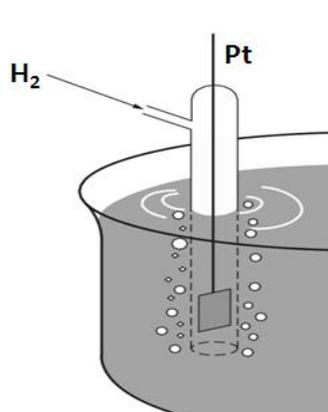


Fig.Nº6 Electrodo de referencia de hidrógeno.

Si los solutos en un sistema se encuentran a una concentración de 1M, y los gases a 1 atm de presión; se dice que los potenciales de reducción correspondientes son estándar. El electrodo de hidrógeno es utilizado para medir los potenciales de otros electrodos.

3.1.5.1 TRABAJO MÁXIMO OBTENIBLE DE UNA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA (1, 3, 8, 15).

ΔG representa la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química a presión constante.

$$\Delta G = W_{Max}$$

Cuando una celda produce corriente, su potencial es positivo y la corriente se puede utilizar para producir trabajo (por ejemplo accionar un motor) (40)

En una celda electroquímica la energía química se transforma en energía eléctrica, que en este caso es el producto de la fuerza electromotriz (fem) de la celda por la carga eléctrica total (en culombios), que pasa a través de la celda:

$$\begin{aligned} \text{Energía Eléctrica} &= \text{Voltios} \times \text{Culombios} \\ &= \text{Joule} \end{aligned}$$

La carga total está definida por el número total de moles de electrones que pasan a través del circuito:

$$\text{Carga total} = nF$$

La fem medida es el voltaje máximo que se puede alcanzar en la celda. Este valor permite calcular el valor máximo de energía eléctrica que puede obtenerse de la reacción química. Esta energía se utiliza para hacer trabajo eléctrico así:

$$W_{Max} = W_{Elec}$$

$$W_{Elec} = -nFE$$

$$W_{Max} = -nFE$$

El signo negativo indica que el sistema hace el trabajo eléctrico sobre los alrededores.

$$\Delta G = -nFE$$

Para las reacciones en que los reactivos y productos están en sus condiciones estándares se tiene:

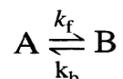
$$\Delta G^0 = -nFE$$

3.1.6 CINÉTICA DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS (3, 7, 19, 20)

Cuando fluye corriente eléctrica sobre un sistema electroquímico, puede suceder lo siguiente:

- En los sistemas irreversibles, la doble capa, deja estar descrita por las leyes y ecuaciones consideradas anteriormente.
- En los sistemas reversibles, la ecuación de Nernst ya no puede utilizarse rigurosamente para el cálculo de los potenciales de los electrodos.

Considerando dos sustancias A y B, la siguiente reacción:



Ambas reacciones se activan al mismo tiempo, la velocidad del proceso de A hacia B es

$$v_f = k_f C_A$$

La velocidad de B hacia A, la reacción inversa será:

$$v_b = k_b C_B$$

La velocidad neta de A hacia B será:

$$v_{\text{net}} = k_f C_A - k_b C_B$$

En el equilibrio, la velocidad de conversión neta es cero, entonces se tiene:

$$\frac{k_f}{k_b} = K = \frac{C_B}{C_A}$$

Cuando la una corriente eléctrica fluye a través de un sistema, la siguiente relación demuestra la proporcionalidad que existe entre la corriente faradaica y la velocidad de electrólisis:

$$i \text{ (amperes)} = \frac{dQ}{dt} \text{ (coulombs/s)}$$

$$\frac{Q}{nF} \frac{\text{(coulombs)}}{\text{(coulombs/mol)}} = N$$

Donde n, es el número de electrones que estequiométricamente se han consumido en la reacción electródica.

$$V = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF}$$

Las reacciones electródicas que ocurren en la interfase electrodo-solución, son de naturaleza heterogénea, y dependen de muchos efectos de superficie, también de la masa transferida al electrodo, la velocidad electródica esta descrita en unidades de mol/s por unidad de A.

$$V \left[\frac{\text{mol}}{\text{s cm}^2} \right] = \frac{i}{nFA} = \frac{J}{nF}$$

Donde J es la densidad de corriente (A/cm^2).

La desviación del potencial del electrodo o potencial de la celda, del equilibrio a un valor que este sobre el paso de corriente faradaica es conocido como polarización. La extensión de la polarización es medida por otra magnitud conocida como sobrepotencial n .

$$n = E - E_{\text{Equilibrio}}$$

Fuera del estado de equilibrio ($i \neq 0$) los valores de los potenciales de los electrodos (E) son diferentes de los potenciales de equilibrio.

Las diferencias son mayores a medida que aumenta la corriente que atraviesa la interfase electrodo-solución, la desviación se denomina polarización electródica, sobrepotencial o sobrevoltaje.

3.1.6.1 FACTORES QUE AFECTAN LA REACCIÓN ELECTRÓDICA (3, 40,41).

En forma general la velocidad de reacción sobre el electrodo es dependiente de la velocidad de diferentes procesos tales como:

- Transferencia de masa.
- Transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo.
- Reacciones químicas, seguidas de transferencias electrónicas. Estas pueden ser procesos homogéneos (protonación o dimerización) o heterogéneos (descomposición catalítica), sobre la superficie del electrodo.

- Otras reacciones de superficie, como la adsorción, desorción y cristalización (electrodeposición).

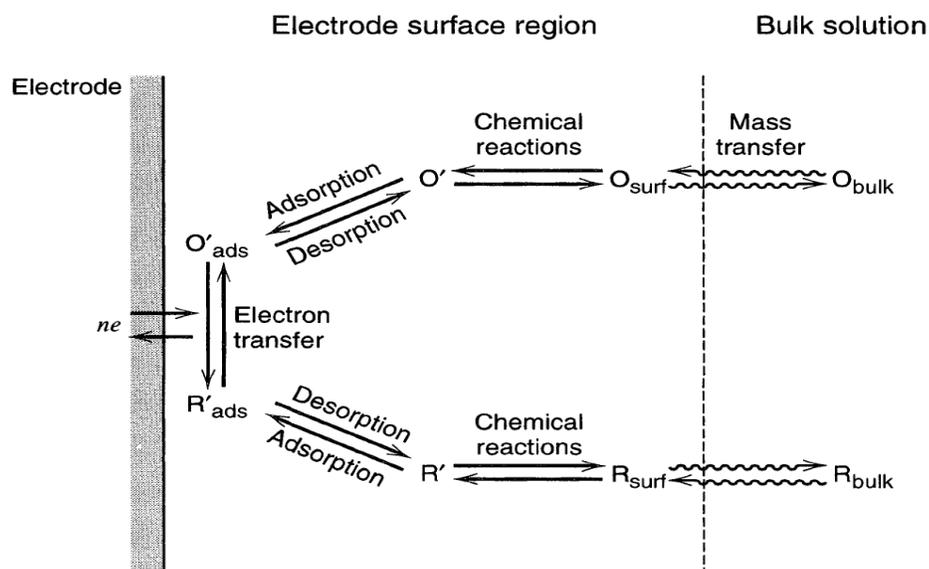


Fig.Nº7 Fenómenos que ocurren en una reacción electroquímica

3.1.7 TRANSFERENCIA DE MASA

La transferencia de masa no es más que el movimiento de material de una parte de la solución a otro punto de ésta, surgiendo por una diferencia de potencial eléctrico o químico.

Los diferentes modos de transferencia de masa son:

- Migración: Movimiento de la carga, bajo la influencia de un campo eléctrico.
- Difusión: Movimiento de especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico.

- Convección: Transporte hidrodinámico o de agitación. Que el fluido fluya puede ser causado por una convección natural (Convección causada por gradiente de densidad) y fuerzas de convección, son característicos por regiones estancadas, flujo laminar y flujo turbulento.

La transferencia de masa esta definida por la ecuación de Nernst-Planck escrita para una dimensión de transferencia de masa a lo largo de la abscisa x :

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

Donde $J_{(x)}$ es el flujo de la especie en ($\text{mol s}^{-1}/\text{cm}^2$) a una distancia x de la superficie, D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), $\delta C_i(x)/\delta x$ es el gradiente de concentración a la distancia x , $\delta \Phi(x)/\delta x$, es el gradiente de potencial para una carga z a una concentración C (mol/cm^2), y v es la velocidad con la cual el elemento volumen de la solución se mueve a lo largo de la abscisa. Los tres términos representan respectivamente, la contribución de la difusión, migración y convección (3).

3.2 PILA

Las pilas son dispositivos que convierten la energía química obtenida de una reacción electroquímica en energía eléctrica son una EPS. Las EPS por sus siglas en ingles (electrochemical power source), son como su nombre lo indica, fuentes de energía electroquímica; son dispositivos que comprenden de una o más celdas galvánicas individuales. El voltaje que producen es típicamente de 0.5 a 4 V, dependiendo del tipo de celda (9,40).

3.2.1 BATERÍA ⁽⁴⁰⁾

Son dos o más celdas voltaicas conectadas en serie, para conseguir un mayor voltaje. Suele confundirse la utilización de este término cuando se habla de pilas.

3.2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS PILAS ^(9,40).

- **Primarias o no recargables:** La reacción de la celda no es reversible. Se descartan después de que se han descargado por completo (pilas desechables).
- **Secundarias o recargables (acumuladores):** se pueden cargar al invertir el flujo de corriente a través de los electrodos para reconstituir los reactivos a sus estados de origen. La energía es almacenada nuevamente como energía química
- **Celdas de combustible:** No se descargan mientras el flujo de suministro de los reactivos sea contínuo.

3.2.3 CARACTERISTICAS DE LAS PILAS ^(9, 24,40)

VOLTAJE

El voltaje de la pila dependerá del cambio de energía libre en la reacción total de la celda y por tanto de el elección de las reacciones electródicas, las cinéticas de las reacciones electródicas y de la resistencia de la celda.

CORRIENTE

La corriente es una medida de la velocidad a la que se descarga la pila. La corriente y el voltaje están interrelacionados siempre.

CAPACIDAD

La capacidad es la carga máxima que se debería obtener de una pila. Depende de su tamaño. La capacidad nominal de cada electrodo se calcula a partir del peso del material activo:

$$C = \frac{wnF}{M}$$

Donde w es el peso, n es el número de electrones que intervienen, F la constante de Faraday y M la masa molecular del elemento activo. Las unidades son amperios-hora (Ah).

La capacidad de la pila viene determinada por el electrodo de menor capacidad. La capacidad práctica de cada electrodo depende de la cantidad de materia activa que puede consumirse durante la descarga. Experimentalmente, a una corriente fija I , la capacidad es $I.t'$, donde t' es el tiempo durante el cual el voltaje es útil.

DENSIDAD DE ELECTRICIDAD ALMACENADA.

Es una medida de la carga por unidad de peso almacenada en la pila. Representa la capacidad por unidad de peso. Peso total de la pila (electrolito, colectores de corriente, terminales, carcasa).

DENSIDAD DE ENERGÍA

Es la energía que se obtiene por unidad de peso en la pila.

$$\text{Densidad de energía} = \frac{I.t' E_{promedio}}{W}$$

Unidad: kWh/kg

Depende de:

- El voltaje promedio
- Los factores que determinan la capacidad de almacenamiento.

DENSIDAD DE POTENCIA

En algunas aplicaciones es necesario especificar la potencia liberada por unidad de peso de la pila.

$$\text{Densidad de energía} = \frac{I.E_{promedio}}{W}$$

Unidad: kW/Kg

VELOCIDAD DE DESCARGA

Es una medida de la velocidad con la que la carga sale de la pila. Es la corriente que fluye en t horas de una pila con una capacidad nominal C.

$$\text{Velocidad de descarga} = \frac{C}{t}$$

CICLOS DE VIDA

Las pilas primarias son desechables. Son las pilas secundarias las que realizan ciclos repetitivos de carga/descarga. Los ciclos de vida son el número de ciclos de carga/descarga que una pila es capaz de repetir durante su vida útil. Durante la carga, es esencial la recuperación del material activo (composición química, morfología y distribución) para la descarga siguiente.

El número de ciclos de vida depende principalmente de:

- **La intensidad de la descarga.** La intensidad elevada acorta la vida de la pila. - Cambios morfológicos en las especies electroactivas.
- Cortocircuitos entre los electrodos.
- Desprendimiento del material electródicos.
- **La descarga total** (en la mayoría de las pilas) disminuye el número de ciclos.

Excepción: pila Ni-Cd, sucede el fenómeno de memorización, solo admite carga desde el nivel alcanzado en la descarga anterior. Se recomienda su descarga total.

EFICIENCIA ENERGÉTICA

El porcentaje de eficiencia energética, para las pilas secundarias es

$$\text{Eficiencia energética} = \frac{\text{Energía liberada en la descarga}}{\text{Energía requerida en la carga}} \times 100$$

Depende de:

- Eficiencia de corriente de los procesos electródicos.
- Los sobrepotenciales involucrados en las reacciones de carga y descarga.
- La resistencia de la pila.

COMPORTAMIENTO EN LA SOBRECARGA

La sobrecarga ocurre al no parar el proceso de carga exactamente cuando la pila secundaria está cargada. Son posibles nuevas reacciones electródicas.

FIABILIDAD

Es la capacidad de la pila de comportarse de acuerdo con las especificaciones de una forma reproducible y sin fallos.

3.2.4 COMPONENTES DE UNA PILA (29,40)

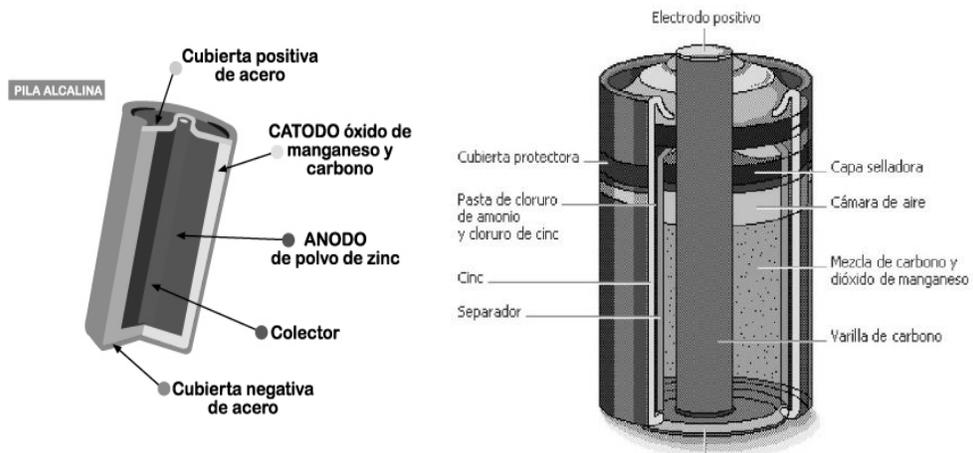


Fig. N°8 Componentes básicos de una pila

CARCASA

- Resistente a la corrosión por sus caras internas y externas.
- Estabilidad frente a los ataques químicos del electrolito, del material activo y el medio ambiente.
- Mecánicamente fuerte.
- Ligera
- Económica
- Método simple de sellado.

SEPARADORES

En algunas pilas, el material activo de los electrodos no es sólido y, para evitar su mezcla con el electrolito, debe separarse mediante una membrana o separador.

El separador debe cumplir los siguientes requisitos:

- Químicamente inerte al electrolito y a los materiales activos.
- Para cada sistema, las membranas deben tener unas cualidades correctas de humedad, selectividad, resistencia y flexibilidad.

Hay un amplio rango de materiales usados como separadores. Los materiales mas comunes son los polímeros microporosos (0.01-10 μ m) o macroporosos (0.05-0.5 μ m). Tienen una porosidad del 50-80%.

Ejemplos:

Baterías plomo/ácido; polietileno microporoso

Membranas de intercambio iónico (sistemas más caros).

Pila sodio/sulfuro; membrana de sodio-alúmina.

COLECTORES DE CORRIENTE

Para que la pila tenga una capacidad aceptable, casi siempre el material activo es una capa gruesa y porosa de pasta, que no tiene una conductividad muy alta. Para minimizar la resistencia de la pila y proporcionar una vía conductora a través de la pasta, se usa una rejilla o lámina metálica, que comúnmente se conoce con el nombre de colector de corriente. Este proporciona un soporte físico a la masa activa, además de tener un diseño para minimizar su peso, el colector debe se estable al ataque químico del electrolito y del material activo.

Las principales causas de los fallos de las pilas son:

- Corrosión de los colectores de corriente.
- Derramamiento de la pasta activa.

ELECTROLITO

La selección del electrolito viene determinada por las reacciones electrónicas, su concentración es de gran importancia. La temperatura tiene un gran efecto sobre la viscosidad y la resistencia, al igual su peso es de gran contribución al peso de la pila, y debe minimizarse.

MATERIALES ACTIVOS

Se utilizan sustancias electroactivas en forma de pasta colocados sobre un colector de corriente, se debe asegurar la existencia de un área superficial alta y un contacto íntimo entre el reactivo y el electrolito.

3.2.5 PILAS PRIMARIAS (9, 29, 40)

Son los dispositivos que convierten la energía química en eléctrica hasta que se descargan, no es posible restablecer el estado químico inicial. El ánodo es cinc. Las propiedades del cinc como ánodo son las siguientes:

- Potencial reversible suficientemente negativo.
- Reacción anódica rápida.
- Es muy frágil. Debe alearse con plomo al 0.3%.
- Trazas de Fe, Cu, Bi, Sn y Mg aceleran su corrosión localizada y la auto descarga.

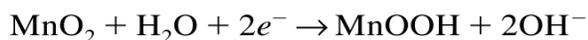
3.2.5.1 PILA DE LECLANCHÉ (40).

La primera celda creada de cinc y carbono, fue hecha en 1876 por un ingeniero francés G.L. Leclanché, consistía en un bote de vidrio conteniendo una solución acuosa de cloruro de amonio, inmerso dentro una vara de cinc , y una vasija

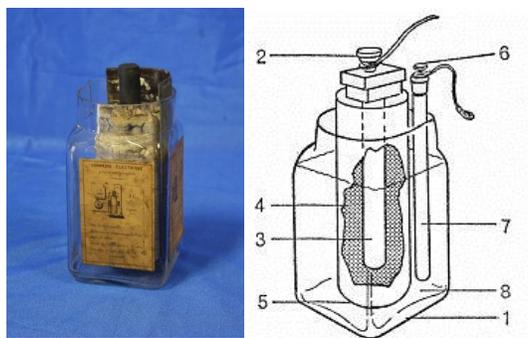
pequeña de barro, que donde estaba empaquetado una mezcla de dióxido de manganeso y carbón.



Reacción de descarga



La oxidación anódica del cinc, produce en solución iones cinc, y en la práctica, es acompañado de un sin fin de reacciones secundarias, resultando un compuesto escasamente soluble. Los iones cinc, difunden a zonas de mayor pH donde antes de la hidrólisis, precipitan en compuestos oxiclорados o hidróxidos.



1. Glass Jar. 2. Positive terminal. 3. Carbon rod. 4. Powdered Carbon. 5. Porous pot. 6. Negative terminal. 7. Zinc rod. 8. Aqueous ammonium chloride solution.

Fig.Nº9. Componentes de una pila de Leclanché

3.2.5.2 PILA ALCALINA DE CINC/DIÓXIDO DE MANGANESO ^(40.)

Comparada con la pila de Leclanché, esta pila posee mayor rendimiento. Mayor corriente de descarga y a bajas temperaturas una mayor vida media.



3.2.5.3 PILAS DE ÓXIDO DE MERCURIO ⁽⁴⁰⁾.

El ánodo está formado por una estructura de cinc, amalgamado con Hg (10%). El cátodo es polvo de HgO, mezclado con grafito para aumentar su conductividad; el separador es una membrana permeable a iones que retiene mercurio. El electrolito es una esponja de celulosa con una disolución de KOH (35-40%), saturada con K_2ZnO_2 y ZnO (5%).

3.2.6 PILAS SECUNDARIAS ^(9,40)

3.2.6.1 BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO ^(9,40)

Las baterías de plomo-ácido son muy comúnmente utilizadas en la actualidad, los ciclo de carga y descarga, son aproximadamente 100 ciclos, pero algunos tipos de celda, se puede llegar hasta 1000 ciclos.

El primer trabajo registrado, en la producción de una celda de plomo-ácido, fue en 1859, por el científico francés Gaston Planté.



Es la batería secundaria mas conocida y usada, se utiliza en automóviles desde 1915. Se conectan en serie para diferentes usos; para motocicletas tres en serie, camiones doce en serie, automóviles seis en serie, submarinos más de cien, fig N°10. En la batería de plomo-ácido, el electrodo negativo, contiene plomo poroso, y el electrodo positivo, contiene dióxido de plomo, la corriente producida en la carga y descarga de la pila es descrita en la siguiente reacción:

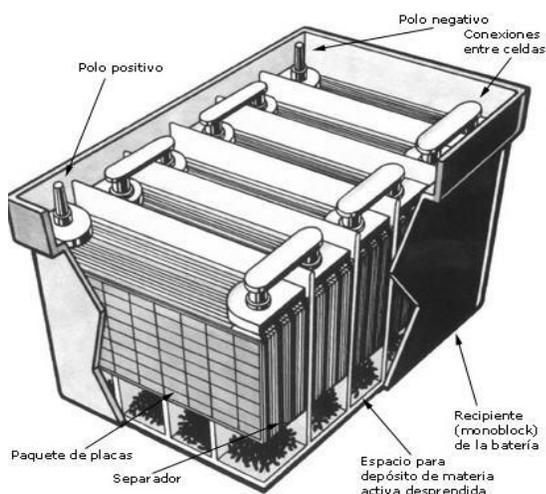
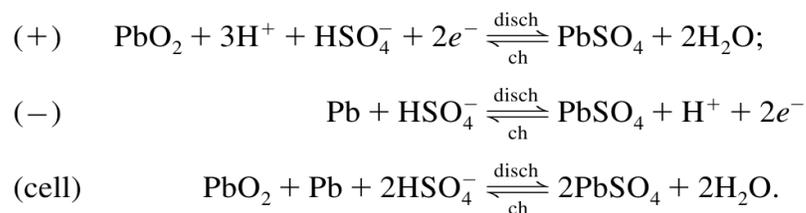


Fig.Nº10 Esquema general de batería plomo-ácido.

Los materiales electro activos de la batería plomo-ácido, se preparan a partir del plomo puro. El plomo masivo se oxida al aire bajo condiciones controladas para obtener una mezcla en polvo de óxido plomo y plomo (50:50).

Para preparar pasta en el ánodo se añaden aditivos:

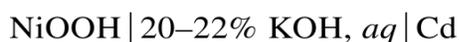
- Carbón en polvo para aumentar la conductividad.
- Sulfato de Bario, para evitar la reducción del área superficial y otros cambios en la morfología de la placa.

A la concentración que se encuentra el ácido sulfúrico en la batería, se disocia completamente, en iones H^+ y iones HSO_4^- . La descarga de la batería consume ácido, y produce sulfato de plomo escasamente soluble en ambos electrodos. El

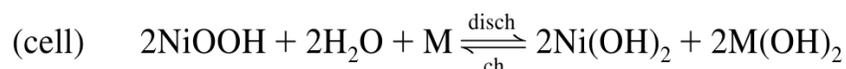
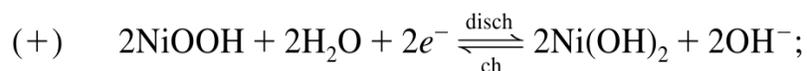
mecanismo de la reacción fue sugerido por Gladstone en 1881, en tributo a la teoría de la doble sulfatación. La concentración del ácido sulfúrico cae de un 30-40% hasta un 12-20% al final de su descarga.

3.2.6.2 BATERÍAS DE NÍQUEL-CADMIO ⁽⁹⁾.

Las baterías de níquel-cadmio, tiene ciclos de vida bastante largos, y son de tamaño compacto. La primer patente de baterías níquel-cadmio fue realizada por Swedish ingenier en 1901. Con el aparecimiento de la batería alcalina con carcasa sellada; antes de la segunda guerra mundial fueron desarrollándose ambos tipos de batería, hasta que en 1950 que se realizó su producción en masa.



El cátodo contiene NiOOH (Hidróxido óxido trivalente de níquel), que se obtiene por precipitación con NaOH de disoluciones de NiSO₄ o Ni(NO₃)₂. El ánodo contiene cadmio metálico o hierro metálico (M). El hierro favorece el desprendimiento de hidrógeno, no se utiliza en las celdas selladas.



El electrolito es KOH y tiene una máxima conductividad al 27%. La adición de LiOH alarga el número de ciclos a temperaturas elevadas. A circuito abierto y cargadas, las celdas de níquel-cadmio pueden generar un voltaje entre 1.45-

1.7, y con la descomposición de los óxidos, decrece gradualmente hasta valores de 1.30-1.34.

3.2.6.3 BATERÍAS DE NÍQUEL-HIERRO ⁽⁹⁾.

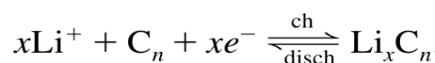
La primera batería de níquel-hierro, fue propuesta por Thomas Alva Edison en 1901. Estas baterías tienen dispositivos característicos y otros parámetros similares a las baterías níquel-cadmio. La principal diferencia radica, en el potencial generado en el electrodo negativo. El potencial de equilibrio del electrodo de cadmio es 20 mV mas positivo; y el potencial de equilibrio del electrodo de hierro es 50 mV más negativo, que el potencial de equilibrio en la misma solución; la diferencia es pequeña pero muy significativa.

3.2.6.4 BATERÍAS DE HIDRURO METÁLICO ⁽⁹⁾.

Estas baterías son un importante avance es las baterías alcalinas recargables, pues se introduce la utilización de un hidruro metálico como material activo en el electrodo negativo. Actualmente los electrodos de hidruro son utilizados comúnmente en baterías recargables, estas presentan una mayor capacidad que las baterías de Ni-Cd. Las aleaciones de metales utilizadas para preparar electrodos de hidruros son de multicomponentes aleaciones, usualmente con un alto contenido en elementos de las tierras raras. Las baterías de cadmio libre, son preferibles ambientalmente. Hay metales y aleaciones que adsorben hidrógeno como hidruro, y permiten su almacenamiento a baja presión. Durante la carga, los átomos de hidrógeno generados en el cátodo difunden en el interior de la aleación metálica para formar el hidruro metálico; durante la descarga el hidrógeno almacenado es oxidado en la superficie de la aleación, la aleación actúa como electrodo negativo y como acumulador de hidrógeno.

3.2.6.5 BATERÍAS DE IÓN LITIO (9,18).

En términos de volumen y masa, el litio ha tomado popularidad en las últimas décadas, como fuente de energía para dispositivos pequeños. Su mayor obstáculo es la pobre reversibilidad cuando se utiliza como electrodo. Durante la carga de la batería, el litio poroso es depositado en la solución. Esto incluye una rápida oxidación; el depósito pierde contacto con las cercanías del electrodo de litio. Por lo tanto con muchos ciclos de carga y descarga, la cantidad de litio participante que reacciona con el electrodo, decrece, y la batería disminuye su capacidad de descarga. El diseño de baterías de iones de litio, puede ser un gran logro para superar ese defecto. En la recarga de las baterías, un matriz de material carbonoso es usado en vez del electrodo de litio como ánodo, y durante la carga toma los iones litio por intercalación catódica.



El ánodo es carbono, que es capaz de intercalar (almacenar) iones litio; en el cátodo se pueden utilizar compuestos que contienen litio en su estructura. Las celdas de ion litio son las baterías recargables mas avanzadas en la actualidad, tienen un excelente comportamiento de reversibilidad en los ciclos de carga/descarga.

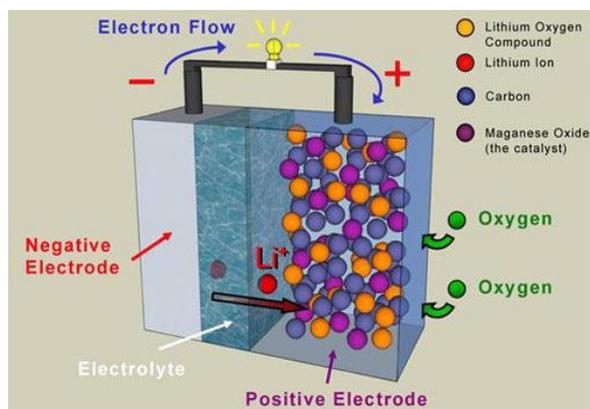


Fig.Nº11 Funcionamiento de batería de ion –litio

Los inconvenientes de estas baterías pueden ser:

- Su frágil estructura.
- Requieren de un circuito de seguridad que limite el voltaje máximo que puede alcanzar cada célula durante la carga, y el voltaje mínimo de cada célula durante la descarga.
- Baja descarga cuando están almacenadas.

3.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE

3.3.1 GENERALIDADES

Una celda electroquímica a combustible, es una pila galvánica que transforma la energía química de un compuesto, en energía eléctrica. El combustible puede ser una sustancia orgánica un gas o un líquido en solución. La generación de energía eléctrica por este tipo de celda dependerá del suministro de reactantes al sistema (combustible). (3, 7, 34, 36, 37).

En 1894 Wilhmen Ostwald propone la idea de transformar la energía química mediante electroquímica en energía eléctrica. Afirmaba que en el futuro la generación de energía estaría conectada con la electroquímica, y la eficiencia de estas no estaría limitada por la segunda ley de la termodinámica. La idea de Ostwald sobre termodinámica, ignoraba los aspectos cinéticos, y trabajos experimentales sobre celdas de combustible rebelaban que grandes dificultades sobre la oxidación electroquímica de combustible natural, como carbón mineral (Baur 1933). También celdas utilizando hidrógeno como combustible, prometían ser una tarea fácil (Grove 1839). Pero no fue hasta 1940, que una celda de combustible se puso en operación en un laboratorio (Spiridonov 1941).

Muchas celdas galvánicas ideadas en el siglo pasado, forman parte ahora de las hoy llamadas celdas de combustible, la pila de agua (Grove 1839), y la pila

de carbono/oxígeno (Ostwald 1884). Las celdas de combustible permiten superar en parte, los inconvenientes de la combustión térmica convencional, esta constituye un método indirecto de aprovechar la energía del combustible ajustado al ciclo de las máquinas térmicas y su eficiencia resulta en este caso, relativamente baja. Por otra parte los productos de la combustión contaminan el medio ambiente. (7, 20, 42, 45, 57,66).

3.3.1.1 Aplicaciones (3, 7, 43,66).

- **Producción de energía remota:** para casas sin acceso a los servicios públicos como la electricidad, para estaciones climáticas en el campo y para repetidoras de telecomunicaciones.
- **Producción de energía portátil:** para equipos electrónicos pequeños, por ejemplo teléfonos móviles y ordenadores portátiles.
- **Motores vehiculares:** para automóviles, camiones, barcos, etc.
- **Generación distribuida:** para generación estacionaria en el mismo sitio en que se consume.

3.3.1.2 Componentes: (1, 3, 7, 9, 20, 31, 49, 60,61).

- **Ánodo:** es el alimentado con el combustible.
- **Cátodo:** es alimentado con el oxidante.
- **Electrolito:** Conecta a los dos electrodos.

Funcionamiento:

- El combustible se oxida en el ánodo.
- Los electrones liberados fluyen por un circuito externo, hacia el cátodo, en donde el oxidante se reduce al recibir los electrones.
- El flujo de electrones externos puede utilizarse para realizar un trabajo.

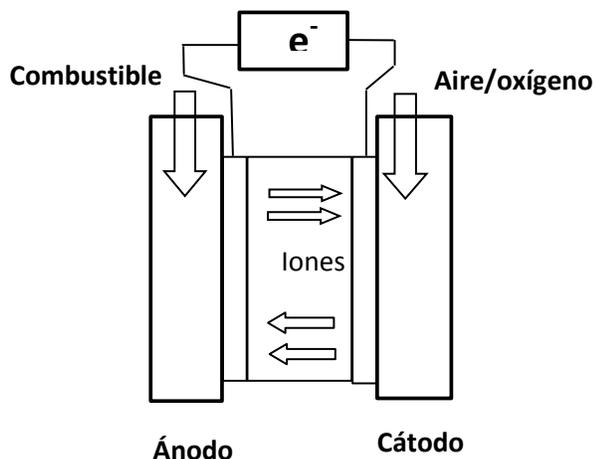


Fig.Nº12 Componentes básicos de una celda de combustible

3.3.2 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

3.3.2.1 CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA ⁽⁴⁰⁾.

Celdas de combustible de alta temperatura (temperatura mayor a 200°C).

- Utilizan electrolitos no acuosos.
- Potencia mayor a un MW
- Eficiencia muy alta.
- No requieren la utilización de metales nobles como catalizadores.

Celdas de combustible de baja temperatura (Temperatura menor a 200°C).

- Utilizan electrolitos acuosos.
- Potencia menor a 1 MW.
- Menor eficiencia que las de alta temperatura.
- Es necesario la utilización de metales nobles como catalizadores.

3.3.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (AFCs) (3, 4, 7, 19, 40, 66).

El electrolito es hidróxido de potasio del 40-70%, trabaja a una temperatura de 60 a 240 °C, son sistemas utilizados en naves espaciales, esta celda fue utilizada en el transbordador *Apollo*.

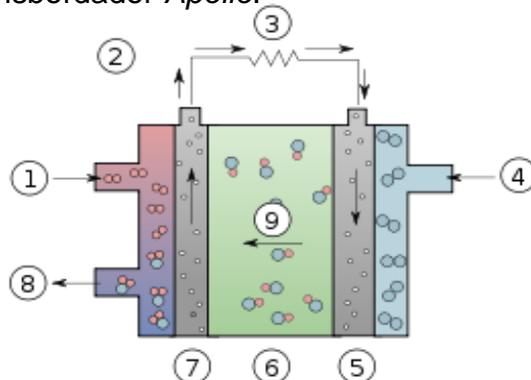


Fig. N°13 Componente de celda AFCs. 1: Hidrógeno 2: Flujo de electrones 3: Carga 4: Oxígeno 5: Cátodo 6: Electrolito 7: Ánodo 8: Agua 9: Iones hidróxido.

Las desventajas que posee esta celda es que es muy sensible a contaminarse con CO_2 , y una corta vida.

Desarrolla una potencia de 5-150 KW con una eficiencia mayor del 50%.

3.3.4 CELDAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC) (1, 4, 7, 9, 36, 40, 57, 66).

El electrolito es ácido fosfórico del 85-95%, trabaja a una temperatura de 180 a 200°C. Puede llegar a desarrollar una potencia de 50KWa 11MW con una eficiencia del 36-45%. Se utiliza como catalizador el platino. Ventajas: Menos sensibles a la contaminación por CO que las PEM. Desventajas: Gran peso y tamaño y alto precio. Aplicaciones, en generación de energía estacionaria y vehículos.

3.3.5 CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO (MCFCS) (1, 4,7,9,36,40,)

El electrolito es una mezcla fundida de carbonato de sodio, litio y potasio dispersa en una matriz cerámica. Trabaja a una temperatura cerca a los 650°C, desarrolla una potencia de 100KW a 2MW con una eficiencia del 43-55%. Presentan resistencia a la contaminación por CO y CO₂; pero el arranque es lento y tienen una corta vida útil; las altas temperaturas y el electrolito corrosivo, deteriora los componentes de la pila. Se pueden utilizar catalizadores de metales no nobles.

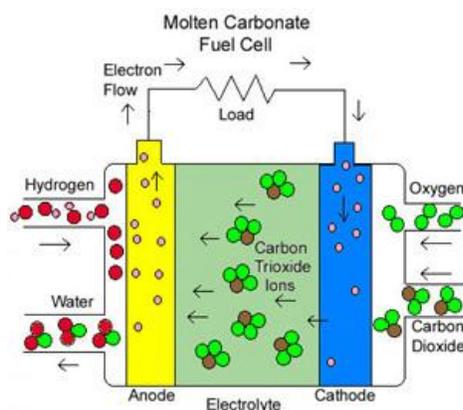


Fig.Nº14 Funcionamiento de una MCFCS

3.3.6 CELDAS DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs) (1, 4, 7, 9, 36, 40, 57,66).

El electrolito es una cerámica sólida de dióxido de zirconio estabilizada con óxido de ytrio y otros metales, trabaja a una temperatura de 800 a 1000°C. Puede generar una potencia de 100a 300 KW con una eficiencia de 43-55%. Tiene ventajas como no utilizar catalizador (reducción de costos), alto rendimiento en sistema de cogeneración, el electrolito posee una alta resistencia a la contaminación por CO. Algunas desventajas que presentan pueden ser un arranque lento, y que las altas temperaturas dañan los componentes de la celda, afectando su duración.

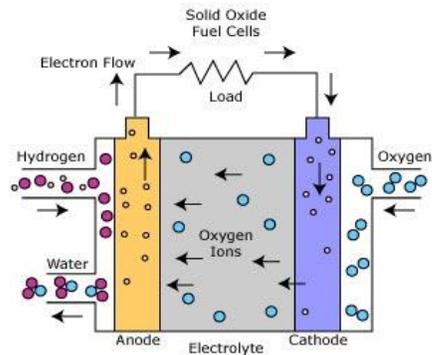


Fig.Nº15 Funcionamiento de una SOFCs.

3.3.7 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFCs)

El electrolito es un polímero sólido conductor, Nafion (Dupont). Se utiliza comúnmente como catalizador el platino. Trabaja a una temperatura de 60-100°C, puede generar una potencia de 5 a 285 KW, con una eficiencia del 32-45%. Posee alta velocidad de arranque y operan a bajas temperaturas; es extremadamente sensible a la contaminación con CO. Se utilizan en generación de energía estacionaria y en vehículos. (1, 4, 9).

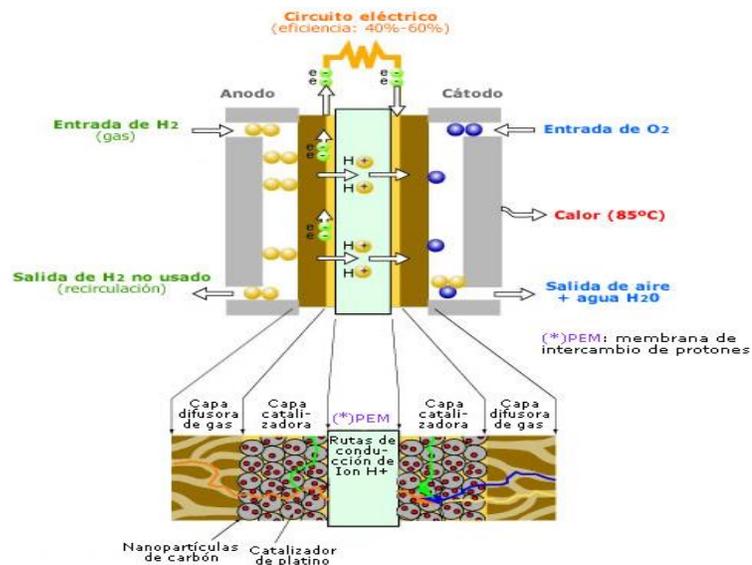


Fig.Nº16 Componentes principales de una PEMFCs.

3.3.7.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO DE PROTONES, EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE. (9, 13, 19, 60).

La primera membrana para celdas de combustibles que generaba 1Kw de potencia, fue construida por primera vez, alrededor de 1960, por General Electric Co. Para el transbordador espacial *Gemini*. En esta celda fue utilizado un poliestireno sulfonatado como electrolito; los electrodos contenían alrededor de $4\text{mg}/\text{cm}^2$ de platino como catalizador. Luego de un periodo de relajación, antes de 1990 hubo grandes avances en las PEMFCs. Modernos modelo fueron desarrollados generando una potencia sobre los 600 a 800 mW/cm^2 , todos los dispositivos no utilizaban mas de $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$, de platino como catalizador, ofreciendo una vida de servicio de 10 hasta 1000 horas.

Los avances que se han obtenido son debido a: (1) la utilización de nuevas membranas de intercambio protónico, tipo Nafion; (2) desarrollo en mejores técnicas, para la utilización de platino como catalizador en los electrodos.

3.3.7.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFCs) (3, 4, 12, 13, 15, 40).

El electrolito de estas celdas, es un polímero conductor, comúnmente Nafion. Se utiliza platino como catalizador. Su temperatura de trabajo es de 80°C , generando una potencia menor a 100 KW, con una eficiencia del 40%. Entre sus ventajas se pueden mencionar que el combustible es de fácil manipulación, almacenamiento y transporte. Entre sus desventajas es la lenta oxidación del alcohol, una cinética lenta de reducción de oxígeno, y traspaso del alcohol del ánodo al cátodo. Entre las aplicaciones, se pueden utilizar en electrónica de consumo, y en vehículos.

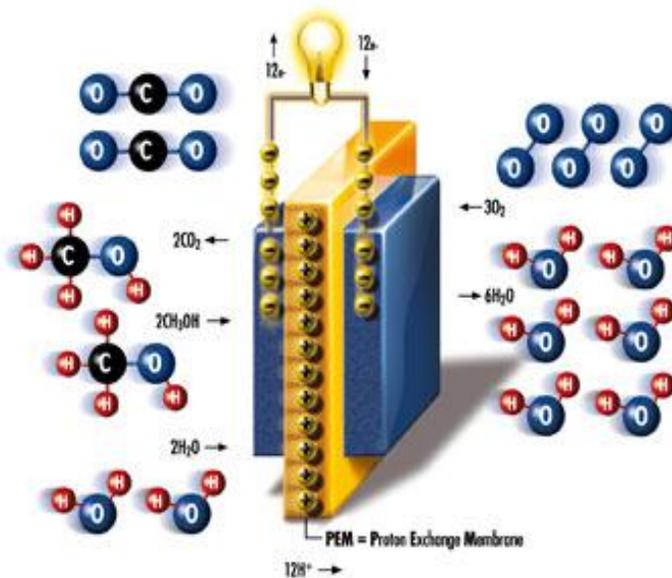


Fig.Nº17 Esquema general de una DMFCs.

El metanol es un combustible prometedor para utilizarlo en las celdas de combustible, es menos peligroso que el hidrógeno en cuanto a transporte se refiere; puede ser utilizado en dispositivos pequeños como computadoras portátiles y teléfonos móviles. El metanol es completamente activo electroquímicamente en contraste con los productos del petróleo y otros combustibles orgánicos. Dos posibilidades de uso se pueden tener con el metanol en las celdas de combustible: (1) catalizar u oxidarse en el proceso de conversión a hidrógeno (2) la oxidación directa en el ánodo de las celdas de combustible. La primera posibilidad implica el uso de equipo sofisticado y de alto costo para la conversión de metanol y consecutiva purificación del hidrógeno producido. La segunda posibilidad es la más atractiva, pero implica dificultades por la lenta oxidación anódica del metanol; que puede ser altamente mejorada con electrodos de platino. La oxidación anódica de metanol llegó a ser mas atractiva cuando se demostró que aleaciones de platino con rutenio, eran

catalíticamente mas activas que el platino puro (el rutenio puro es totalmente inactivo en esta reacción). Muchos esfuerzos en la investigación de la oxidación anódica del metanol desde 1960, trajeron consigo avances en la fabricación de celdas metanol-oxígeno o metanol-aire. La cinética lenta de la reacción anódica del metanol, hace que la cantidad de platino para catalizar se aumente; este es un problema por el costo del metal. La situación cambio drásticamente cuando en 1990 en vista de los considerables avances hechos en las membranas de las celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno, y se comprueba que se pueden utilizar en otros tipos de celdas de combustible.

3.3.7.2.1 PERMEACIÓN DEL METANOL A TRAVÉS DE LA MEMBRANA.

(9,12,13,16,22,23,26,40,50,57,60).

El problema básico en la operación de las celdas de combustible, es la gradual permeación del metanol dentro del electrodo de oxígeno por difusión a través de la membrana, a este proceso se le llama metanol crossover o metanol que cruza al otro lado; este fenómeno tiene dos consecuencias indeseables: (1) pérdida en la productividad del metanol, (2) Presencia de un potencial mixto en el electrodo de oxígeno (hay un desplazamiento a potenciales mas negativos en el electrodo, de ahí la caída del voltaje de trabajo en la celda). En el cátodo el metanol llega por difusión y se oxida directamente a CO_2 , sobre el catalizador de platino sin generar corriente.

Tabla N° 1. Características generales de las diferentes celdas de combustible.

Tipo	Electrolito	T (°C) de operación	Usos	Eficiencia (%)	Ventajas	Desventajas
AFC	KOH	90-200	Espacial; militar	70	Reacción catódica rápida; mayor eficiencia	Sensible al CO ₂
PEMFC DMFC	NAFION [®]	60-160	Generación estacionaria; transporte; portátiles	40-50	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento; baja temperatura	Catalizadores costosos; sensible al CO; hidratación de la membrana
PAFC	H ₃ PO ₄	200	Generación estacionaria; transporte; militar	40-70	85% de eficiencia en cogeneración electricidad + calor; impurezas en H ₂	Catalizador de Pt; baja corriente y potencia; gran volumen y peso
MCFC	Carbonatos (Li, Na, K)	650	Generación estacionaria	60-70	Mayor eficiencia; catalizadores más baratos	Corrosión debida alta temperatura; vida útil baja
SOFC	YSZ	800-1000	Generación estacionaria	60-80	Ventajas alta temperatura; electrolito	Corrosión debida alta temperatura; vida útil baja

3.4 ELECTROQUÍMICA EXPERIMENTAL Y VARIABLES DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En la investigación electroquímica se deben definir las variables de la celda (corriente, potencial o concentración), mantener constantes unas, para observar como cambian las demás. Desde que la corriente no fluye en el experimento, reacciones faradaicas no ocurren y el potencial es frecuentemente gobernado por propiedades termodinámicas del sistema. Muchas de las variables (área del electrodo, transferencia de masa, geometría del electrodo), no afectan directamente el potencial (3),

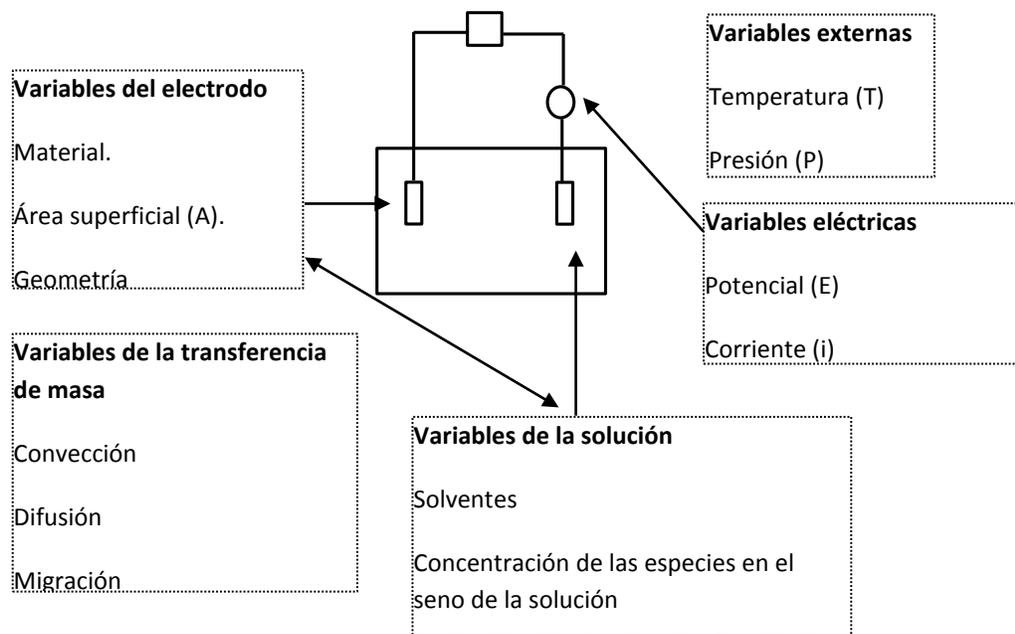


Fig.Nº18 Variables que intervienen en un estudio electroquímico

Otra manera de visualizar los experimentos electroquímicos, es en términos de como el sistema responde a una perturbación. La celda electroquímica es considerada como una caja negra, en la cuál hay una función de excitación aplicada (paso de potencial), y una función de respuesta (resultado de la

variación de la corriente con el tiempo) que es medida, con todas las demás variables del sistema manteniéndose constantes. El propósito del experimento es obtener información (termodinámica, cinética y analítica), y conocer la función de excitación y respuesta, y conocer el modelo apropiado del sistema (3). Muchas de las veces, en la investigación interesa conocer lo que ocurre solo en un electrodo; una celda experimental puede componerse por un electrodo de nuestro interés llamado electrodo de trabajo o indicador, acoplado con un electrodo de potencial conocido (electrodo de hidrógeno y electrodo de mercurio), llamado electrodo de referencia. El paso de corriente no afecta el potencial del electrodo de referencia. Bajo condiciones donde la caída de voltaje de la celda sea pequeño (1-2 mV), la celda de dos electrodos puede ser utilizada para determinar curvas i - E (3, 7, 9, 58).

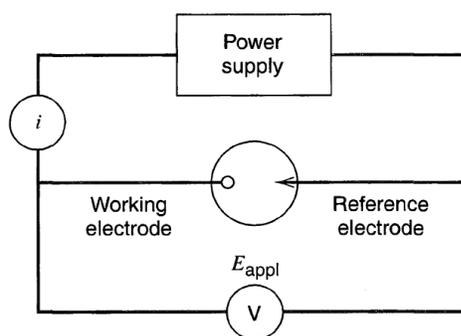


Fig. N°19 Esquema del circuito de una celda electroquímica experimental de dos electrodos

En experimentos donde la caída de voltaje es alta (experimentos con soluciones no electrolíticas de bajas conductividades), es preferible utilizar la celda de tres electrodos. En las medidas con esta celda, la corriente pasa entre el electrodo auxiliar (contra electrodo) y el electrodo de trabajo. El dispositivo usado para medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, tiene un alto impulso de impedancia, y una corriente insignificante es arrojada a través del electrodo de referencia (3,40)

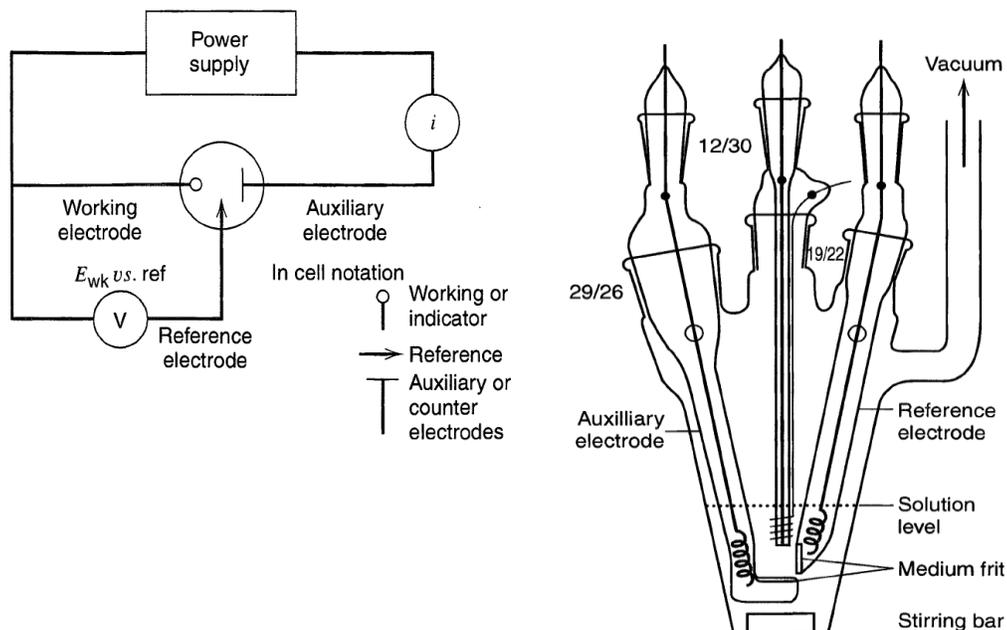


Fig. Nº20 Esquema de una celda electroquímica experimental de tres electrodos

3.5 CATALIZADORES

Un catalizador generalmente se define como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y permanece sin alterarse químicamente. Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Pero en realidad se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso que en algunas oxidaciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos.

En términos estrictos, cualquier sólido puede alterar la velocidad de una reacción química. Si lo hace en forma positiva recibe el nombre de catalizador, y si la alteración es negativa se denomina inhibidor o veneno. En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son metales (Pt, Ni, Pd, Ag, etc.), óxidos y ácidos, ya sea en forma pura, mezclados o soportados (20).

3.5.1 CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR ^(20,27).

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

La **actividad** puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de sólido catalizador. Naturalmente, la conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definida por la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio.

La **selectividad** es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a las reacciones paralelas o sucesivas, que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

La **estabilidad** es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades es especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según sea el tiempo de reacción).

En términos más específicos la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

- **Envejecimiento.** Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua. Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento.
- **Ensuciamiento.** Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los sitios activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de cracking y pirrólisis. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón.
- **Envenenamiento.** Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre, nitrógeno, monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula al catalizador y debe renovarse.

3.5.2 COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR (20,27).

Aunque algunos catalizadores se utilizan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados de diferentes componentes, entre los cuales los más importantes son:

3.5.2.1 Agente activo: Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química.

3.5.2.2 Promotores: Son sustancias químicas que se le agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general se agregan en una

proporción muy inferior a la del material activo. No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico (que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido), en otros caso es de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

Como ejemplo de la acción física, mencionaremos el catalizador de hierro utilizado en la síntesis del amoníaco. Está constituido por un alto porcentaje de hierro en forma de pequeños granos unidos. Si a la estructura se agrega una pequeña proporción de óxidos metálicos del 1 al 2%, se mejora notablemente la actividad y estabilidad catalítica. La influencia de tales óxidos se explica por su efecto separador o aislador de los granos de hierro que impide un mayor grado de unión por acción de la temperatura. El óxido mantiene los cristales separados y aumenta la superficie específica del sólido.

La acción química del promotor también puede ilustrarse con ese mismo catalizador. Si al hierro se agrega además una pequeña cantidad de algún metal alcalino (1%), como sodio o potasio la actividad catalítica aumenta aun más. Esto se explica por la modificación de los niveles de energía electrónicos del átomo del hierro, lo que facilita el intercambio de electrones entre reactivos y catalizador.

3.5.2.3 Soporte: Es una sustancia generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Los metales y la mayoría de los óxidos, tienen poca superficie por unidad de masa y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario aumentar esta actividad. Esto puede lograrse por ejemplo, reduciendo el material al tamaño de un grano muy pequeño del orden de algunos micrómetros, pero este procedimiento además de ser costoso, dificulta el manejo del catalizador en el reactor.

La solución más apropiada ha consistido en cubrir una sustancia de gran área específica llamada soporte con una delgada capa del agente activo. Por ejemplo un gramo de un metal cuya superficie es de unos pocos centímetros cuadrados en estado puro, al extenderse sobre las caras de un material altamente poroso con un espesor de 10 nm, alcanza una superficie específica de 100 m² aproximadamente. En términos estrictos el agente activo no forma una lámina continua sobre el soporte, si no que se distribuye en pequeños gránulos o cristalitos, exponiendo una superficie aun mayor.

Muchas sustancias se utilizan como soporte. En la tabla N° 2 se indican algunos de los más usados comercialmente.

Tabla N°2. Soportes comerciales comúnmente utilizados.

Sustancia soporte	Área específica (m²/g)
Carbón activo	500-1500
Gel de sílice	200-800
Alúminas activadas	100 -500
Sílico-aluminas	200 - 500
Arcillas naturales	100 - 200

Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes.

- Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión de los gránulos activos por efectos de la alta temperatura.
- Facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
- Mejora las características mecánicas. Un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de la partícula y asegurando así una mejor vida útil.

Respecto a la acción catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores es mínima o inexistente. Su participación se reduce a servir como base o esqueleto a la fase activa. Sin embargo algunos soportes como la silico-alúmina, este presente propiedades catalíticas que se suman a la acción del metal y dan origen a un catalizador bifuncional.

3.5.2.3.1 MATERIALES CARBONOSOS

CARBÓN VULCAN XC-72 (20, 27,40).

El negro de carbono es una forma particular del carbono elemental que presenta una microestructura similar a la del grafito. Tiene una estructura intermedia entre el grafito y un material amorfo, denominada estructura turbostrática. Debido a sus propiedades, se suele utilizar en la preparación de plásticos, tintas, recubrimientos y en una gran variedad de productos para mejorar sus propiedades como la pigmentación, la conductividad eléctrica, etc.

Entre todas las clases de materiales carbonosos, los negros de carbono son los materiales que generalmente se utilizan como soporte para preparar electrocatalizadores para pilas de combustible de electrolito polimérico.

Esto se debe a su elevada conductividad, su resistencia a la corrosión, su estructura porosa y su área superficial. Existen muchos tipos de negros de carbono, como el negro de acetileno, el Vulcan XC-72R (de la empresa CABOT) o el negro Ketjen. Estos carbones presentan propiedades físicas y químicas diferentes entre sí.

El Vulcan XC-72R está formado por la agregación de partículas con un tamaño entre 30 y 60 nm y presenta un área superficial de unos 250 m²/g. Es el material con el que se preparan los electrocatalizadores comerciales más importantes del momento (E-TEK y Jonson Matthey). Sin embargo, un área superficial suficientemente elevada y accesible, no es condición suficiente para conseguir

un buen catalizador. Otros factores, como el tamaño y distribución de poro, y la química superficial también afectan a la preparación y a la actividad final del catalizador.

El negro de carbono es un material carbonoso fabricado industrialmente mediante la combustión incompleta o la descomposición térmica de hidrocarburos. Debido a la naturaleza de los materiales de partida, el contenido en cenizas de los negros de carbono es muy bajo, normalmente inferior al 1 %.

Actualmente, casi todos los negros de carbono se fabrican mediante un proceso de horno. El material de partida, de alto contenido aromático, se quema parcialmente con una cantidad de aire limitada a unos 1400 °C. El proceso permite un control eficaz de las propiedades físicas y químicas del producto final.

Durante el proceso de producción se forman radicales que se recombinan para dar lugar a las partículas de negro de carbono primarias o elementales, que son esencialmente esféricas. Estas partículas elementales nunca están aisladas como tales sino reunidas en agregados y aglomerados.

Uno de los problemas que presenta el Vulcan XC-72R en su aplicación como soporte para electrocatalizadores es la presencia de microporos en su estructura. Las nanopartículas metálicas que se depositan dentro de los microporos presentan una actividad electrocatalítica menor, o incluso pueden llegar a no presentar actividad, debido a la dificultad de acceso de los reactivos. El diámetro de poro dentro de las partículas de soporte es demasiado pequeño ($d < 2 \text{ nm}$) para permitir el acceso del combustible, el electrolito y los iones. Por otra parte, los microporos que son más pequeños que las partículas metálicas podrían llegar a bloquearse empeorando la difusión de reactivos y productos. Por este motivo, en la actualidad se intentan estudiar otros soportes carbonosos para intentar mejorar la actividad y la eficiencia del catalizador

GELES DE CARBONO (Cx).

Desde los años de 1990, los geles orgánicos de resorcinol- formaldehído, tienen considerable atención como precursores de carbones, por sus propiedades únicas, como alta superficie y estructura porosa controlada (33). Los geles de carbono tienen un extenso estudio en las pasadas décadas, por su alto potencial y versatilidad. Sus texturas y características estructurales pueden ser controladas de acuerdo a las condiciones de síntesis, en esto radica las ventajas de los geles de carbono, pues tienen muchas propiedades para una utilidad específica. Son utilizados en diferentes aplicaciones, como catálisis, adsorción y almacenamiento de energía. En esta última aplicación los geles de carbono son considerados como materiales perfectos, en el uso como electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía, por tener una alta superficie específica, alto volumen de poro, baja densidad y alta conductividad eléctrica. Adicional a ello, estos materiales pueden ser obtenidos en diferentes formas, como polvo, películas, microesferas, etc.

La síntesis de carbón gel por la policondensación del resorcinol y formaldehído, envuelve tres etapas: (1) síntesis del gel, (etapas de gelificación), (2) secado del gel, saturado con solvente, (3) Carbonización del gel orgánico para obtener el gel de carbono. Diferentes métodos de secado pueden ser utilizados, produciendo diferentes materiales con características distintas.

Actualmente los métodos de secado mas estudiados son, el secado supercrítico, secado en frío y secado por evaporación. Los geles de carbono obtenidos por estos métodos de secado son los aerogeles, criogeles y xerogeles de carbono respectivamente (14). Dependiendo del pH y del radio de dilución de la solución precursora de resorcinol-formaldehído, estos materiales pueden presentar distintas texturas (33).

XEROGELES DE CARBONO

Los xerogeles de carbono han recibido un especial interés desde su descubrimiento en 1989 por Pekala. Estos materiales se sintetizan reaccionando un hidroxibenceno (fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, floroglucinol) con un aldehído (formaldehído, furfural) en un disolvente, seguido de secado (a vacío o con flujo de gas) y posterior pirrólisis o carbonización (40,65). Tienen un área específica alta, de 600-700 m²/g. Al variar las condiciones de preparación de la resina y subsecuente carbonización, los radios entre macro, meso y micro poros pueden variar en diferentes rangos. El procedimiento de preparación consiste en introducir uno o varias nanopartículas de metales dentro de la matriz del carbón.

Metales como Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt, Cu, Ag, Zr pueden introducirse en los xerogeles. La textura característica del xerogel formado, dependerá de la naturaleza del metal. Por ejemplo muestras conteniendo cantidades pequeñas de platino, muestran estructuras meso y macroporosas; por otro lado estructuras microporosas son mas típicas con paladio y plata como metal. El procedimiento de preparación de los sistemas metal-xerogel, resulta en una dispersión de metales dentro de la matriz carbonosa, con un buen desarrollo del poro en la estructura; esto en resumen es el método de síntesis de catalizadores metal-carbón (35).

FUNCIONALIZACIÓN

La funcionalización es un tratamiento de oxidación que permite crear grupos oxigenados superficiales. Esto representa la creación de nuevos grupos activos que le permitirán interactuar con los precursores metálicos durante la preparación del catalizador. La interacción entre las partículas metálicas y el soporte es un factor importante que influye en el proceso de sinterización de las partículas metálicas. Por tanto, los tratamientos de oxidación suponen un método sencillo para aumentar la interacción metal-soporte ^(27,33). Comúnmente la funcionalización se lleva a cabo mediante la aplicación de ácidos fuertes como lo es el ácido nítrico.

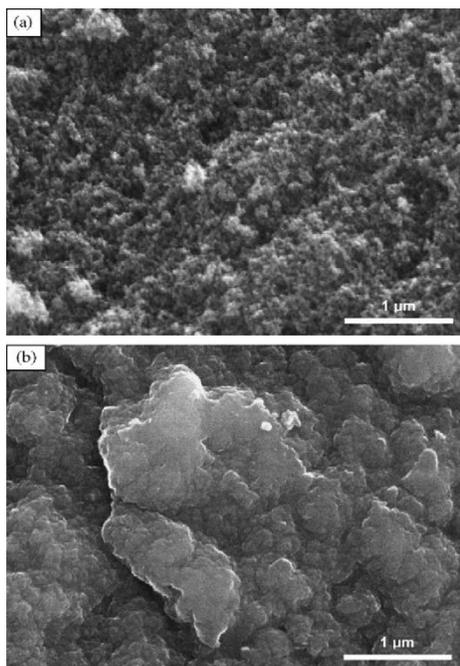


Fig.Nº21 Imágenes de SEM, a) xerogel antes de Tratamiento b) xerogel después del tratamiento.

La estabilidad térmica, los xerogeles de carbono originales presentan una elevada resistencia a la oxidación en aire, y su velocidad máxima de gasificación se produce en torno a los 480 °C, valor algo más bajo que los obtenidos para otros soportes carbonosos. Respecto al material funcionalizado, este no presenta cambios significativos en la estabilidad térmica, produciéndose la gasificación a aproximadamente 460 °C. (27,40)

3.5.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR (20).

Se conocen numerosos métodos para preparar catalizadores, pero la mayoría de ellos se encuentran inscritos en forma de patentes, y la información al respecto es insuficiente. Los procesos catalíticos suelen ser muy competitivos y los fabricantes se encargan de no entregar antecedentes técnicos sobre la obtención del catalizador.

Existen catalizadores puros y los soportados. Los catalizadores puros, son sustancias química definidas, como metales u óxidos, y se obtienen en general utilizando algún método corriente de química o metalurgia basado en la cristalización, la precipitación o reducción.

Hay también algunos métodos mas complejos, entre los cuales pueden mencionarse como ejemplo los utilizados para obtener níquel-raney y alúmina.

El níquel-raney, muy utilizado en hidrogenación, se obtiene a partir de pequeños granos de una aleación de 50% de níquel y 50% de aluminio, tratada con una solución concentrada de hidróxido de sodio al 20%. La soda disuelve el aluminio en forma de aluminato de sodio y deja un níquel muy poroso, pues los lugares ocupados antes por los átomos de aluminio ahora se encuentran desocupados. El grado de porosidad puede modificarse alterando la concentración del aluminio en la aleación. Este método puede utilizarse con otros metales como cobre (aleación cobre-aluminio) y cobalto (cobalto-aluminio).

La alúmina se obtiene por precipitación de una sal de aluminio en solución, esto se logra alcalinizando un sulfato o nitrato de aluminio o acidulando un aluminato. El primer producto de la precipitación es un gel, el cual por envejecimiento origina distintas formas cristalinas. Posteriormente el precipitado se filtra, se lava y se seca. Por último el sólido se calcina tratándolo durante cierto tiempo a una determinada temperatura.

La preparación de catalizadores soportados puede realizarse por alguno de los siguientes métodos:

- **Impregnación.** Consiste en impregnar el soporte con la solución de algún compuesto de la especie catalítica. Se prepara primero una solución del compuesto de una concentración apropiada para lograr granos o cristalitas del tamaño deseado en la superficie. También se disuelve en la solución la proporción adecuada del promotor. Tanto el compuesto que genera la especie activa, como el promotor deben ser fáciles de descomponer a temperaturas no muy elevadas. En seguida se agrega el soporte formando una suspensión que se agita y evapora suavemente (60-80 °C), hasta lograr la deposición de los solutos sobre el soporte. El resto del líquido se separa por filtración y el sólido se seca y se calcina. A veces la evaporación se extiende hasta sequedad obteniendo la precipitación de todo el soluto sobre el soporte.
- **Coprecipitación.** Consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo o del compuesto que lo genere. Para ello se prepara una solución de dichas especies y por modificación de alguna propiedad como el pH se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en la proporción que interese.
- **Deposición o precipitación.** Consiste en depositar o precipitar el agente activo sobre el soporte a partir de una solución. Primero se prepara una solución del componente activo y el promotor y a ella se le agrega el

soporte sólido para formar una suspensión. En seguida se adiciona una tercera sustancia para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte.

3.6 MÉTODOS FÍSICOS PARA CARACTERIZAR LOS CATALIZADORES (3, 20, 29, 40, 41, 58).

Las técnicas de caracterización superficial permiten verificar:

- La proporción de metal reducido sobre el catalizador con respecto al soporte carbonoso.
- La proporción atómica de los metales que componen la aleación.
- El tamaño de partícula obtenido al hacer la síntesis, así como su distribución.
- La dispersión de las nanopartículas sintetizadas sobre el soporte.

Las técnicas comúnmente utilizadas son las siguientes:

3.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) (3, 25, 28, 29)

En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La figura 29 muestra los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 40 kV que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra.

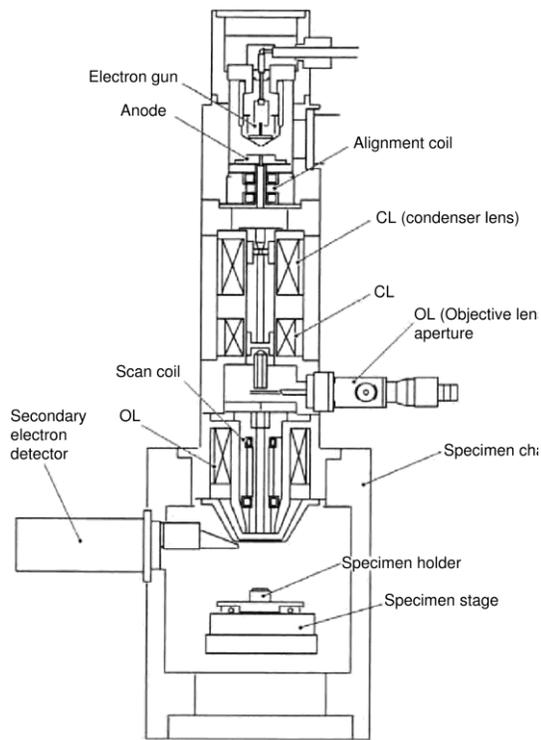


Fig. N°22 Componentes del SEM

Las lentes del SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, si no que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Las ventajas del SEM pueden ser el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que encuentran a diferentes alturas. Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en el SEM, es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retro dispersados con mayores energías, permitiendo por tanto formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados.

3.6.2 ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) ⁽²⁵⁾.

Por la cantidad de emisiones de fotones X, que el microscopio electrónico genera, a éste puede acoplársele accesorios para otras utilidades. Tal es el caso común de acoplar detectores de Rayos X, para aprovechar la energía dispersiva de Rayos X, que es generada por la interacción del haz de electrones y la muestra. Para la aplicación de la técnica EDX se dispone de un detector semiconductor que caracteriza los fotones de Rayos X según sus energías incidentes y registra todo el espectro simultáneamente, lo que le confiere gran velocidad. Si el método se utiliza en un microscopio electrónico de barrido hay que tener cuidado de que el cristal en la zona analizada sea lo suficientemente grueso como para que todo el haz dispersado, que contribuya a generar Rayos X, esté confinado dentro del mismo cristal. El método no es preciso para la detección de trazas y presenta dificultades a la hora de detectar y cuantificar elementos ligeros. La resolución energética de un detector EDX está alrededor de 135 eV. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra, estos electrones son capaces de arrancar electrones internos del átomo; el vacío dejado por un electrón es ocupado rápidamente por otro que cae de una orbita o nivel superior. La diferencia de energía entre la orbita de partida y la llegada es emitida en forma de rayos X.

3.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM). ^(3, 25, 28).

El SEM puede proporcionar información de áreas muy pequeñas por debajo de 10 nm de diámetro; sin embargo el TEM, debajo del nanómetro. En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termo iónico o de emisión de campo (ver Fig. N°23).

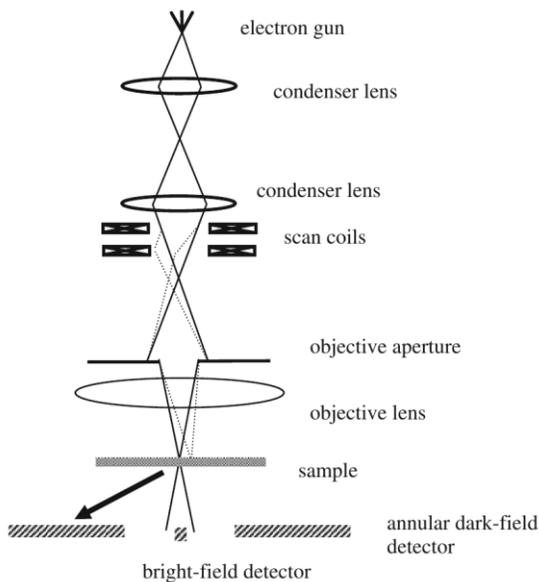


Fig. N° 23 Componentes del TEM

Antes de alcanzar la muestra el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras para mejorar la coherencia del haz. Cuando el haz interacciona con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en los que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones están cargados permite que tras un fenómeno de difracción, equivalente al que ocurre con los Rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. Esta lente de objetivo tiene una importancia crítica, por tanto, en el proceso de formación de la imagen.

3.6.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) (25, 28,41).

La difracción de Rayos X constituye una parte de la llamada espectroscopía de Rayos X, que al igual que la espectroscopía óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia.

El fundamento del método de difracción de Rayos X, radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es el del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los Rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica. Es espacio que hay entre dos átomos vecinos en una red cristalina actúa como pequeños agujeros por los que la luz pasa y produce la difracción. Una vez descubierto el hecho de que los cristales pueden difractar Rayos X, se inició una gran actividad en este nuevo campo. En particular, W.L Bragg, en Inglaterra desarrolló una explicación alternativa. Cuando un haz monocromático de Rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto de lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda.

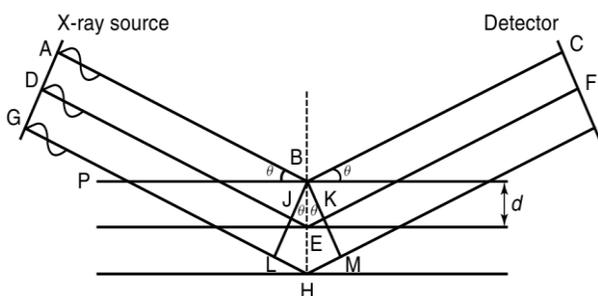


Fig.Nº24 Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos.

La ley de Bragg se define con la siguiente ecuación:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda$$

Siendo d , la distancia interplanar, n , un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X. Solo si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\operatorname{sen}\theta = n\lambda/2d$, la interferencia será constructiva. En los demás ángulos las interferencias son destructivas. Para encontrar los distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada esta en fase, se va girando lentamente el cristal. Registrando la radiación así obtenida sobre una placa o película fotográfica, se obtiene el patrón o diagrama de difracción, caracterizado por un conjunto de arcos o de círculos concéntricos oscuros, conocido como diagrama de Laue, o por una serie de picos denominado difractograma. La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarlas de una manera inequívoca y definitiva.

3.6.5 APLICACIÓN DE LOS RAYOS X EN LA CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR (25).

3.6.5.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL (25, 28, 47, 48, 52, 53,59).

La anchura de los picos de difracción depende de la perfección del cristal y de su tamaño. A medida que crece el tamaño medio de los cristales, disminuye la extensión angular del pico. Es posible cuantificar el tamaño medio de los cristales presentes en una muestra midiendo la anchura de un pico a la mitad de la altura del difractograma de polvo. (Ver Fig.Nº25). Las dimensiones de un cristal (en nm) se pueden calcular a partir de la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

en la que β es la anchura de un pico seleccionado, y se calcula mediante la fórmula: $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde B es la anchura experimental del pico, y b es una corrección debida al aparato K es un factor de forma de cristal, λ es la correspondiente longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado. El valor de b está relacionado con la anchura mínima de pico que da cada difractómetro y se obtiene empleando un monocristal, normalmente de alúmina, colocado en lugar de la muestra y registrando el difractograma.

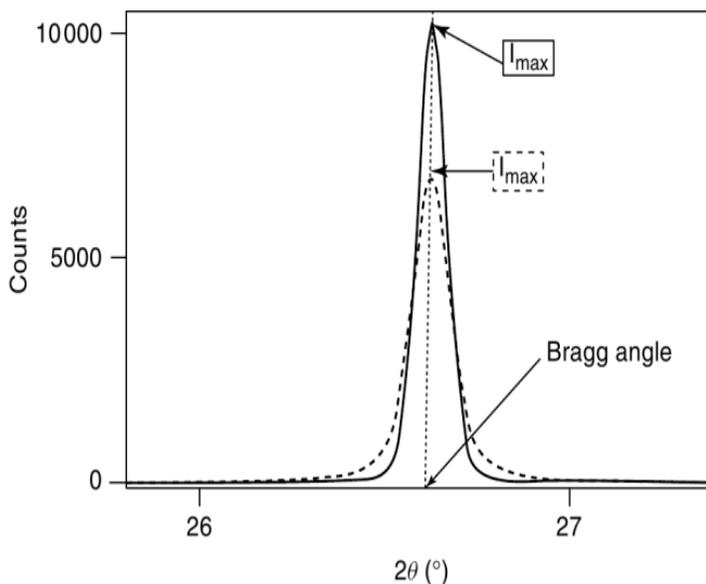


Fig. N° 25 Pico de difractograma para posterior cálculo de tamaño de partícula.

3.6.5.2 PARÁMETRO DE RED. (8, 25, 28).

Este se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \lambda_{K\alpha}}{\text{sen}\theta_{max}}$$

donde a_{fcc} es la dimensión de la red, h, k y l corresponden con los índices de Miller (110 para la estructura fcc), λ es el número de onda de la fuente de rayos X y θ_{max} el ángulo de Bragg.

3.7 METODOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CATALIZADOR. (3, 9, 19,20).

La caracterización electroquímica tiene como objeto establecer la reactividad de los catalizadores frente al CO y metanol, veneno catalítico y combustible presentes en las celdas de combustible de metanol directo, respectivamente. Las técnicas electroquímicas utilizadas se describen a continuación:

3.7.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (3, 9, 19, 20, 28, 37, 40, 57, 61,66).

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroquímicas para adquirir información cualitativa acerca de las reacciones electroquímicas. El poder de la voltamperometría cíclica radica en la habilidad de proveer rápidamente considerable información sobre la termodinámica de los procesos redox y la cinética de reacciones heterogéneas de transferencia de electrones, sobre reacciones químicas acopladas y procesos de adsorción.

La voltamperometría cíclica es frecuentemente el primer experimento en realizarse en un estudio electroanalítico. En particular ofrece una localización rápida de los potenciales redox de las especies electro activas, y evaluaciones convenientes de el efecto de el medio, sobre el proceso redox.

La voltamperometría cíclica consiste en un registro lineal del potencial de un electrodo estacionario trabajando, usando una forma de onda triangular de potencial como lo muestra la Fig. N°26. Dependiendo de la información requerida, uno o múltiples ciclos pueden realizarse. Durante el barrido de potencial, el potencioestado mide la corriente resultante del potencial aplicado.

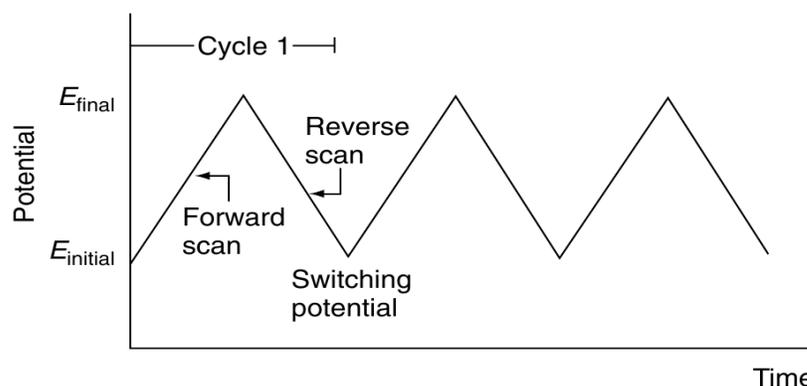


Fig.N°26 Onda triangular de potencial

El gráfico resultante de la corriente versus el potencial es el voltagrama cíclico. El voltagrama es complicado, es una función dependiente del tiempo y de un gran número de parámetros físicos y químicos.

Cuando el barrido se inicia hacia potenciales positivos, la variación del potencial con el tiempo ($0 < t < \lambda$) se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_i + vt$$

Y para el barrido de retorno hacia potenciales negativos ($t > \tau$), como:

$$E = E_i - 2v \lambda + vt$$

Siendo E_i el potencial inicial, v la velocidad de barrido de potencial ($v = dE/dt$), t el tiempo transcurrido, y λ el tiempo de inversión del potencial. En la Fig. N° 27 puede observarse la respuesta de un par redox reversible durante un barrido de potencial en un ciclo. Según la siguiente reacción:



Donde O es la especie que se oxida a R; perdiendo un número de electrones.

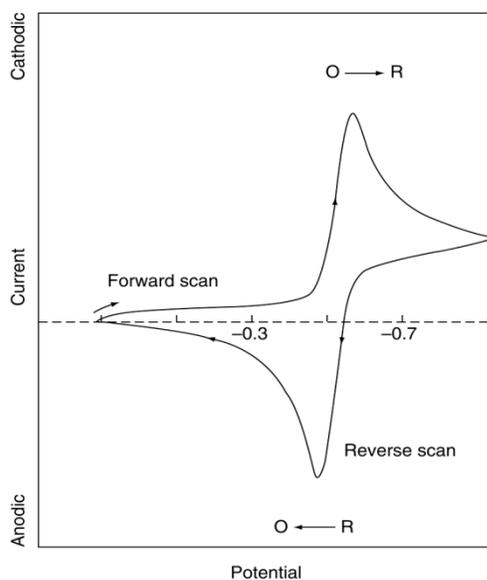


Fig. N°27 Voltagrama

Se asume que solo O es oxidado y esta presente inicialmente. De este modo, el scan del potencial negativo va a elegir la primera mitad del ciclo, comenzando

de valores donde la reducción no ocurre. Como el potencial aplicado se acerca al E^0 característico del proceso redox, la corriente catódica comienza a aumentar, hasta que el pico es alcanzado.

Después de recorrer la región de potencial donde el proceso de reducción tiene lugar, (a $90/n$ mV mas allá del pico), la dirección del barrido de potencial es revertido. Durante el scan de reversa, R moléculas (generadas en la mitad del ciclo por la reacción al derecho, y es acumulado cerca de la superficie, es oxidado otra vez a O, resultando en un pico anódico.

El pico de corriente para un par reversible esta dado por la siguiente ecuación de Randles-Sevcik :

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Donde n es el numero de electrones, A es el área del electrodo, C es la concentración, D es el coeficiente de difusión, y v es la velocidad del barrido de potencial. Por lo tanto la corriente es directamente proporcional a la concentración y sufre un incremento con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Tal dependencia sobre la velocidad de barrido es indica que la reacción del electrodo es controlada por un transporte de masa.

Por medio del envenenamiento con CO, del catalizador, puede calcularse el área electroactiva.

3.7.2 ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO. (3, 7, 9, 19,58).

El electrodo de disco rotatorio o RDE por sus siglas en ingles (Rotating Disk Electrode), es verticalmente montado por el mango, y es controlado con un motor de velocidad variable y rota con una velocidad angular constante ω , perpendicular al plano de la superficie del disco del electrodo. Fig. N° 28. La parte activa del disco rotatorio es un disco metálico que esta prensado o soldado en una envoltura aislante.

Como resultado del movimiento, el fluido en una capa adyacente desarrolla una velocidad radial que se mueve hacia una distancia del centro del disco. De este modo el RDE, bombea solución nueva al seno de la solución.

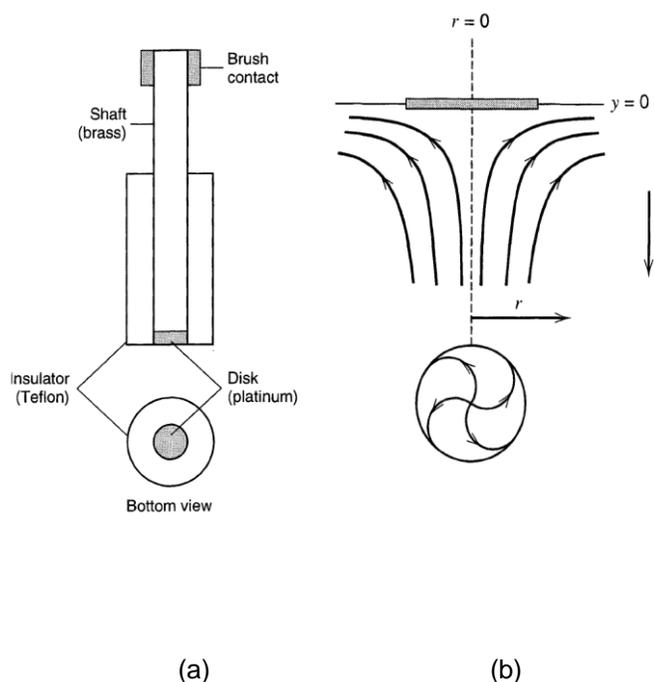


Fig. N° 28 a) Componentes del RDE, b) Vectores del flujo resultante en el RDE

Al girar el electrodo el líquido que esta en contacto con el centro del disco, se arroja hacia sus extremos y de abajo hacia el centro del electrodo llegan nuevos

flujos de la solución. En estas condiciones conforme a la teoría de la hidrodinámica, durante un régimen laminar de agitación, cerca del electrodo de disco rotatorio se forma una capa de frontera, de grosor constante, en la cual se efectúa una variación monótona de la velocidad del movimiento del líquido con respecto a la superficie del electrodo. Cuanto más cerca se halle de la superficie del electrodo, tanto menor es la velocidad del flujo del líquido con respecto al disco y tanto mayor es el papel que juega la difusión en el suministro de sustancias reaccionantes y en la desviación en los productos de la reacción. Bajo condiciones de flujo laminar (usualmente arriba de 4000 rpm), el espesor de la capa difusa decrece con el incremento de la velocidad angular del electrodo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\delta = 1.61D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$$

Donde ν es la viscosidad cinemática. Velocidades de rotación entre 100-4000 rpm, corresponden a valores entre el rango de 5-50 μ m. La ecuación anterior sugiere que el grosor de la capa de difusión es independiente del diámetro del disco, y uniforme a través de la superficie. La corriente límite (para un sistema reversible) es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular, y definida por la ecuación de Levich:

$$i_l = 0.62nFAD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C$$

A un incremento de ω de 400 a 1600 rpm, resulta en un incremento doble de la señal. Una desviación del gráfico lineal de i vs $\omega^{1/2}$, sugiere algunas limitaciones cinéticas.

La ecuación que relaciona el inverso de la densidad de corriente con la función inversa de la raíz cuadrada de la velocidad angular es la llamada Koutecky-Levich

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}$$

Donde j es la densidad de corriente, j_k es la densidad de corriente cinética y j_d es la densidad de corriente límite de difusión. Mediante el electrodo de disco rotatorio se pueden determinar el número n de electrones que participan en una reacción electródica, lo que es realmente importante cuando se quiere establecer el mecanismo de reacciones electródicas cuando se trata sustancias orgánicas.

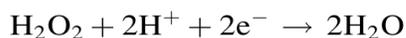
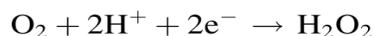
3.8 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (2,3,7,9,19,38,44,47,48,53,55,58,64).

Es importante conocer la reacción del electrodo de oxígeno en las celdas de combustible, que emplean en el cátodo a éste; donde la electroreducción de oxígeno es complementaria de la reacción de disolución del metal.

El electrodo de oxígeno funciona tanto en medio ácido como alcalino, aunque la velocidad de reacción depende en alto grado del pH de la solución. En medio alcalino el oxígeno molecular se reduce a agua ganando cuatro electrones, mediante la siguiente ecuación:



En medio ácido puede reducirse hasta agua, mediante dos trayectorias; por la descrita en la ecuación anterior, y otra donde se forma peróxido como producto intermedio de la reacción, ganando dos electrones:



ó



Para aprovechar al máximo la capacidad oxidante del oxígeno, cuando se utiliza en el cátodo de una celda de combustible, es necesario que la reducción ocurra vía 4 electrones.

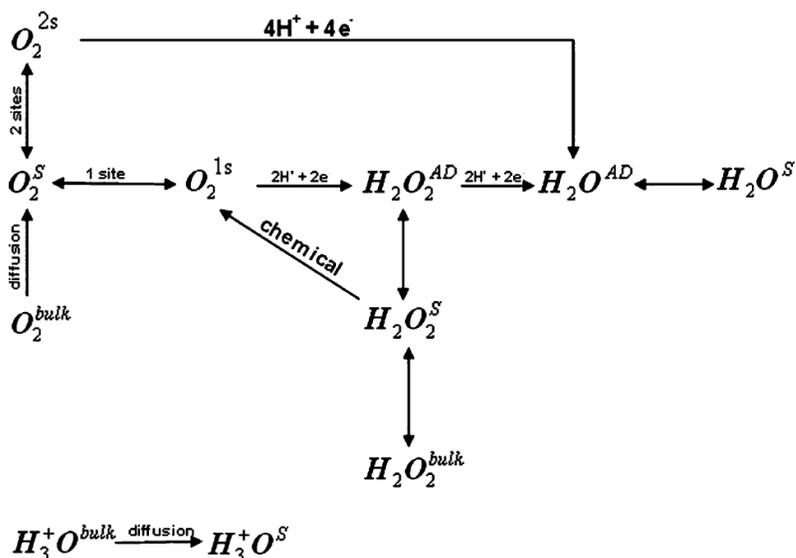


Fig. N° 29 Mecanismo de electroreducción de oxígeno en medio ácido

Sin embargo, en la mayoría de los materiales electródicos, la reducción ocurre vía 2 electrones (oro, mercurio, muchos óxidos metálicos, grafito, etc.). Esto se atribuye, en parte, a la alta energía de disociación del enlace O-O (118 kcal mol⁻¹) en la molécula de O₂. La reducción del dioxígeno para dar agua ocurre con ruptura de la unión O-O y puede involucrar la interacción de ambos átomos de oxígeno simultáneamente con dos sitios activos de la superficie del electrodo. De este modo disminuye la energía del enlace O-O y se favorece su ruptura ya que los electrones aceptados por el oxígeno ocupan orbitales antienlazantes π^* . Ver Fig. N° 30

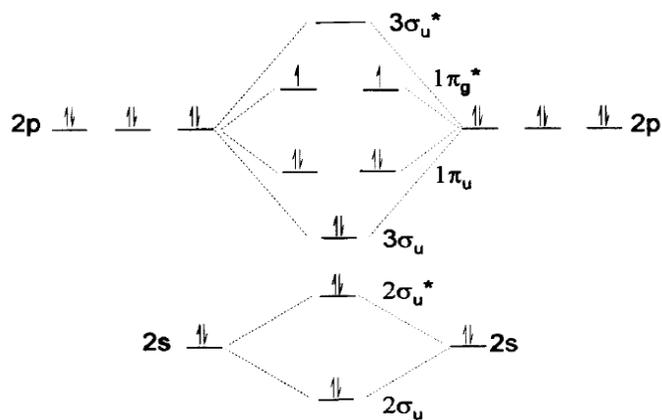


Fig. N° 30 Estructura electrónica de la molécula de oxígeno.

3.8.1 INTERACCIÓN OXÍGENO/ ELECTROCATALIZADOR. (2, 5, 7, 20, 38, 46, 52, 57).

Una característica importante de la reacción de electroreducción del oxígeno es la fuerte interacción de la molécula con la superficie del electrocatalizador, hecho comprobado por los estudios de adsorción de oxígeno en fase gaseosa sobre diferentes sustratos.

La interacción del oxígeno con el electrocatalizador se ha interpretado con tres modelos principales (Ver Fig. N° 31). El modelo de Griffiths se basa, por una parte, en la interacción de los orbitales d, de la molécula de oxígeno con los niveles vacíos de dz del metal de transición, y por otra, en la interacción de los niveles dxz y dyz del metal de transición parcialmente llenos con el orbital antienlazante d* de la molécula de oxígeno. Estas interacciones contribuyen a incrementar la longitud del enlace O-O y, por lo tanto, a disminuir la energía de enlace.

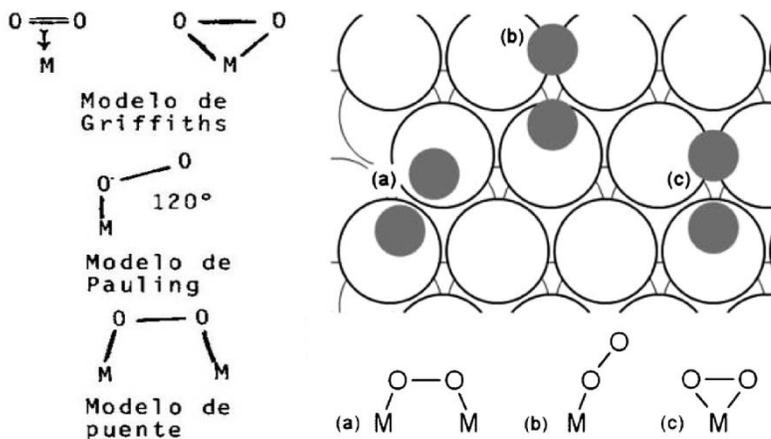


Fig.N° 31 Modelos de adsorción del oxígeno sobre el electrocatalizador

El modelo de Pauling implica una interacción de los orbitales sp de la molécula de oxígeno con los niveles dz^2 del metal de transición; con esto se impone un carácter di polar a la especie adsorbida y en su condición energética influyen en grado notable los ligandos que se encuentran en la solución, los que, en ciertas condiciones pueden favorecer la acumulación de oxígeno en la superficie del electrocatalizador.

En el modelo de puente de oxígeno se logra directamente una apertura de la doble ligadura de la molécula de oxígeno. La formación de la estructura puente depende del espaciado entre los átomo del metal en la red superficial. En este caso la interacción se produce entre los orbitales sp de cada átomo de oxígeno con los orbitales dxz y d_{yz} , parcialmente ocupados del metal de transición.

CAPITULO IV
DISEÑO METODOLÓGICO

4 DISEÑO METODOLÓGICO

La parte experimental se desarrolló con los procedimientos del grupo de investigación de Ciencias de Superficie y Electrocatalisis del Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología de la Universidad de La Laguna, Tenerife, España, y se realizó en los laboratorios de investigación del Instituto antes mencionado; esto, gracias al convenio y proyectos de investigación que existen entre las Universidades de El Salvador y La Laguna.

4.1. TIPO DE ESTUDIO: Experimental

4.1.1 INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA:

- Biblioteca del departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de La Laguna. Tenerife. España.
- **Revistas científicas en línea:**
 - Electrochemistry communications
 - Electrochimica Acta
 - Langmuir
 - Applied Catalysts
 - Power Sources
 - Applied Surface Science
 - Electroanalytical Chemistry
 - Electrochemistry Society.

-Otras bibliotecas

- Biblioteca de La Universidad Centroamérica “José Simeón Cañas”.
- Biblioteca de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- Biblioteca de La Universidad Salvadoreña “Alberto Masferrer”

4.1.2 INVESTIGACIÓN DE CAMPO

La investigación de campo se llevó a cabo utilizando un diseño experimental de investigación donde se utilizaron técnicas de síntesis, caracterización y análisis, desarrolladas en el Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología de la Universidad de La Laguna. (56)

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES SOPORTADOS EN CARBÓN VULCAN Y XEROGELES DE CARBONO, POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN CON BOROHIDRURO.

La síntesis de catalizadores para celdas de combustible, consiste en la impregnación del material metálico (sales de Pd,Fe,Ir) sobre un soporte carbonoso (Vulcan XC-72, Xerogel) por el método de reducción con borohidruro (Ver anexo 3).

- **Reactivos**

- Sal de PdCl₂, al 99% de pureza (SIGMA-ALDRICH).
- Sal de IrCl₃.3H₂O en HCL al 20% (Iridio 1g/L).
- Sal de FeCl₂.4H₂O, al 99% de pureza (SIGMA-ALDRICH).
- Carbón Vulcan XC-72.
- Xerogeles de carbono sin tratamiento con HNO₃. (proporcionados por el Instituto de Carboquímica de Zaragoza).
- Borohidruro de sodio al 99% de pureza (SIGMA-ALDRICH).
- Acido sulfúrico del 95%-97% de pureza (SIGMA-ALDRICH).
- Peróxido de hidrógeno.
- Sal de Permanganato de potasio. (SIGMA-ALDRICH).
- Agua Milli Q plus-Millipore.

- MATERIAL Y EQUIPO

- Balanza analítica Acculab, Sartorius Group.
- pHmetro (Seven Easy Mettler Toledo).
- Ultrasonido (Transsonic TP-690. Elma).
- Vasos de precipitado de 250, 100 y 15 mL.
- Probeta graduada de 25 mL y 100 mL.
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Pipetas Pasteur.

PROCEDIMIENTO ⁽⁵⁶⁾.

Se sintetizaron catalizadores con una carga metálica del 20% en peso, sobre el material carbonoso. Se realizaron tres síntesis: de 50 mg del catalizador de Pd, Fe, Ir (2:1:1), 200 mg del catalizador Pd-Fe (3:1) soportado sobre carbón Vulcan XC-72 y 200 mg de catalizador de Pd-Fe (3:1) soportado sobre xerogeles de carbono.

Procedimiento para la síntesis del catalizador de Pd-Fe-Ir (2:1:1):

1. Pesar 50 mg de carbón Vulcan XC-72 (equivalente al 80% del peso del catalizador).
2. Adicionar el carbón Vulcan XC-72, agregando 50.0 mL de agua MiliQ, para lograr una concentración 1mg/mL.
3. Colocar la muestra en ultrasonido durante 40 minutos, a una temperatura aproximada de 20°C.
4. Agitar la solución durante 12 horas. (agitación magnética).
5. Agregar una solución metálica, equivalente al 20% en peso del catalizador sobre carbón, a la solución anterior. (ver anexo 1 de cálculos)
6. Dejar la solución obtenida en ultrasonido durante 20 minutos a 20°C.
7. Ajustar el pH a la solución anterior, hasta un valor de 5, con una solución saturada de NaOH, en un pHmetro.

8. Colocar la solución anterior durante 20 minutos a 20°C en ultrasonido.
9. Agitar la solución durante 12 horas. (agitación magnética).
10. Agregar a la solución anterior una solución del agente reductor (solución 1mg de NaBH_4 /1mL de agua), este paso debe realizarse agregando 1mL del reductor cada 5 minutos a 20°C en baño ultrasónico.

Tomar en cuenta: que por cada 100 mg de catalizador se emplean 30.0 mL de solución de NaBH_4 .

11. Dejar la solución anterior en ultrasonido durante 30 minutos a 20°C.
12. Agitar la solución durante 12 horas. (Agitación magnética).
13. Filtrar la solución en kitazato a presión reducida.
14. Lavar el sistema de filtrado con abundante agua, para eliminar cualquier residuo del agente reductor.
15. Secar en horno durante 2 horas a 50°C.
16. Pesar.

Nota: Toda la limpieza del material de vidrio a utilizar debe realizarse según este procedimiento:

1. Colocar el material de vidrio en una solución saturada de permanganato de potasio durante 24 horas.
2. Lavar el material con una solución compuesta de agua, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico concentrado a la siguiente proporción (8:2:1)
3. Lavar con agua las veces necesarias para eliminar cualquier residuo de la solución anterior.

Solamente la celda y sus accesorios después del paso 3; deben colocarse en un vaso de precipitado con agua y llevar a ebullición, este paso se realiza tres veces.

La síntesis del resto de catalizadores se realiza siguiendo el mismo procedimiento.

4.2.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE PALADIO-HIERRO SOPORTADOS EN CARBÓN VULCAN XC-72 Y XEROGELES DE CARBONO.

El tratamiento térmico consiste en la aplicación de calor a los catalizadores sintetizados, dentro de un horno tubular con atmósfera controlada de nitrógeno e hidrógeno a una proporción de (10:1) respectivamente, durante 2 horas. Las temperaturas de estudio fueron 300 ,500 y 700 °C. Las rampas de temperatura que se utilizaron fueron de 10 °C/ minuto.

- **Reactivos**
 - Gas nitrógeno. Pureza 99.9%
 - Gas hidrógeno. Pureza 99.9 %
- **Material y equipo**
 - Horno tubular (Ver anexo 2)
 - Crisol de cerámica.
 - Pinza.
 - Desecador de vidrio.

Procedimiento ⁽⁵⁶⁾.

1. Colocar el catalizador en el crisol de cerámica.
2. Abrir el horno e introducir el crisol dentro del tubo, hasta la zona media.
3. Cerrar el horno y sellar los extremos del tubo (verificar que la salida de gas no este obstruida).
4. Encender el sistema digital del horno y purgar durante 15 minutos con nitrógeno.
5. Programar la temperatura de trabajo, el tiempo y las rampas de temperatura que se utilizarán.
6. Sincronizar la proporción de flujo de los gases.
7. Encender el horno.

8. Después de 2 horas, apagar el horno.
9. Esperar el descenso de la temperatura hasta 100°C.
10. Cerrar el suministro de hidrógeno y purgar el horno durante 15 minutos con nitrógeno.
11. Retirar la muestra.
12. Colocar en desecador

4.2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR

La caracterización superficial del catalizador consistió en la utilización de técnicas de análisis que permitan verificar la proporción de metal reducido sobre el catalizador, con respecto al soporte carbonoso. Además, determinar la proporción atómica de los metales que componen la aleación y el tamaño de partícula obtenido, así como su distribución. El análisis se realizó utilizando las técnicas de Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Difracción de Rayos X (DRX). Estos se llevaron a cabo utilizando los equipos del SEGAI (Servicio Generales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna).

A. ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

MATERIAL Y EQUIPO

- Viales
- Porta muestra metálico para SEM
- Micropipeta de 100.0µL
- Ultrasonido (Transsonic TP-690. Elma).
- Balanza analítica Acculab Sartorius Group.
- Horno
- Detector EDX acoplado a microscopio electrónico de barrido Jeol Jem modelo 1010 con un detector de silicio, con ventana de Be. 20 KeV. (Ver anexo 2).

PROCEDIMIENTO ⁽⁵⁶⁾.

- Pesar 2 mg de catalizador en un vial.
- Adicionar 500.0 μL de agua MilliQ.
- Colocar en ultrasonido durante 30 minutos.
- Tomar 40.0 μL de la disolución anterior y colocarla en un portamuestra.
- Colocar el portamuestra en un horno a una temperatura entre 60-80°C.
- Realizar la medición en el equipo.

B. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**- MATERIAL Y EQUIPO**

- Viales
- Balanza analítica Acculab. Sartorius Group.
- Difractómetro universal Carls Zeis-Jena URD-6 operando con una radiación Cu ($\lambda=0.15406$ nm) generada a 45 kV y 40mA. (Ver anexo 2)

PROCEDIMIENTO ⁽⁵⁶⁾.

- Pesar 2 mg de catalizador
- Colocar en el difractómetro y medir.

4.2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Se evaluó el comportamiento electroquímico del catalizador frente a una serie de variables. Esta caracterización se llevó a cabo utilizando metanol y etanol en concentraciones de 0.5 M, 1M, 2M y 3M. Para cada concentración de alcohol se trabajó a las velocidades de rotación de 900, 1600 y 2500 rpm.

Todos los procedimientos se llevaron a cabo utilizando una celda experimental de tres electrodos, realizando medidas potenciométricas con un Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) como cátodo, acoplado al sistema (el software que se

utiliza con los potenciostatos-galvanostatos es el General Purpose Electrochemical System).

- **REACTIVOS**

- Agua Milli Q plus-Millipore.
- Solución de ácido sulfúrico 0.5 M
- Metanol al 99.9 % de pureza
- Etanol al 99.9% de pureza
- Peróxido de hidrógeno
- Sal de permanganato de potasio (SIGMA-ALDRICH).

- **MATERIAL Y EQUIPO**

- Celda experimental electroquímica de vidrio
- Vasos de precipitado de 100 mL
- Balón volumétrico de 1000.0 mL
- Batería 9V (para preparación de electrodo de hidrógeno)
- Potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT30
- AUTOLAB RDE motor controller (MCUR) rotating mechanical unit (RDE-2) disco rotatorio de alta velocidad RDE, para sistemas de altas velocidades de rotación con bajo ruido de las misma autolab, con contacto de Hg.
- Tapones de hule con rosca y sello aislante.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Para realizar las medidas electroquímicas, el catalizador debe dispersarse en agua formando una tinta catalítica, la cual se deposita sobre el electrodo de trabajo.

PROCEDIMIENTO ⁽⁵⁶⁾.

1. Pesar 2 mg de catalizador en un vial
2. Adicionar al vial 15 μL de Nafion®
3. Agregar 500.0 μL de agua MilliQ
4. Colocar en ultrasonido 40 minutos.
5. Tomar con una micropipeta 20.0 μL de esta solución y depositarla sobre el electrodo de trabajo. (Ver anexo 2).
6. Colocar sobre el electrodo una campana de vidrio con atmósfera de argón, y dejar secar. (Ver anexo 2).
7. Ensamblar el electrodo en el disco rotatorio.
8. Acoplar el RDE con la celda de trabajo.
9. Realizar las mediciones.

A. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría cíclica consiste en la medición de corriente que circula en un electrodo, cuando se realiza un barrido lineal del potencial. Medido en un potencióstato, a un tiempo determinado, en varios ciclos.

ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Consiste en un análisis por voltamperometría cíclica a una alta velocidad de barrido, con el fin de oxidar o reducir cualquier impureza del catalizador o electrolito. Antes de realizar la activación, se procede a desplazar el oxígeno de la celda y del electrolito, burbujeando nitrógeno sobre éste durante 15 minutos.

LIMPIEZA DEL CATALIZADOR

Seguido de la activación, se realiza un blanco con el paladio puro, que consiste en una voltamperometría cíclica con menos ciclos de barrido, a una velocidad menor que la activación.

DETERMINACIÓN DEL ÁREA ELECTROACTIVA DEL CATALIZADOR, POR MEDIO DE LOS ADSORBATOS DE CO.

Para que todos los datos electroquímicos estén en función de la densidad de corriente, es necesario determinar el área electroactiva del catalizador. Esto se realiza burbujeando CO al electrolito de fondo, durante un tiempo de 10 minutos, luego se burbujea nitrógeno para eliminar el CO de la solución y posteriormente a un potencial y velocidad de barrido definidos, se realiza la voltamperometría.

B. REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

La evaluación de la reacción de reducción de oxígeno sobre el catalizador, consiste en la obtención de las curvas de polarización a una velocidad de 2mV/s. El método de análisis a utilizar es el linear sweep (barrido lineal), programado a un ciclo. El electrolito debe saturarse con oxígeno, burbujeando durante 15 minutos. El RDE debe encenderse y comenzar con la primera velocidad de rotación según el siguiente procedimiento:

1. Encender el rotatorio
2. Programar la velocidad de rotación deseada en el software.
3. Empezar el barrido
4. Guardar lectura

Los pasos 2, 3 y 4 se realizan por cada velocidad de rotación empleada. Las velocidades que se utilizaron fueron las de 900,1600 y 2500 rpm. Todas estas lecturas se realizaron con atmósfera controlada de oxígeno.

REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO CON ADICIONES DE METANOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

Para cada concentración de metanol, se deben obtener curvas de polarización con cada una de las velocidades de rotación programadas. Las concentraciones de metanol en estudio fueron de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

El volumen de solución de metanol con el electrolito, que se coloca dentro de la celda, debe ser el suficiente para garantizar que la superficie del electrodo de trabajo este en contacto con la superficie de la solución. A esta solución se le burbujea oxígeno durante 15 minutos.

Procedimiento:

1. Preparar la solución de metanol de concentración de 0.5M. (Ver anexo 1, preparación de soluciones)
2. Ensamblar la celda con el electrodo de trabajo, de referencia y el contra-electrodo.
3. Colocar la solución de metanol dentro de la celda de trabajo.
4. Burbujear oxígeno a la solución anterior durante 15 minutos. El potencióstato deberá estar apagado.
5. Programar las velocidades de rotación a 900, 1600 y 2500 rpm. Para obtener las diferentes curvas de polarización.
6. Encender el potencióstato.
7. Realizar el barrido de potencial. (Con atmósfera de oxígeno sobre la celda).
8. Registrar las mediciones y guardar.

Nota: Para las soluciones de concentraciones 1M, 2M y 3M, se realizó el mismo procedimiento anterior.

REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO CON ADICIONES DE ETANOL A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

Para analizar el comportamiento del catalizador en la reacción de reducción de oxígeno en presencia de etanol, se debe realizar de la misma forma que con las adiciones de metanol, realizando los respectivos cambios.

CAPITULO V
RESULTADOS

5 RESULTADOS

5.1. SINTESIS

Los catalizadores bimetalicos de PdFe (3:1) sintetizados soportados sobre carbón Vulcan XC-72 y xerogel de carbono, fueron los siguientes: (Ver anexo N°3).

PdFe/XC-72 vulcan (3:1) STT

PdFe/XC-72 Vulcan (3:1) a 300°C

PdFe/XC-72 Vulcan (3:1) a 500°C

PdFe/XC-72 Vulcan (3:1) a 700°C

PdFe/Xerogel de carbono-(3:1) STT

PdFe/Xerogel de carbono-(3:1) a 300°C

PdFe/Xerogel de carbono-(3:1) a 500°C

PdFe/Xerogel de carbono-(3:1) a 700°C

El catalizador trimetalico sintetizado fue el siguiente:

Pd-Fe-Ir/Vulcan XC-72 (2:1:1)- STT

Nota: todos los catalizadores se sintetizaron mediante el método de reducción con borohidruro, utilizando los procedimientos planteados en el diseño metodológico.

Para determinar las cantidades de las sales metálicas que se deben pesar; para la síntesis de los catalizadores; se realizaron los siguientes cálculos:

Para realizar la síntesis de 200 mg de catalizador de Pd-Fe/Vulcan XC-72, (3:1), al 20% de carga metálica, se tiene:

- a) Determinar el porcentaje en peso de metales en la solución.

$$\frac{200 \text{ mg}}{80\%} \times 20\% = \mathbf{50 \text{ mg de mezcla metalica}}$$

- b) Utilizar la ecuación del número de moles $n = m/M$; igualar las masas para determinar el número de moles equivalentes.

$$0.05 \text{ g} = 3nM_{\text{Pd}} + nM_{\text{Fe}}$$

Sustituyendo las masas moleculares y despejando n, se obtiene:

$$n = 1.3329 \times 10^{-5}$$

- c) Determinar el peso de cada metal en el catalizador.

- Paladio. Utilizando PdCl_2 al 99%.

$$1.3329 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{106.42 \text{ g Pd}}{1 \text{ mol de Pd}} \times \frac{177.36 \text{ g PdCl}_2}{106.42 \text{ g Pd}} \times \frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ g PdCl}_2} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times 3$$

$$= \mathbf{71.62 \text{ mg de Cloruro de paladio}}$$

- Hierro. Utilizando $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 99%.

$$1.3329 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{55.84 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} \times \frac{198.75 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{55.84 \text{ g Fe}} \times \frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$$

$$\times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{26.758 \text{ mg de Dicloruro de Hierro}}$$

5.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

La Caracterización fisicoquímica de los catalizadores se realizó aplicando técnicas de análisis de superficie (EDX, XRD) .

La caracterización fisicoquímica que se presenta a continuación, es la que se realizó al catalizador Pd- Fe/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico.

5.3.1 ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

Se determinó la composición y contenido de metal del catalizador; mediante la técnica de **Energía dispersiva de rayos X (EDX)**. Para esto se utilizó un microscopio electrónico de barrido, acoplado con un detector EDX. Obteniéndose los siguientes resultados (Ver tabla N°3).

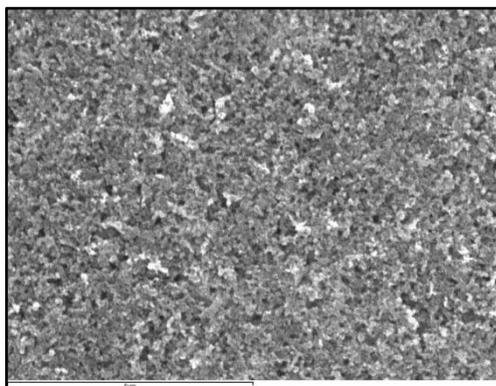


Fig.N°32. Imagen SEM a 1000x de aumento.

En la figura N°32, puede observarse la imagen tomada a la superficie del catalizador, por medio del SEM. Es clara la distribución homogénea del metal sobre el soporte carbonoso.

5.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El difractómetro utilizado fue el universal Carls Zeis-Jena URD-6 operando con una radiación Cu ($\lambda=0.15406$ nm) generada a 45 kV y 40mA. Obteniéndose datos de intensidades y ángulos de difracción del cristal y con ello se construyó el difractograma del catalizador, el cual se utilizó para determinar el tamaño de cristalita, y la formación de aleación. Obteniendo los siguientes resultados:

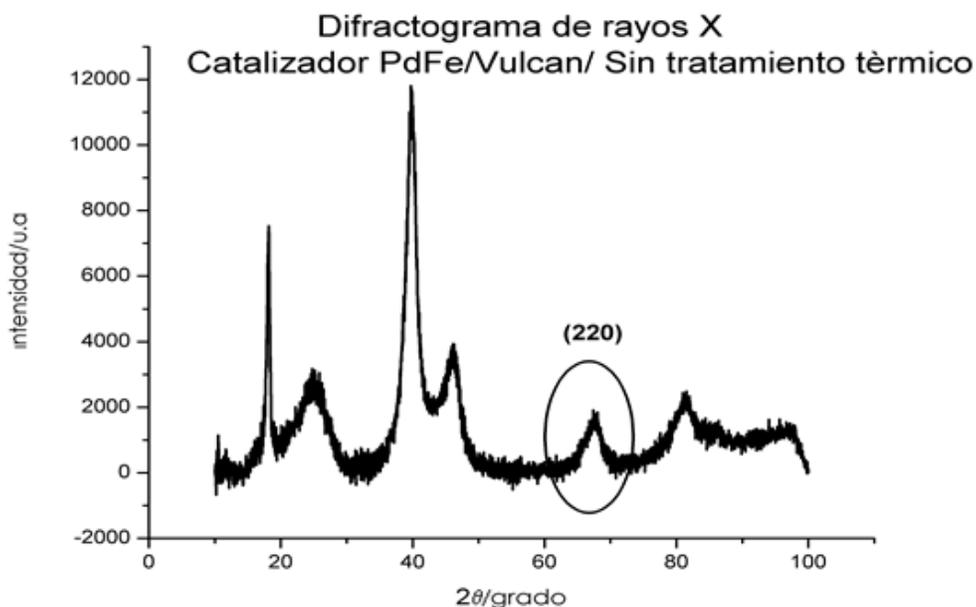


Fig.Nº33 Difractograma de catalizador PdFe/Vulcan XC-72, sin tratamiento térmico.

El pico señalado representa la cara cristalina (220), el cual es utilizado para determinar el tamaño de partícula y parámetro de red.

5.3.3 TAMAÑO DE CRISTALITA O DE PARTÍCULA.

Para determinar el tamaño de partícula se realizó lo siguiente:

Del difractograma de Rayos X obtenido del catalizador, se eligió el pico característico que representa la cara cristalina del paladio siendo este el pico el

220. Posteriormente se midió el ancho de la señal a la mitad de la altura del pico característico, como se muestra en la figura N° 33 y34, y este valor de la distancia (B) se introduce en la ecuación de Scherrer, calculándose el tamaño de partícula. Dónde $\beta^2 = B^2 - b^2$.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde β es la anchura del pico seleccionado, B es la anchura experimental del pico, y b es una corrección debida al aparato K es un factor de forma de cristal, λ es la correspondiente longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado.

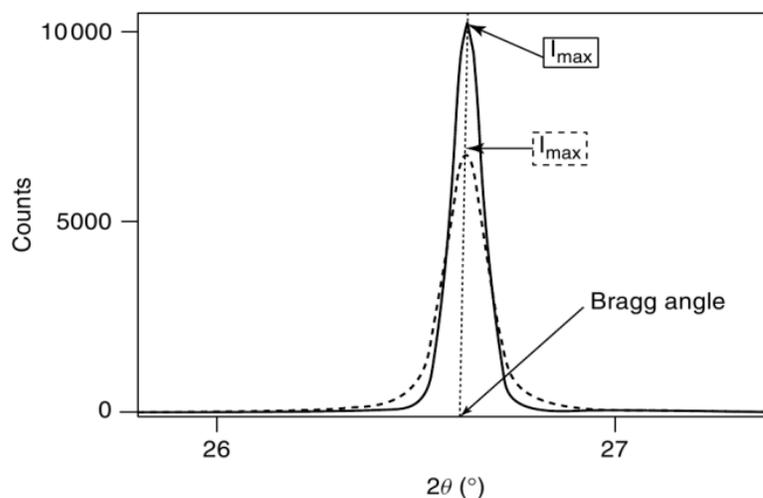


Fig. N°34 Pico de difractograma; para posterior cálculo de tamaño de partícula.

Tabla N°3. Relación atómica y tamaño de partícula del catalizador Pd-Fe/Vulcan, sin tratamiento térmico.

Catalizador/sopORTE	Relación atómica (EDX)	diámetro/nm	Parámetro de red /Å
Pd Fe/Vulcan/Sin tratamiento térmico	3:1	3.8804	3.9343

5.3.4 PARÁMETRO DE RED

Del pico característico 220 se obtuvo el valor del ángulo máximo (θ máx.) el cual representa el valor de θ donde está ubicado el punto más alto. El valor obtenido se introduce en la siguiente ecuación, calculándose el parámetro de red (a_{fcc}) expresado en Amstrong.

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \lambda_{K\alpha\alpha}}{\text{sen}\theta_{max}}$$

Donde a_{fcc} es la dimensión de la red, h, k y l corresponden con los índices de Miller (110 para la estructura fcc), λ es el número de onda de la fuente de rayos X y θ_{max} el ángulo de Bragg.

Tabla N°4. Parámetro de red del catalizador Pd-Fe/Vulcan sin tratamiento térmico.

Catalizador/soporte	Parámetro de red /Å
Pd Fe/Vulcan/Sin tratamiento térmico	3.9343

5.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Se Caracterizó electroquímicamente los catalizadores obtenidos por medio de voltamperometría cíclica.

La caracterización electroquímica que se presenta a continuación es la que se le realizó al catalizador Pd- Fe/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico y se realizó utilizando una celda experimental de tres electrodos, con un Potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 y acoplado un AUTOLAB RDE motor controller, disco rotatorio de alta velocidad.



Fig.Nº.35 Celda experimental de tres electrodos.

5.4.1 Activación

Consistió en hacer un barrido de potencial para que el catalizador reciba sus primeros impulsos eléctricos; además de limpiar la solución electrolítica de cualquier contaminante presente que pueda interferir en el análisis

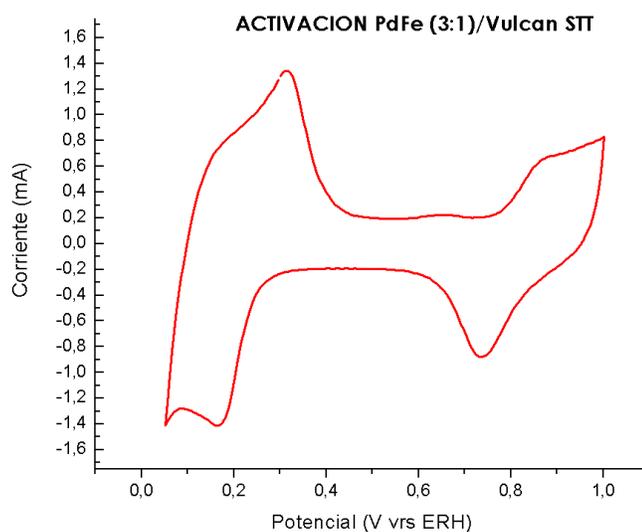


Fig. N° 36. Voltagrama de activación del catalizador de Pd-Fe soportado sobre carbón Vulcan XC-72. Electrolyte ácido sulfúrico 0.5 M.

5.4.2 Blanco

Se realizó un barrido del catalizador de Pd/Vulcan XC-72; esto nos sirvió de referencia para comparar los voltagramas obtenidos posteriormente. Además de ser un indicador de que la celda de trabajo funciona correctamente.

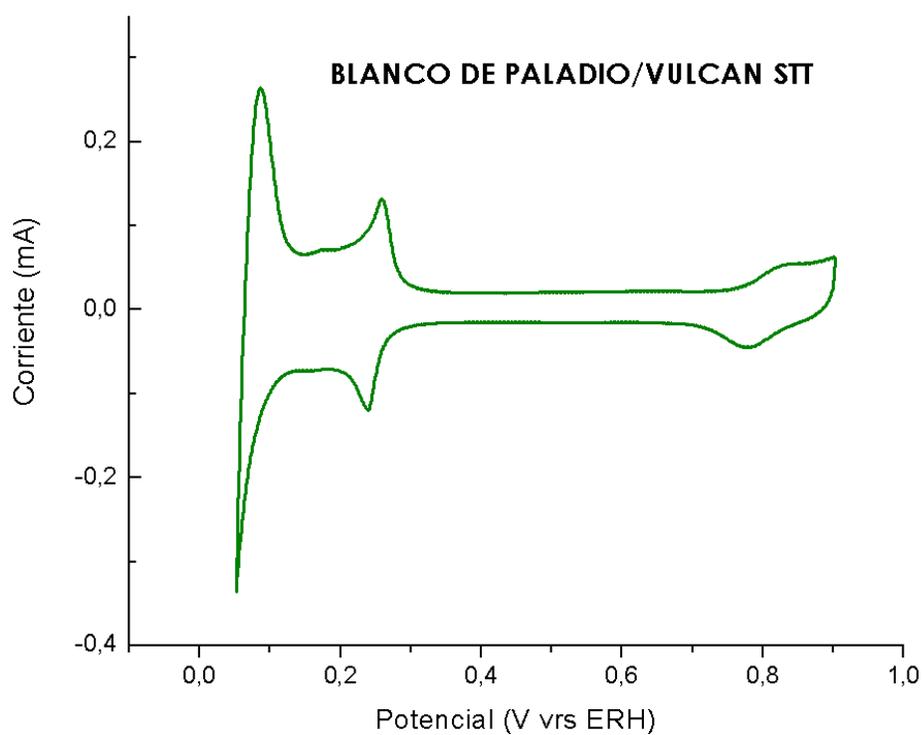


Fig. N° 37 Voltagrama del barrido de Paladio soportado sobre carbón Vulcan XC- 72.

5.4.3 Barrido de monóxido de carbono (CO).

Se realizó con el objetivo de calcular el área electro activa del catalizador; además de que proporciona información preliminar sobre su comportamiento ante el CO. El gráfico color azul muestra el primer barrido de potencial, en el cual todo el CO que se adsorbió en la superficie del catalizador, es oxidado.

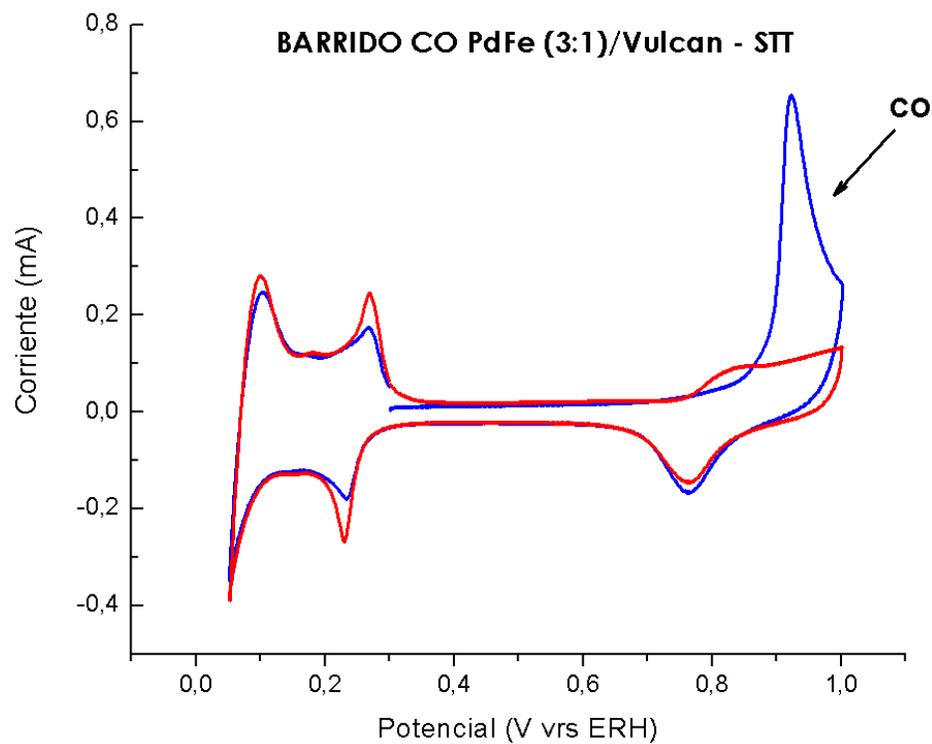


Fig. N°38 Voltagrama del barrido de monóxido de carbono (CO).del catalizador Pd-Fe (3:1)/Vulcan XC-72 STT.

5.5 Se caracterizó electroquímicamente los catalizadores obtenidos mediante la obtención de curvas de polarización de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), en presencia y ausencia de metanol y etanol, utilizando el electrodo de disco rotatorio

5.5.1 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

En ausencia de Metanol y Etanol

Esta prueba se realizó bajo los procedimientos descritos en el diseño metodológico. Con esta prueba se obtuvieron las curva potenciométricas a las velocidades de trabajo de 900, 1600 y 2500 rpm. Mediante el flujo convectivo que realiza el disco rotatorio sobre el electrolito; todo el oxígeno disuelto en la solución se reduce mediante un barrido lineal a baja velocidad, obteniéndose valores de corriente de reducción, para las diferentes revoluciones de rotación utilizadas. El barrido se realizó a una velocidad de barrido de 2 mV/s, de 1V hasta 0.3 V.

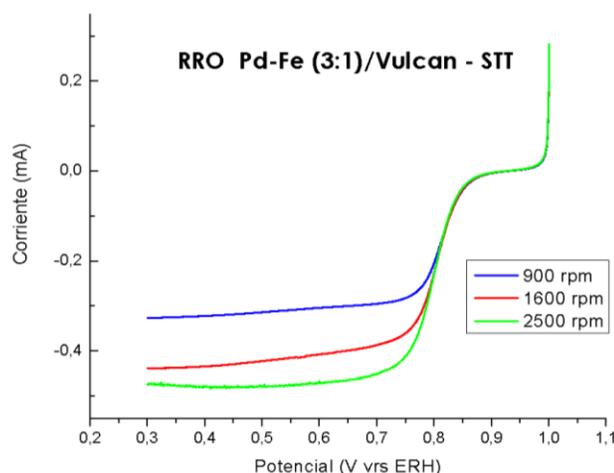


Fig. N°39 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC-72 STT en ausencia de alcohol.

5.5.2 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN PRESENCIA DE METANOL A DIFERENTE CONCENTRACIONES.

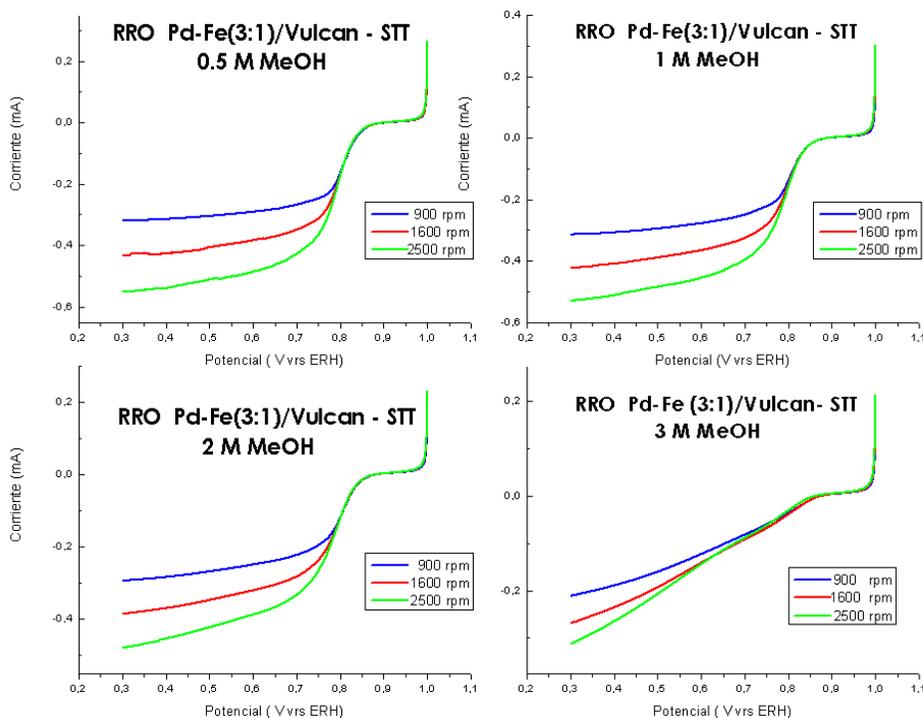


Fig. N°40 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC-72, en presencia de metanol a las concentraciones de 0,5 M, 1M, 2 M y 3M.

Las curvas potenciométricas mostradas reflejan el efecto del metanol, en la RRO; lo que ocasiona el metanol es un levantamiento de la gráfica, disminuyendo la prolongación de la meseta, haciéndola más lineal; esto ocasiona una disminución en la generación de corriente.

5.5.3 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN PRESENCIA DE ETANOL A DIFERENTE CONCENTRACIONES.

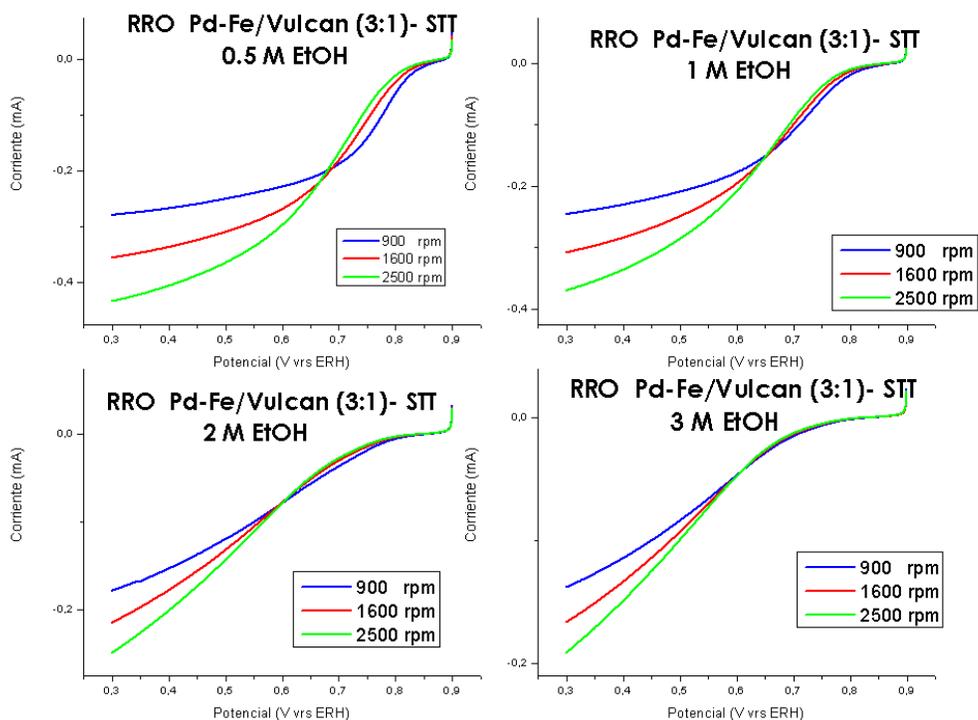


Fig. N°41 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC-72, en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5 M, 1M, 2 M y 3M.

Las curvas potenciométricas mostradas reflejan el efecto del etanol, en la RRO; lo que ocasiona el etanol es un levantamiento de la gráfica, disminuyendo la prolongación de la meseta, haciéndola más lineal; esto ocasiona una disminución en la generación de corriente.

5.6 CATALIZADOR DE Pd-Fe/ VULCAN XC-72 TRATADO A 300°C.

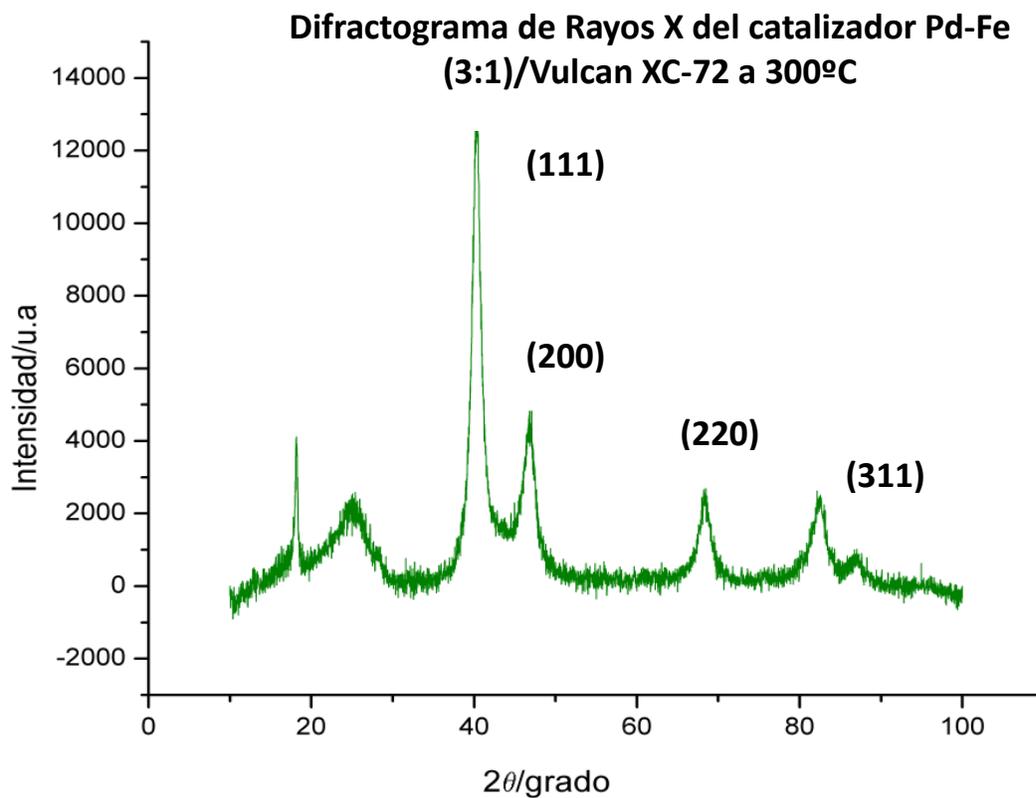


Fig.Nº42 Difractograma de Rayos X del catalizador de Pd-Fe(3:1)/Vulcan XC-72 con tratamiento térmico a 300°C.

En la figura N° 42 puede observarse el difractograma del catalizador de PdFe (3:1)/Vulcan XC-72 donde todos los picos característicos de las caras del cristal de paladio.

Tabla N°5. Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador.

CATALIZADOR/SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO
PdFe/Vulvan 300°C	3.8925	5.5874

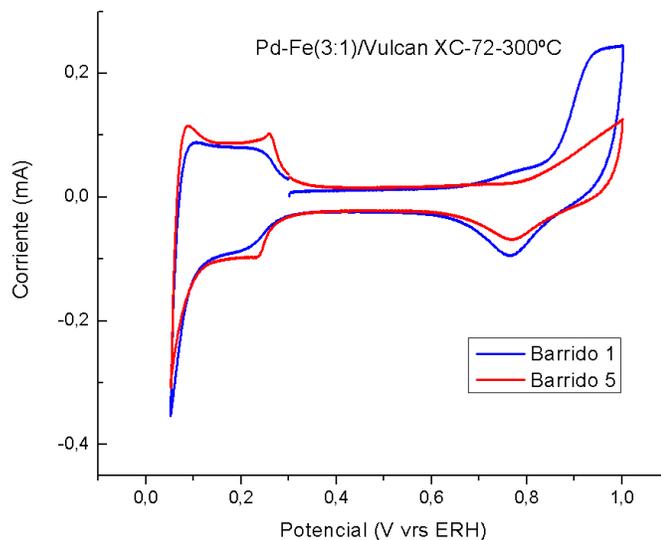


Fig.Nº43 Voltagrama de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 300°C.

En la figura N° 43 puede observarse como todo el CO adsorbido sobre la superficie del catalizador es oxidado; en el quinto barrido de potencial ya no hay CO.

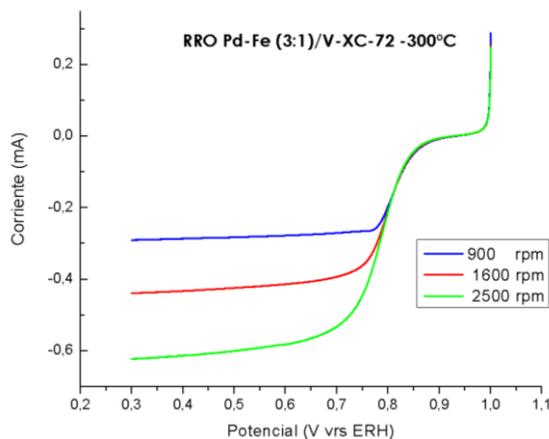


Fig.Nº44.RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 300°C.

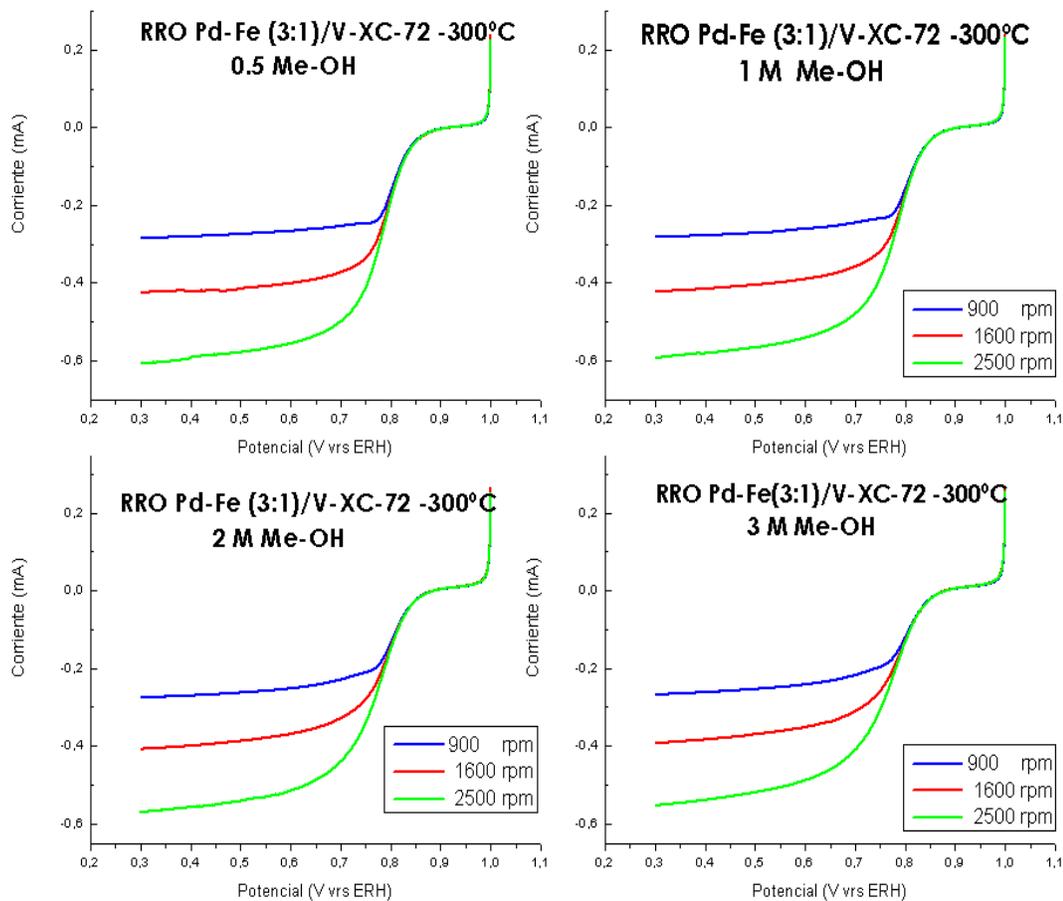


Fig.45 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC-72 a 300°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M

En la figura N° 45 puede observarse como el catalizador presenta una gran tolerancia al metanol, a la mayor concentración de metanol muestra una disminución de generación de corriente alrededor de 0.05 mA.

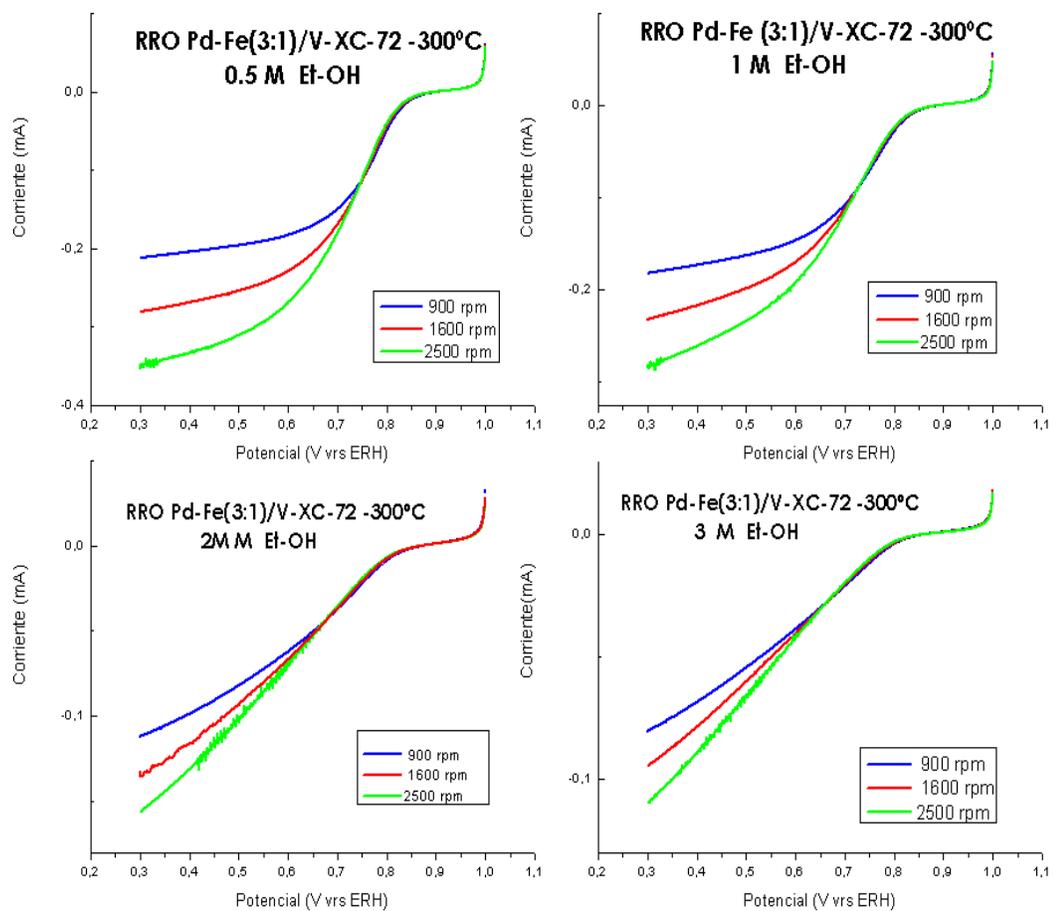


Fig.Nº46 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Vulcan XC-72 a 300°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M

Puede observarse como el catalizador a una concentración 3M de etanol, es afectado sustancialmente y la corriente generada es mucho menor en todos los casos. El catalizador tiende a ser más tolerante al metanol que al etanol.

5.7 CATALIZADOR Pd-Fe (3:1)/VULCAN XC-72 TRATADO A 500°C.

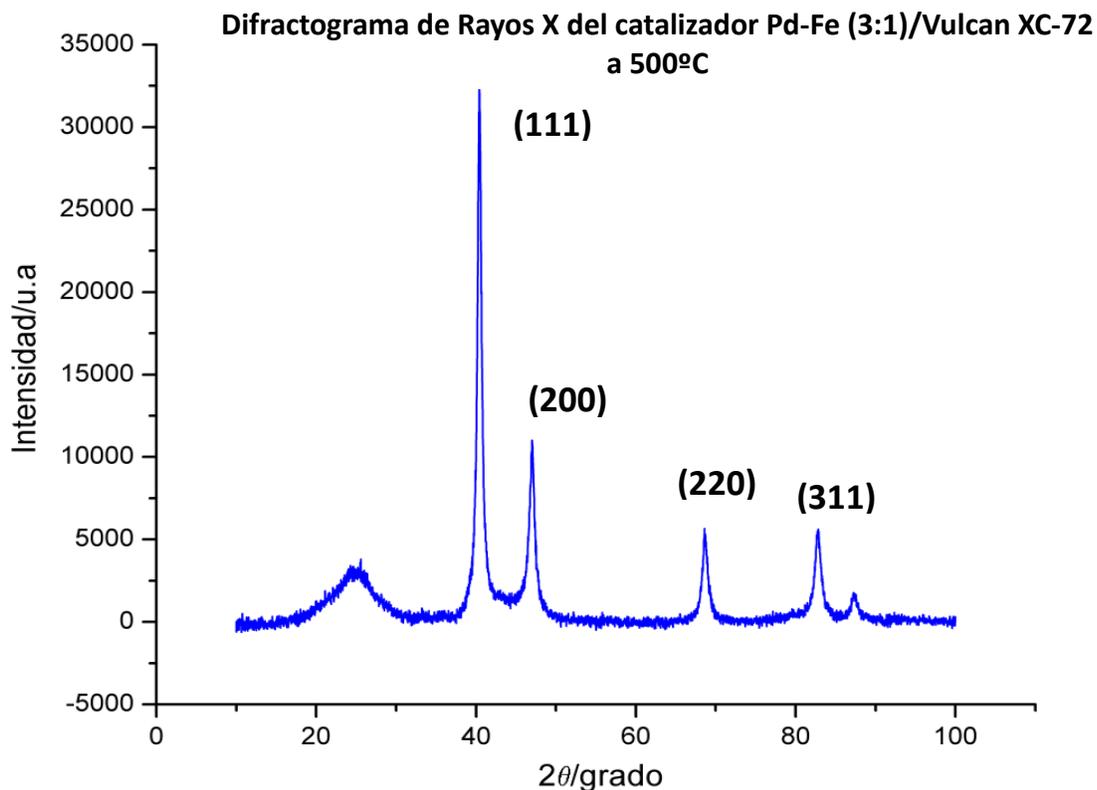


Fig.Nº47 Difractograma de Rayos X del catalizador de PdFe/VulcanXC-72 tratado a 500°C.

En el difractograma anterior puede observarse todos los picos característicos de las caras del cristal del paladio. Puede notarse como los picos tienden a ser más delgados con el tratamiento a una mayor temperatura.

Tabla N°6. Parámetros de red y tamaño de cristalita de catalizador.

CATALIZADOR/SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO
PdFe/Vulvan XC-72 – 500°C	3.8735	12.397

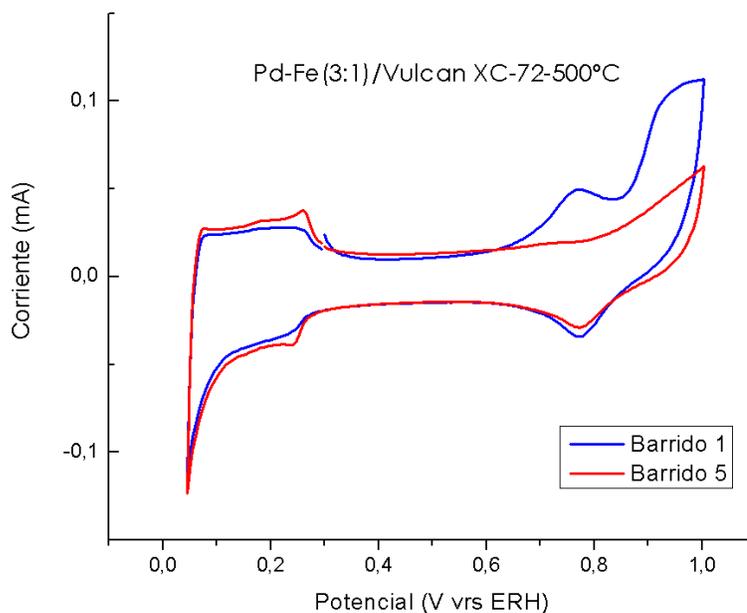


Fig.Nº48 Voltagrama de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 a 500°C.

En la figura anterior puede observarse como todo el CO adsorbido por el catalizador, es oxidado mediante el primer barrido de potencial. El quinto barrido comprueba la ausencia de CO en la superficie del catalizador.

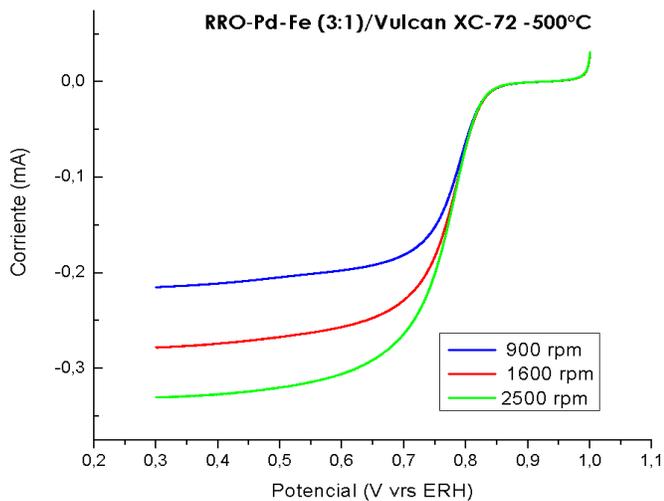


Fig.Nº49 RRO del catalizador Pd-Fe (3:1)/Vulcan XC-72, tratado a 500°C.

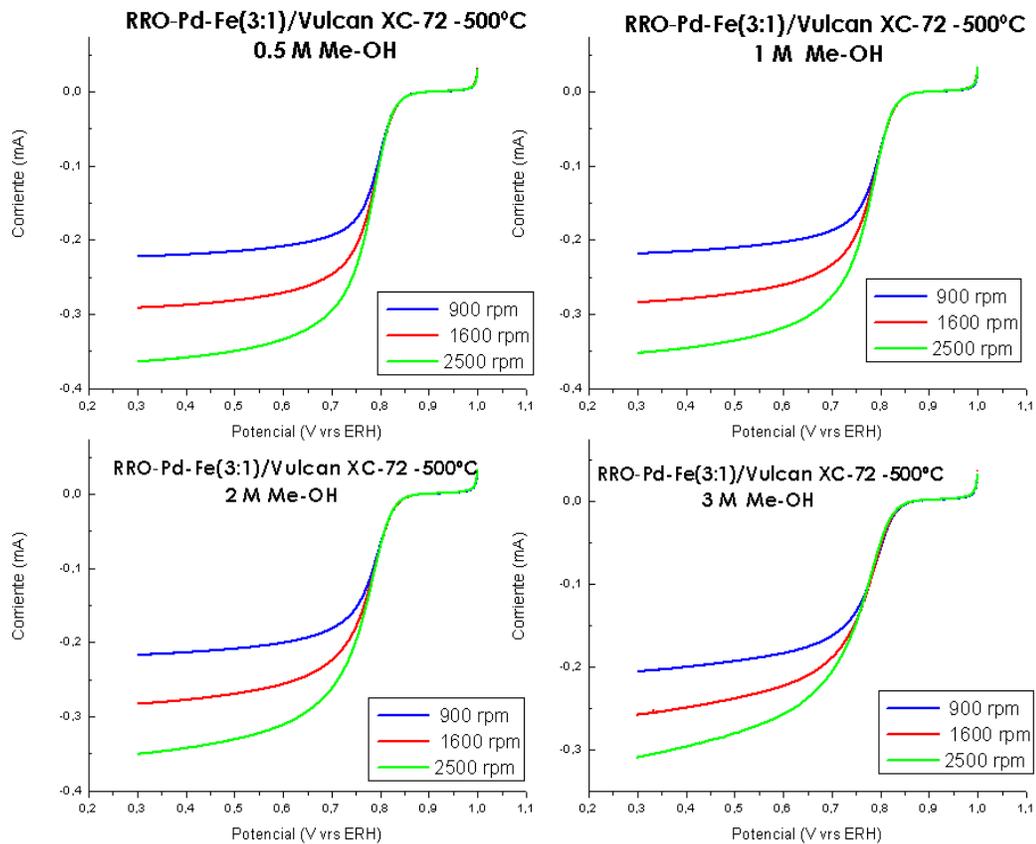


Fig. N° 50 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72, tratado a 500°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M,1M,2M y 3M.

Puede observarse como con presencia de metanol, el catalizador permanece relativamente estable; generando corriente eléctrica entre valores de 0.30 y 0.37 mA a 2500 rpm,

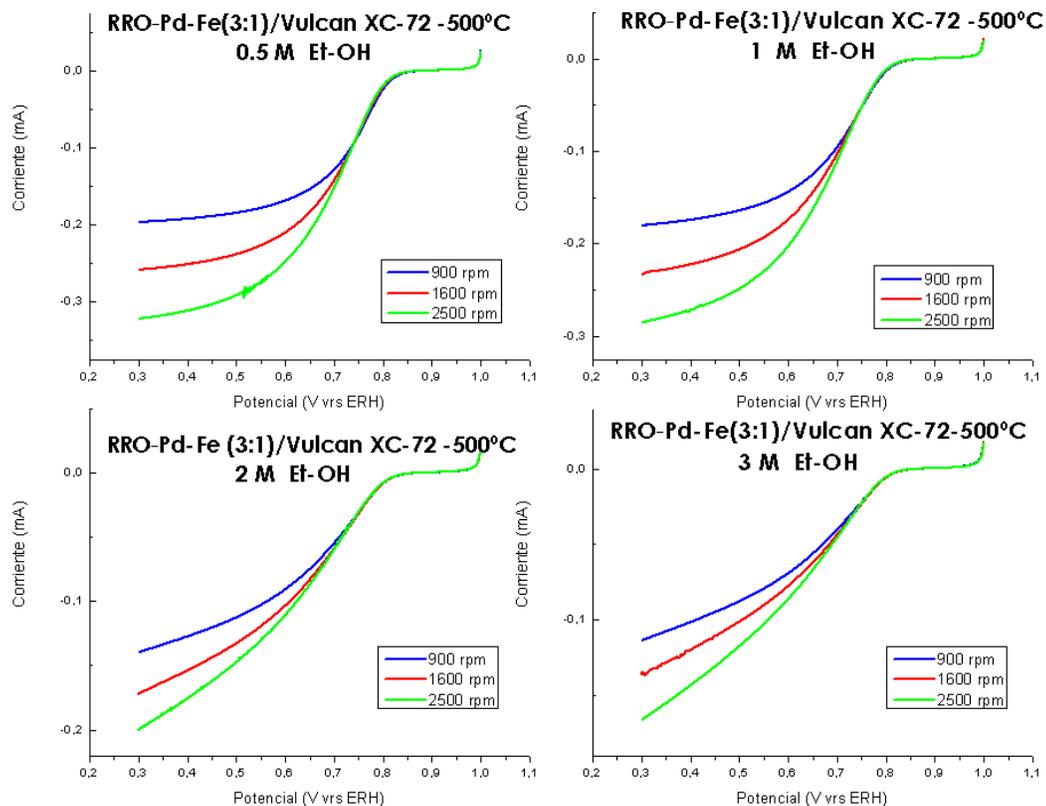


Fig.Nº 51 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe/Vulcan XC-72 tratado a 500°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

Puede observarse en la Fig. Nº51, como el catalizador disminuye su generación de corriente, a medida que incrementa la concentración de etanol a una velocidad de 2500 rpm.

5.8 CATALIZADOR DE Pd-Fe (3:1) /VULCAN XC-72 TRATADO A 700°C.

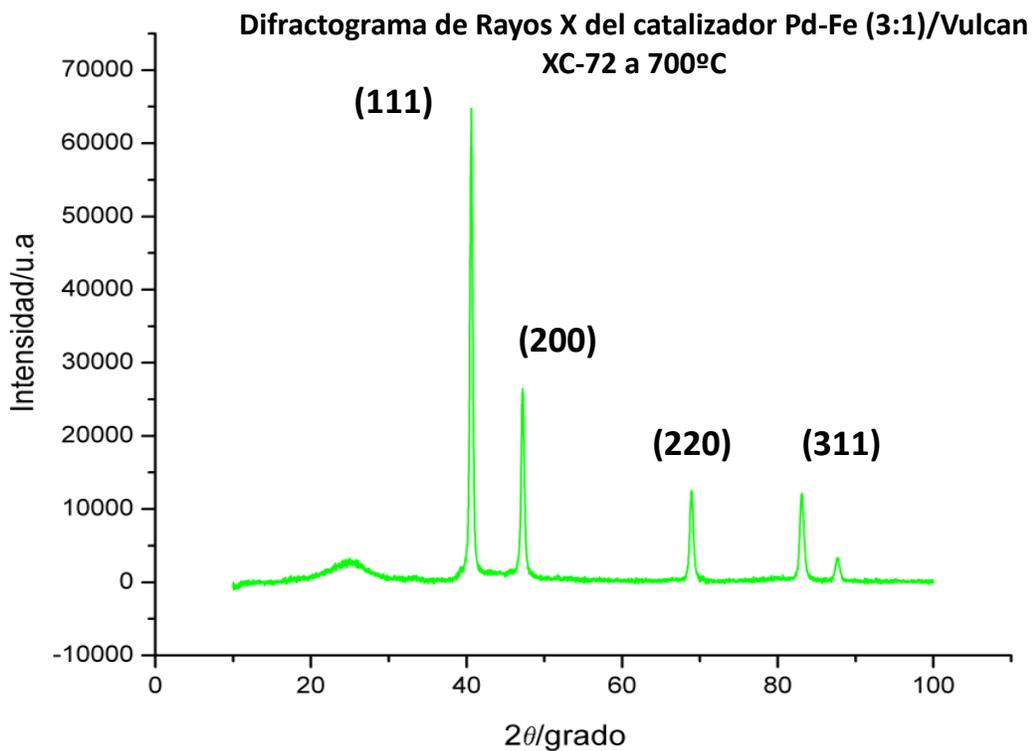


Fig.Nº52 Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe/Vulcan tratado a 700°C.

En el difractograma anterior pueden observarse las caras características del cristal del paladio. El tratamiento térmico a 700°C hace que los picos del difractogramas sean delgados.

Tabla N°7. Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador.

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFe/VulcanXC-72 a 700°C	3.8587	17.891

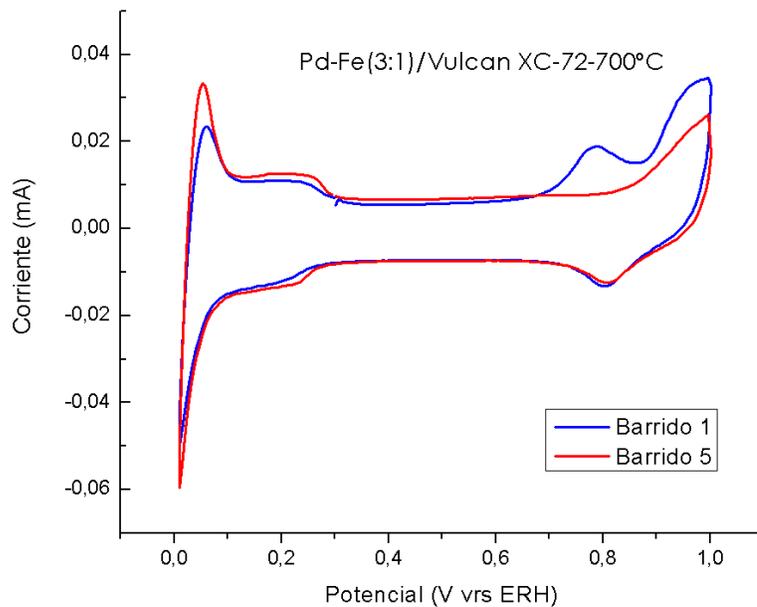


Fig.Nº.53 Voltagrama de barrido de CO del catalizador Pd-Fe(3:1) /Vulcan a 700°C.

Puede observarse muy poca adsorción de CO sobre el catalizador.

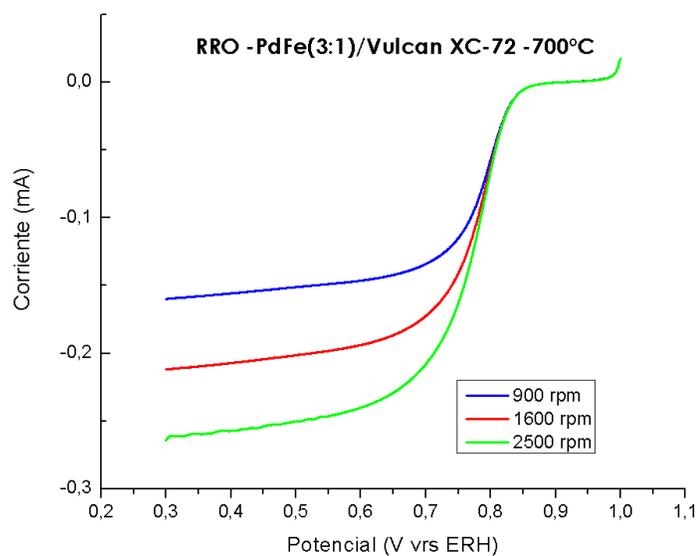


Fig.Nº.54 RRO de catalizador PdFe (3:1) /Vulcan XC-72 tratado a 700°C.

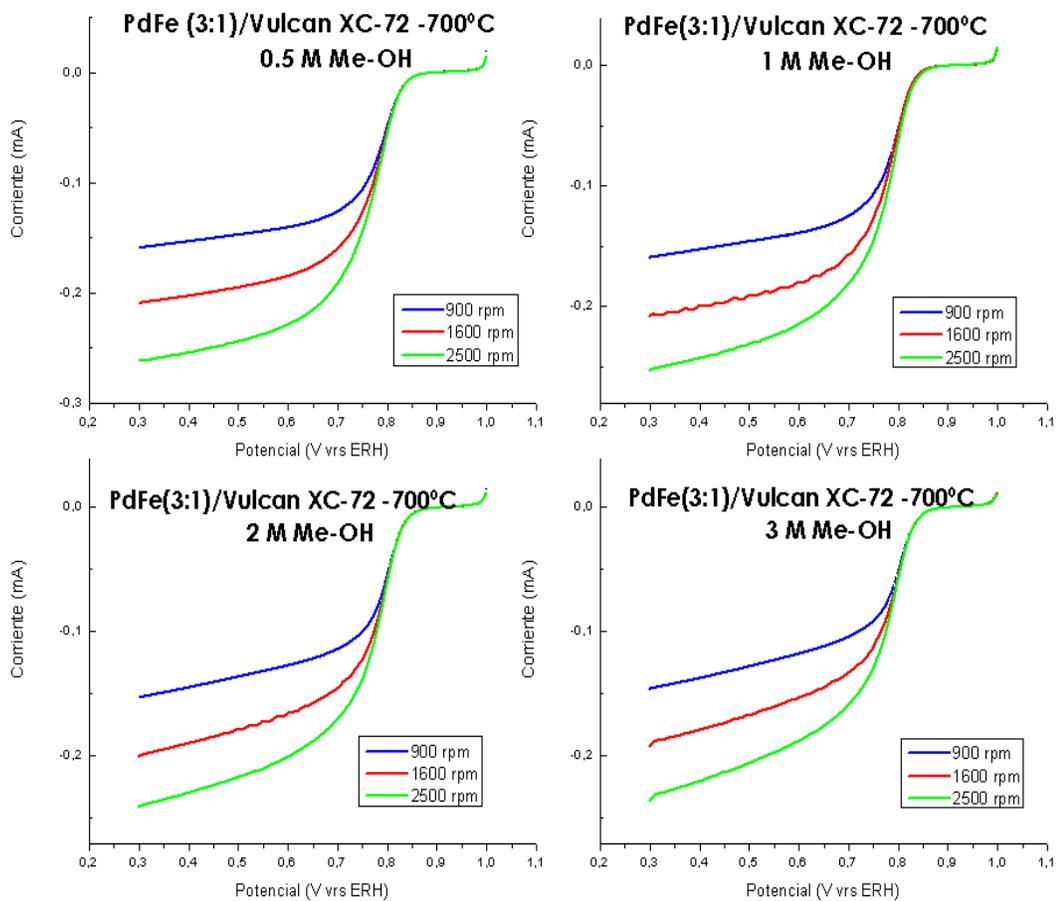


Fig.Nº.55 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe (3:1)/Vulcan XC-72 tratado a 700°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

La presencia de metanol a una concentración 3M, hace que la generación de corriente del catalizador disminuya, sin embargo no es considerable.

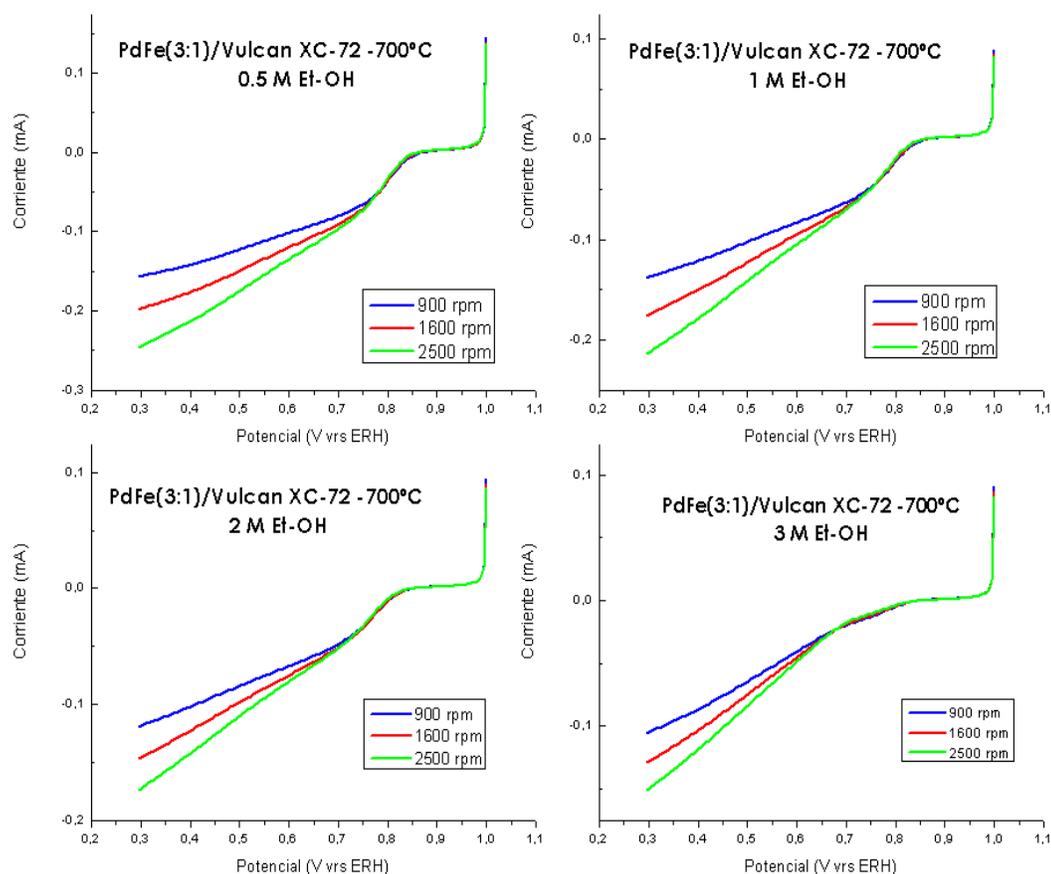


Fig.Nº.56 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe(3:1)/Vulcan XC-72 tratado a 700°C, en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M

Puede observarse en la figura anterior como la presencia de etanol influye drásticamente en la producción de corriente del catalizador; a una concentración de 3M el fenómeno es más claro, obteniendo un valor de corriente de 0.16 mA.

5.9 CATALIZADOR Pd-Fe-Ir/VULCAN XC-72 SIN TRATAMIENTO TERMICO.

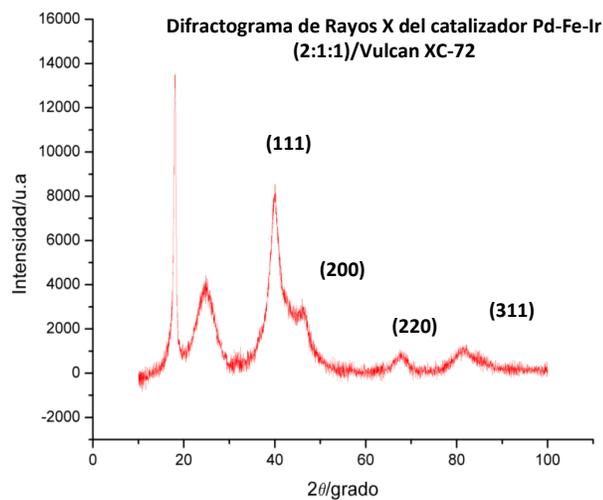


Fig.Nº.57 Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe-Ir(2:1:1)/Vulcan XC-72, sin tratamiento térmico.

En el difractograma anterior puede observarse como la incorporación del Ir a la estructura cristalina del Pd hace que cambie el formato de los picos principales.

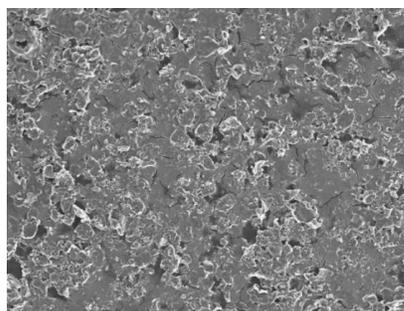


Fig.Nº58 Fotografía SEM a 1000x de aumento del catalizador PdFeIr/Vulcan XC-72.

Tabla N°8. Parámetro de red y tamaño de cristalita del catalizador.

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARÁMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFeIr/Vulcan	3.9138	2.4

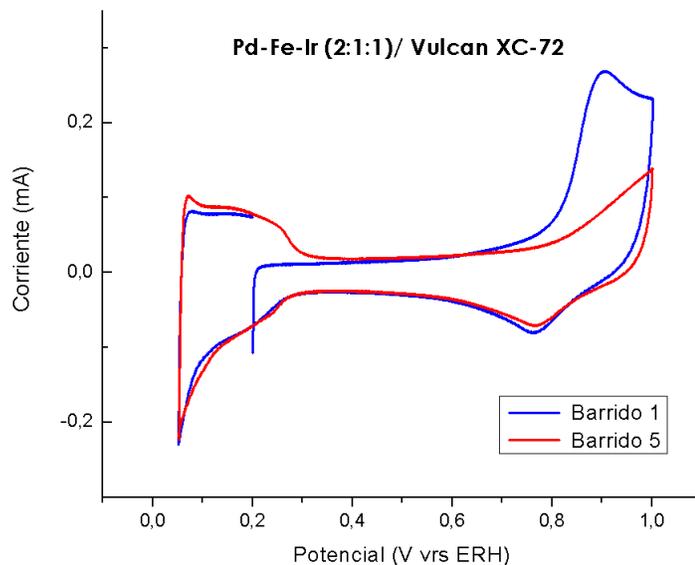


Fig.Nº.59 Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe-Ir(2:1:1)/Vulcan XC-72 sin tratamiento térmico.

Puede observarse como el catalizador trimetálico posee una considerable adsorción de CO.

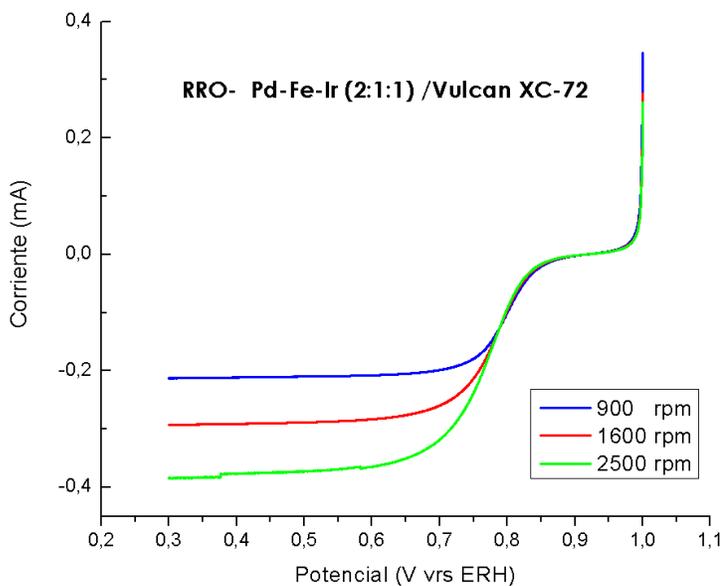


Fig.Nº60 RRO del catalizador PdFeIr/Vulcan XC-72.

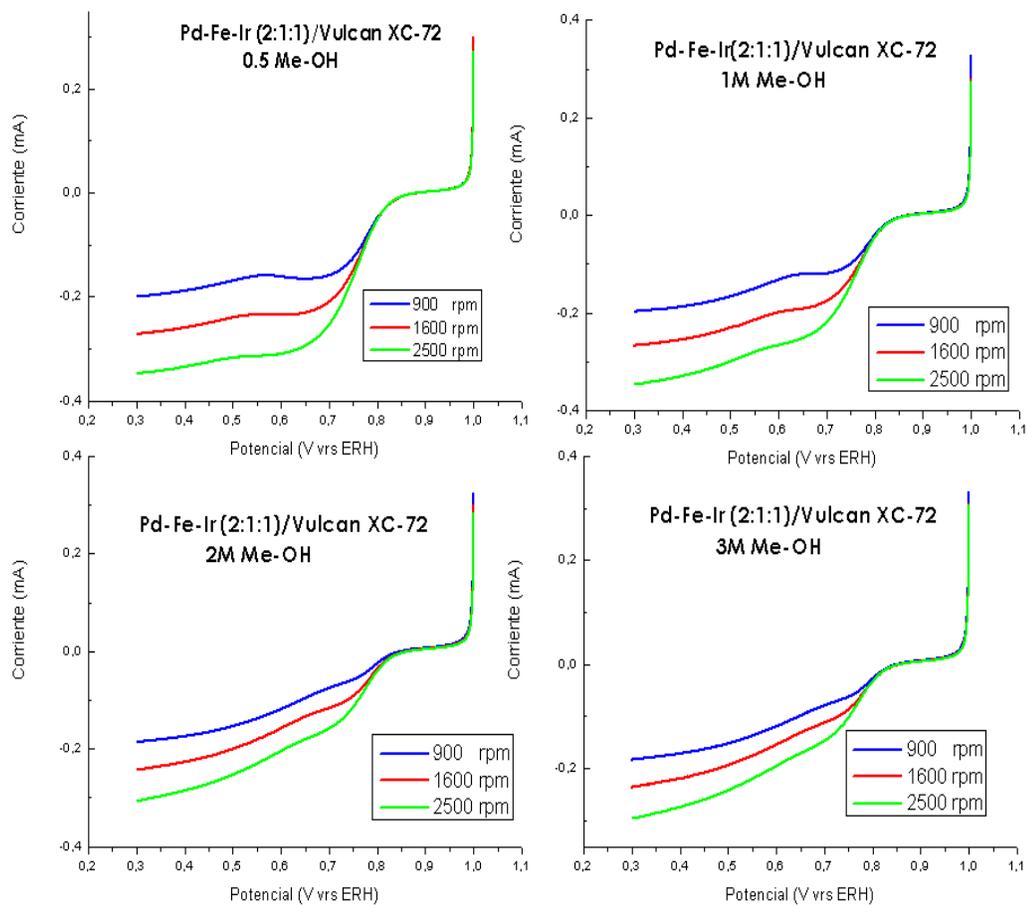


Fig. N° 61 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe-Ir/Vulcan XC-72 en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

En la figura N° 61 puede observarse que la presencia de metanol hace que la generación de corriente del catalizador disminuya, sin embargo no lo hace de forma considerable.

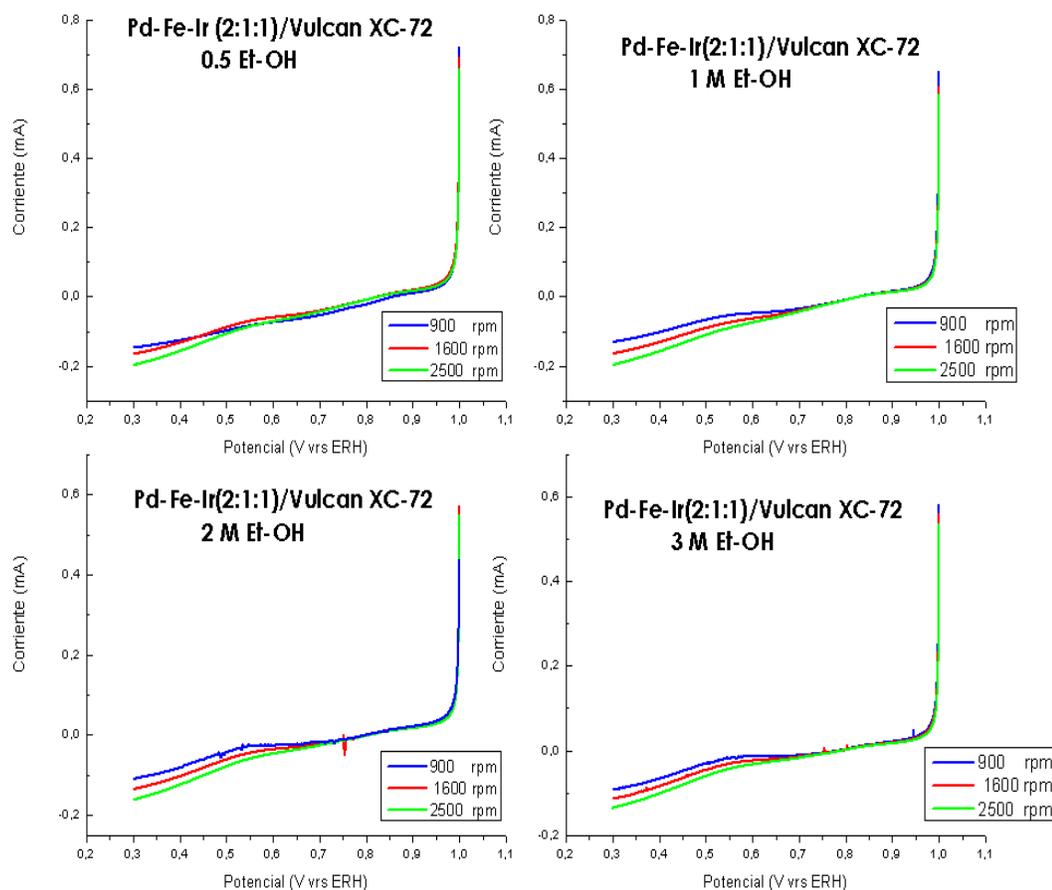


Fig.Nº62 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador Pd-Fe-Ir/Vulcan XC-72 en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

Las curvas potenciométricas en presencia de etanol muestran que este catalizador no presenta tolerancia al envenenamiento con este alcohol, debido a que la producción de corriente disminuyó drásticamente a una concentración de 0.5 M de etanol.

5.10 CATALIZADOR Pd-Fe(3:1)/XEROGELES DE CARBONO, SIN TRATAMIENTO TÉRMICO.

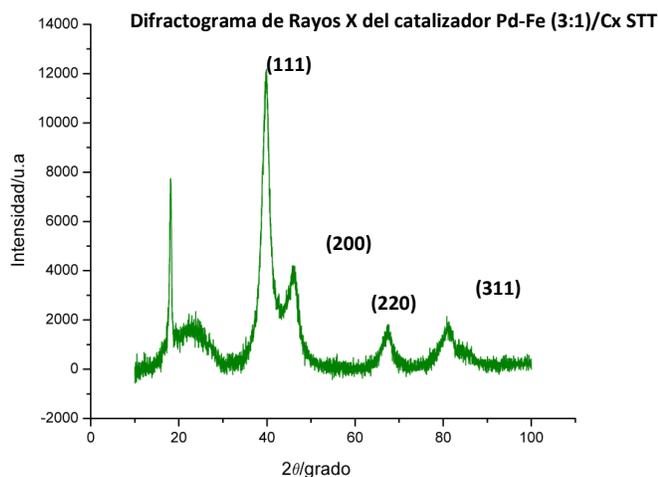


Fig.Nº 63 Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe/Cx STT.

En el difractograma anterior puede observarse los picos característicos del cristal del paladio.

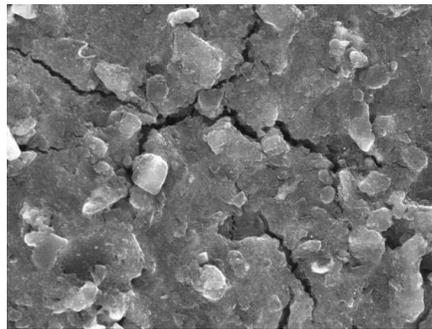


Fig.Nº.64. Fotografía SEM de catalizador PdFe/Cx STT

Tabla N°9. Parámetro de red y tamaño de cristallita del catalizador

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFe/Xerogel (Sin tratamiento térmico)	3.9333	4.0414

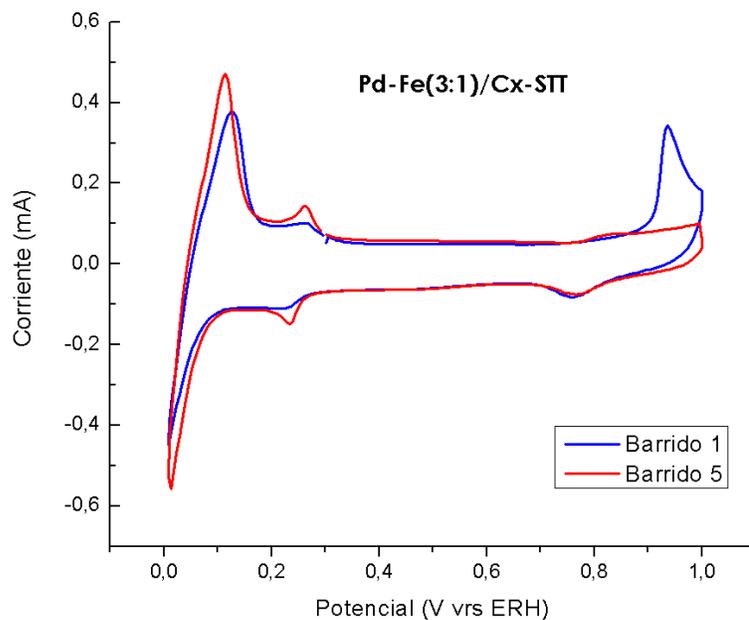


Fig.Nº.65 Voltograma de barrido de CO del catalizador de PdFe/Xerogeles de carbono(Cx) sin tratamiento térmico.

Puede observarse la adsorción de CO sobre el catalizador.

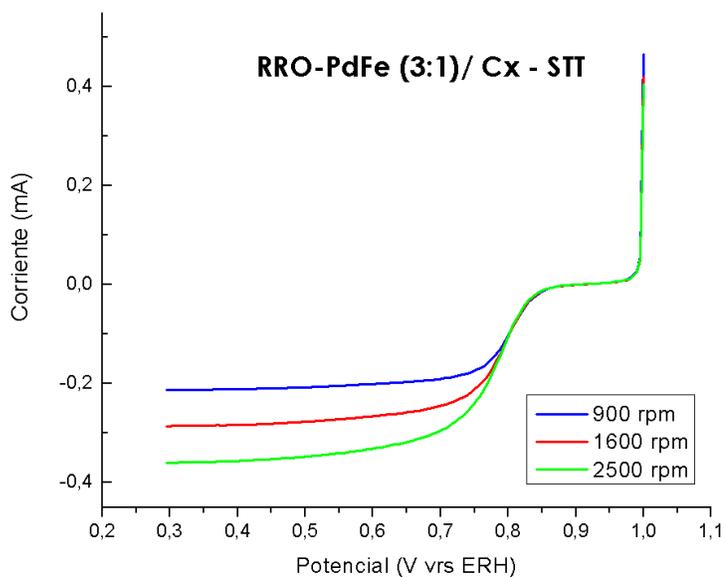


Fig. Nº66 RRO de catalizador PdFe/Cx-sin tratamiento térmico.

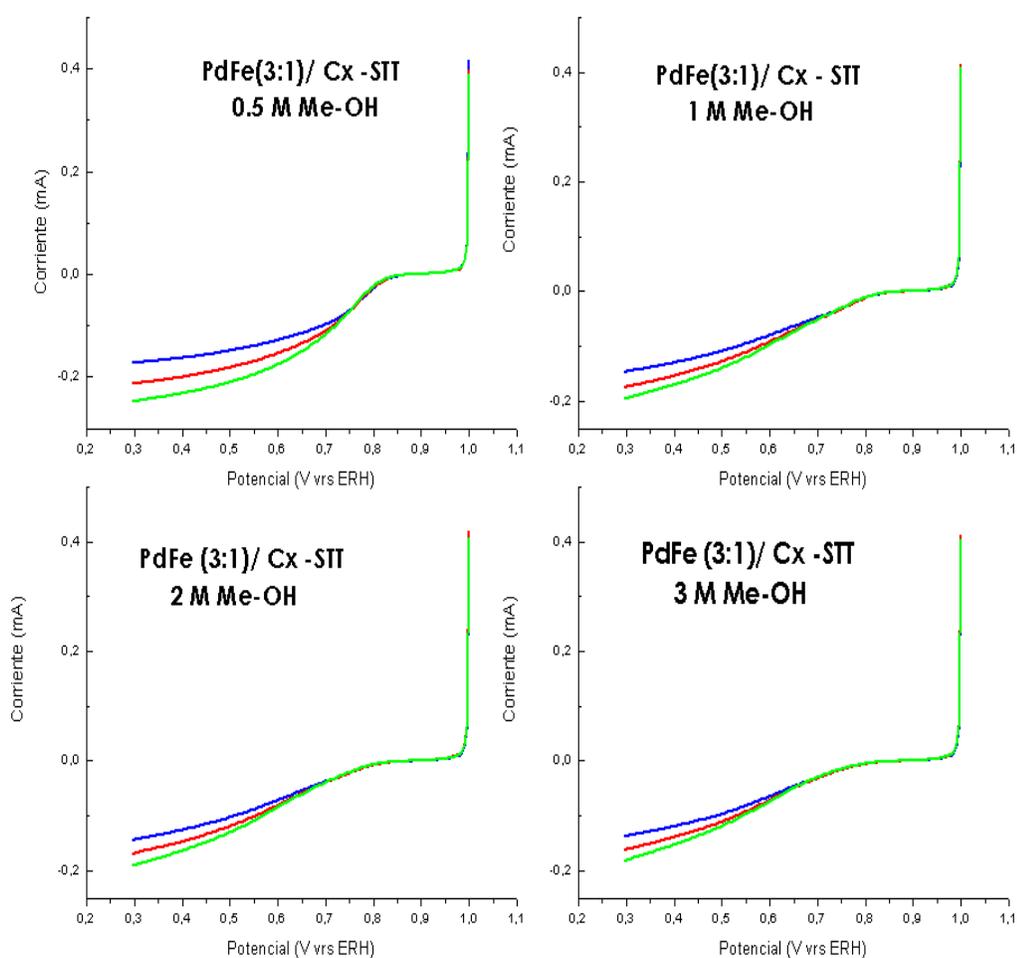


Fig.Nº.67 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx sin tratamiento térmico en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M

Puede observarse como con la presencia de metanol a una concentración de 2M la producción de corriente del catalizador no cambia. Sin embargo son valores de corriente muy bajos comparados con los catalizadores soportados sobre Vulcan XC-72.

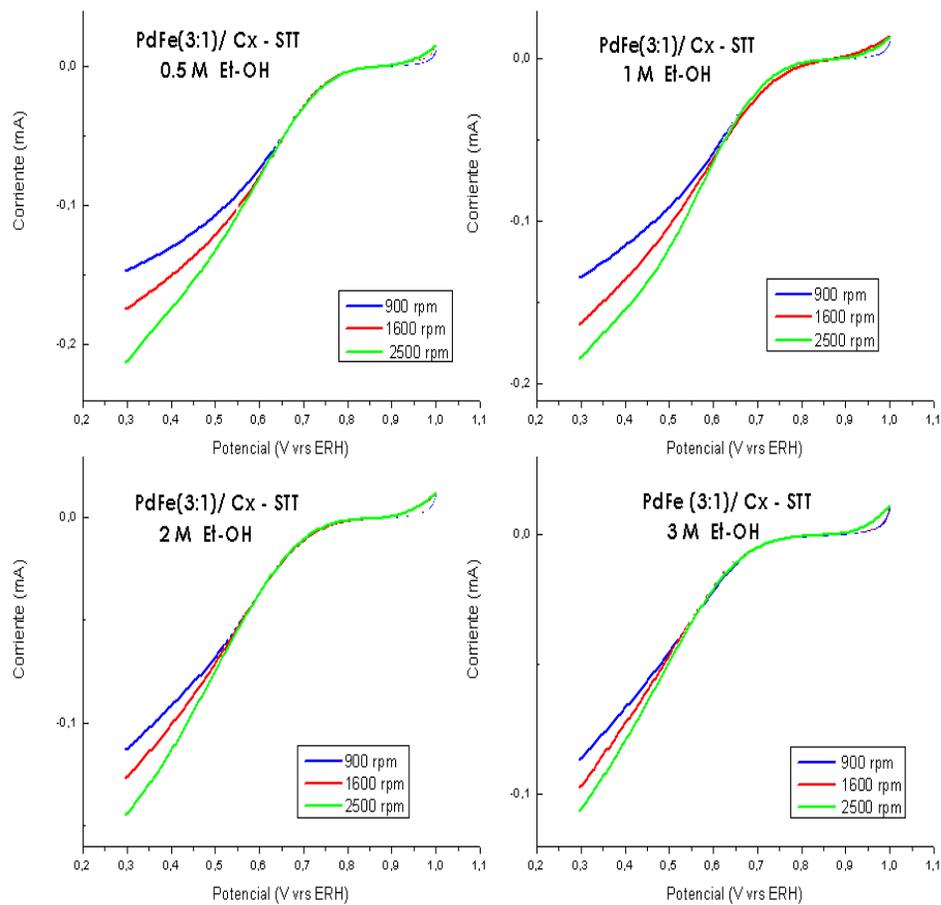


Fig.Nº.68 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx sin tratamiento térmico en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

En la fig. N° 68 puede observarse como el incremento en la concentración de etanol hace que la generación de energía del catalizador se reduzca hasta la mitad de sus valores iniciales.

5.11 CATALIZADOR Pd-Fe (3:1) /XEROGELES DE CARBONO TRATADOS A 300°C.

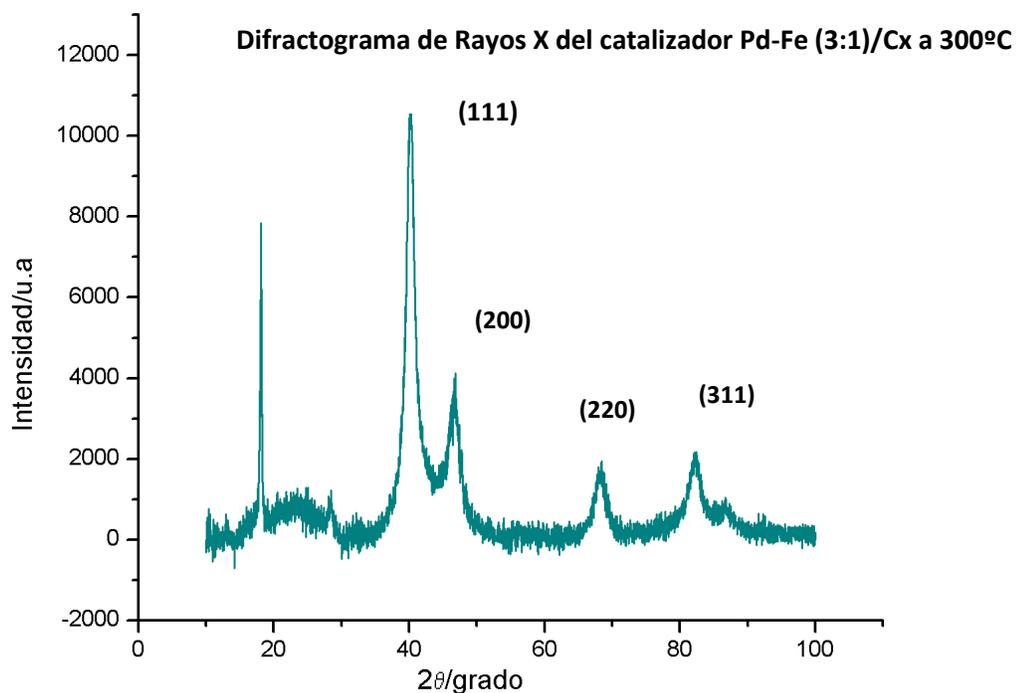


Fig.Nº.69 Difractograma de Rayos X del catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C.

En el difractograma anterior pueden observarse los picos característicos del cristal del paladio, con picos relativamente anchos.

Tabla N°10. Parámetro de red y tamaño de cristallita del catalizador.

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFe/Cx 300°C	3.8940	5.6836

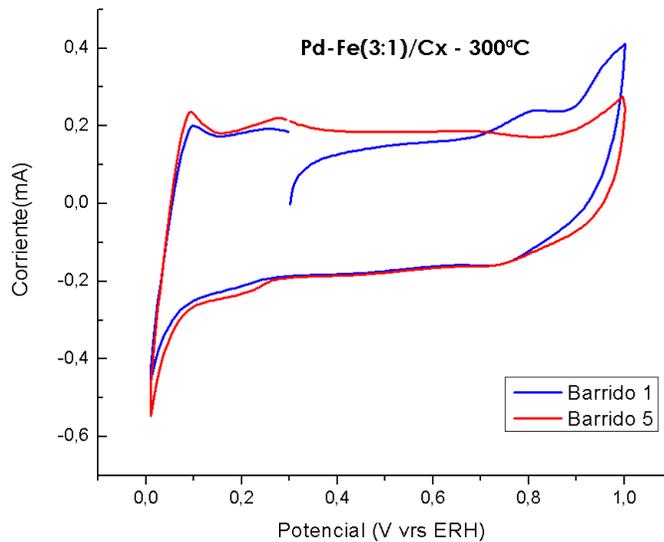


Fig.Nº.70 Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 300°C.

En el voltograma anterior puede observarse la tolerancia del catalizador a la adsorción del CO.

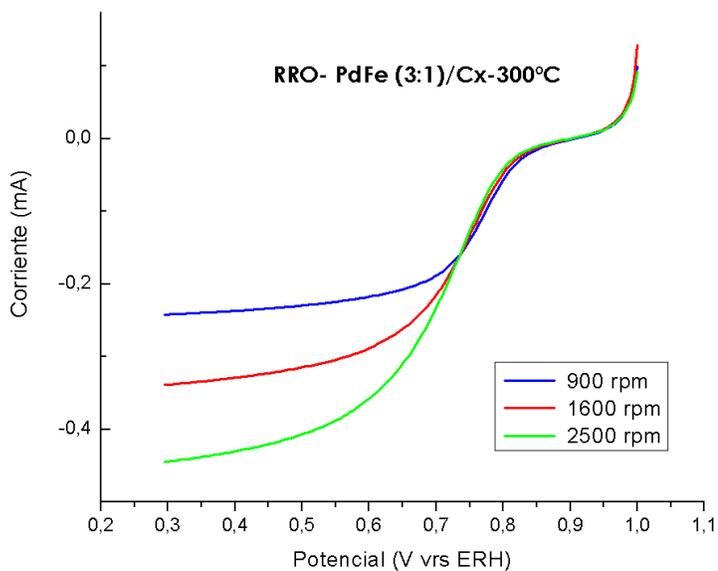


Fig.Nº.71 RRO de catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C

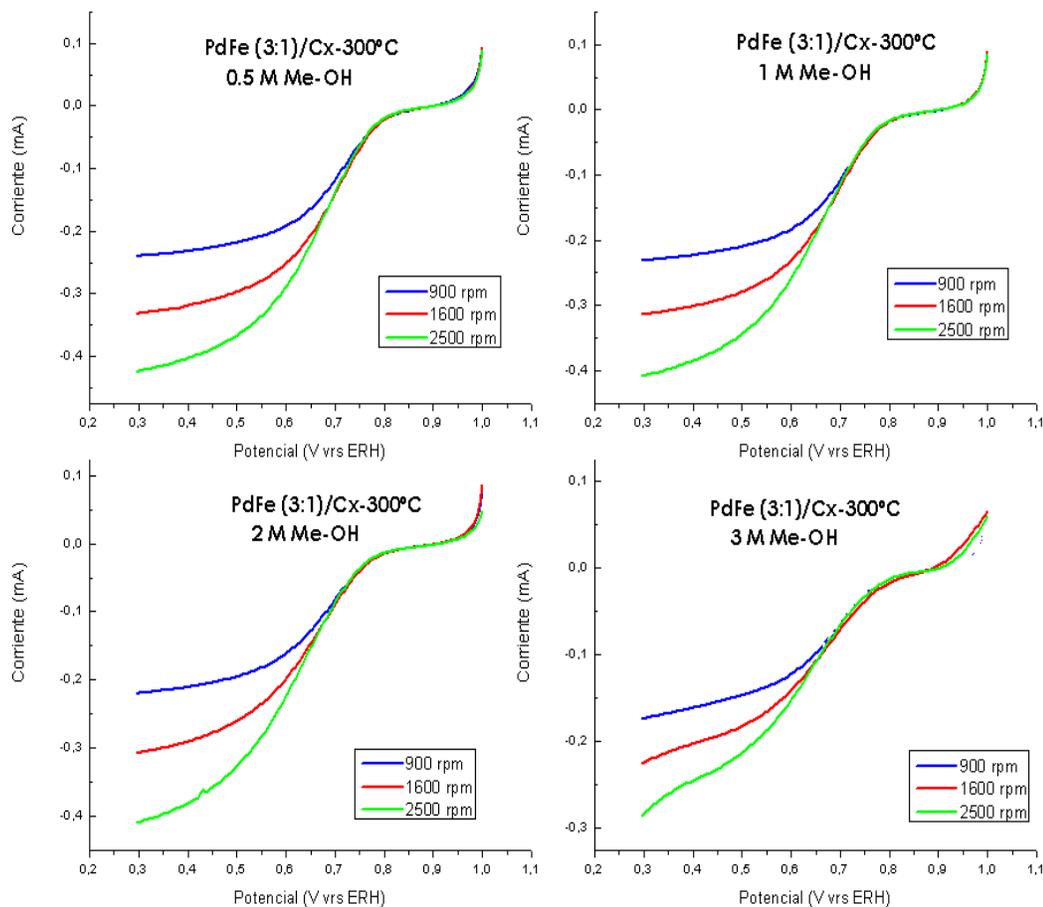


Fig.Nº.72 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

En la grafica anterior puede observarse como la presencia de metanol hace que la generación de corriente del catalizador disminuya. Esto es notorio a medida que aumenta la concentración de metanol. La corriente disminuye de valores de 0.45 mA hasta 0.28mA.

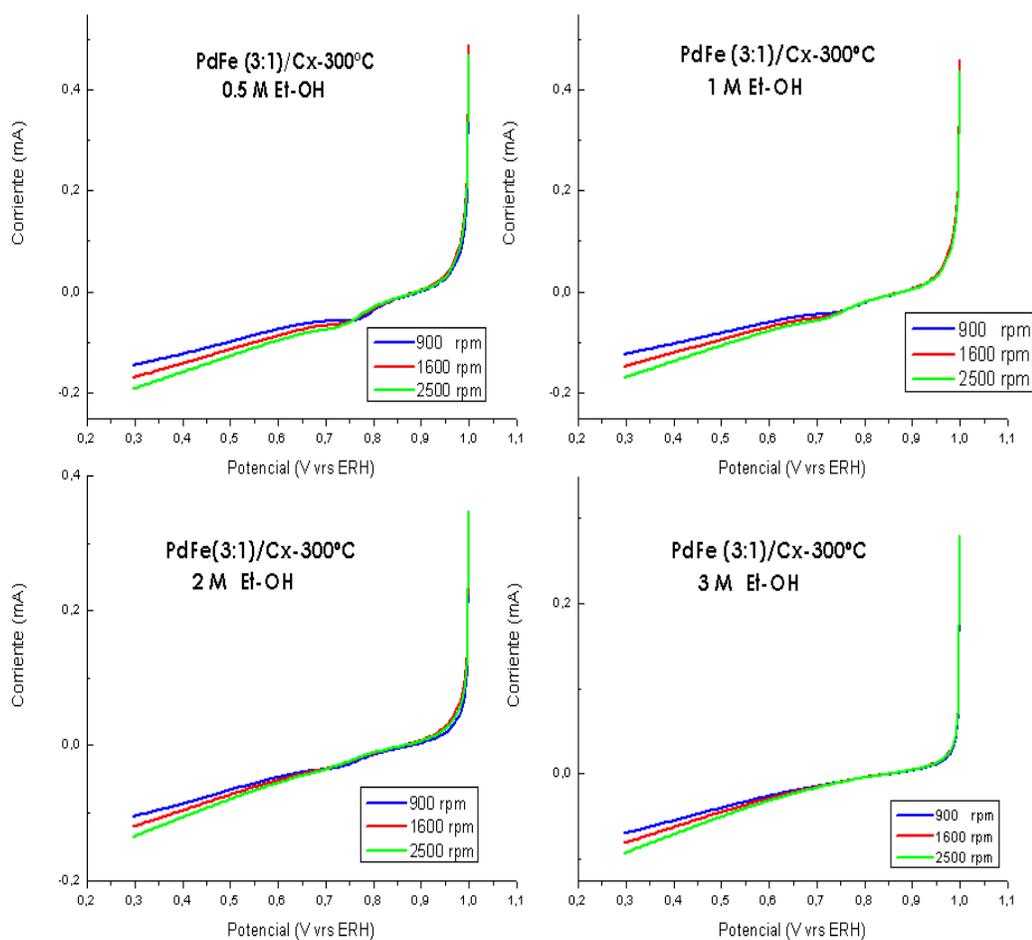


Fig.Nº.73 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 300°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

En la figura anterior puede observarse como la presencia de etanol influye drásticamente en la disminución de generación de corriente en la RRO del catalizador, reduciendo hasta un 20% de su valor de corriente sin alcohol.

5.12 CATALIZADOR Pd-Fe/ XEROGEL DE CARBONO TRATADOS A 500°C.

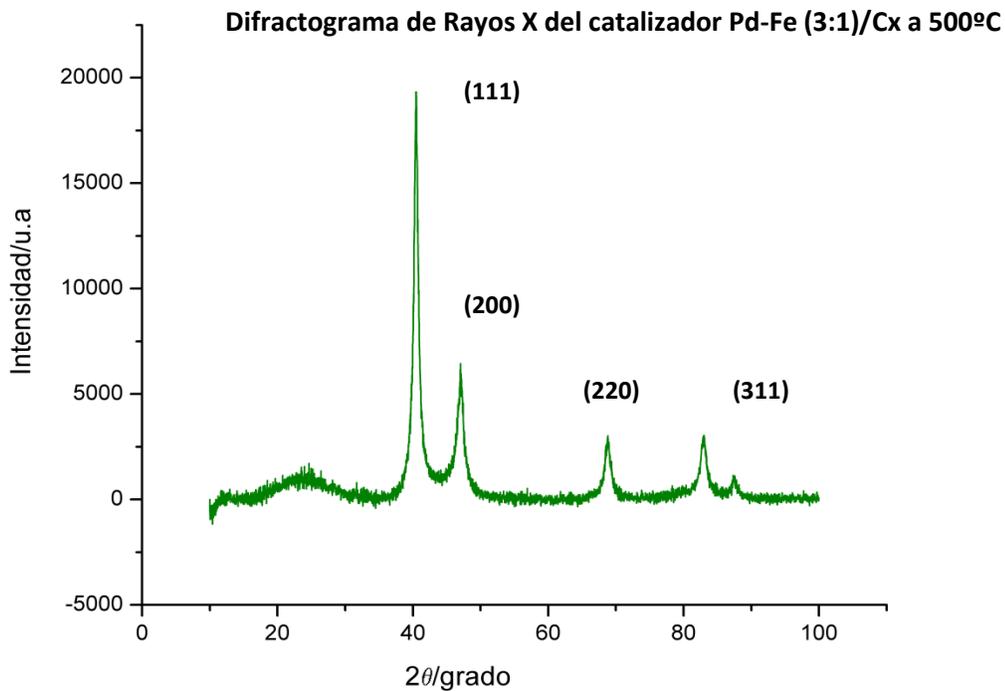


Fig.Nº.74 Difractograma de Rayos X del catalizador de PdFe/Cxt ratado a 500°C.

En el difractograma anterior pueden observarse todos los picos característicos de las caras del cristal de paladio. A esta temperatura de 500°C los picos se muestran más delgados.

Tabla Nº11. Parámetro de red y tamaño de cristallita del catalizador.

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFe/Cx 500°C	3.8636	9.8024

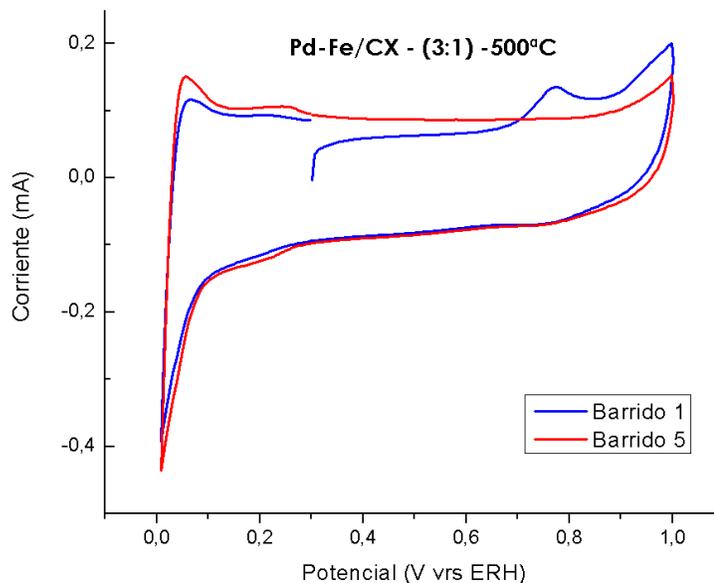


Fig.Nº.75 Voltograma de barrido de CO del catalizador de PdFe/Cx tratado a 500°C.

En el voltograma anterior puede observarse la tolerancia del catalizador para adsorber CO sobre su superficie.

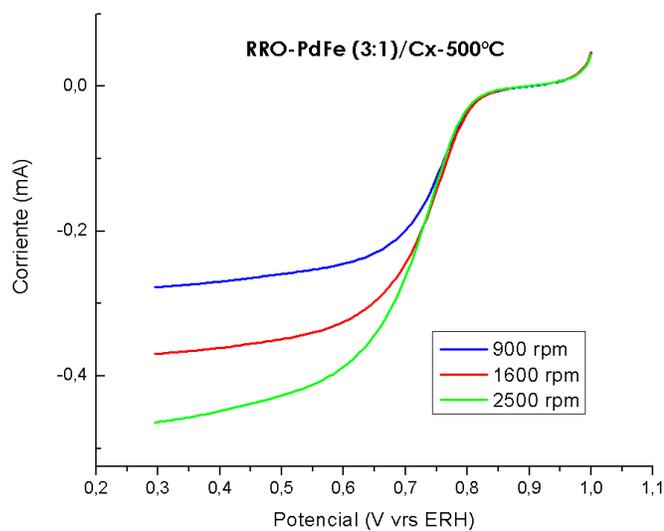


Fig.Nº.76 RRO del catalizador PdFe/Cx a 500°C.

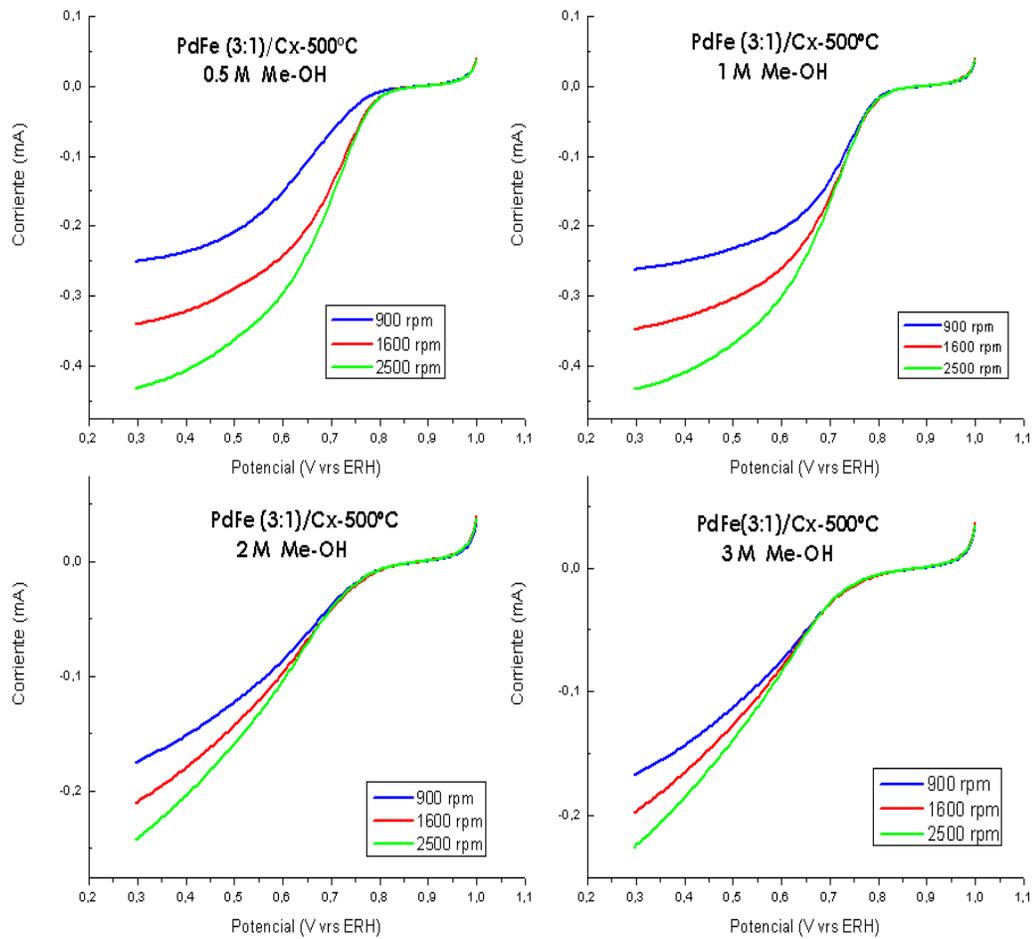


Fig.Nº.77 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 500°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

Puede observarse como el catalizador presenta muy buena tolerancia al metanol a concentraciones de 0.5M y 1M; pero a partir de una concentración de 2M la generación de corriente disminuye hasta la mitad.

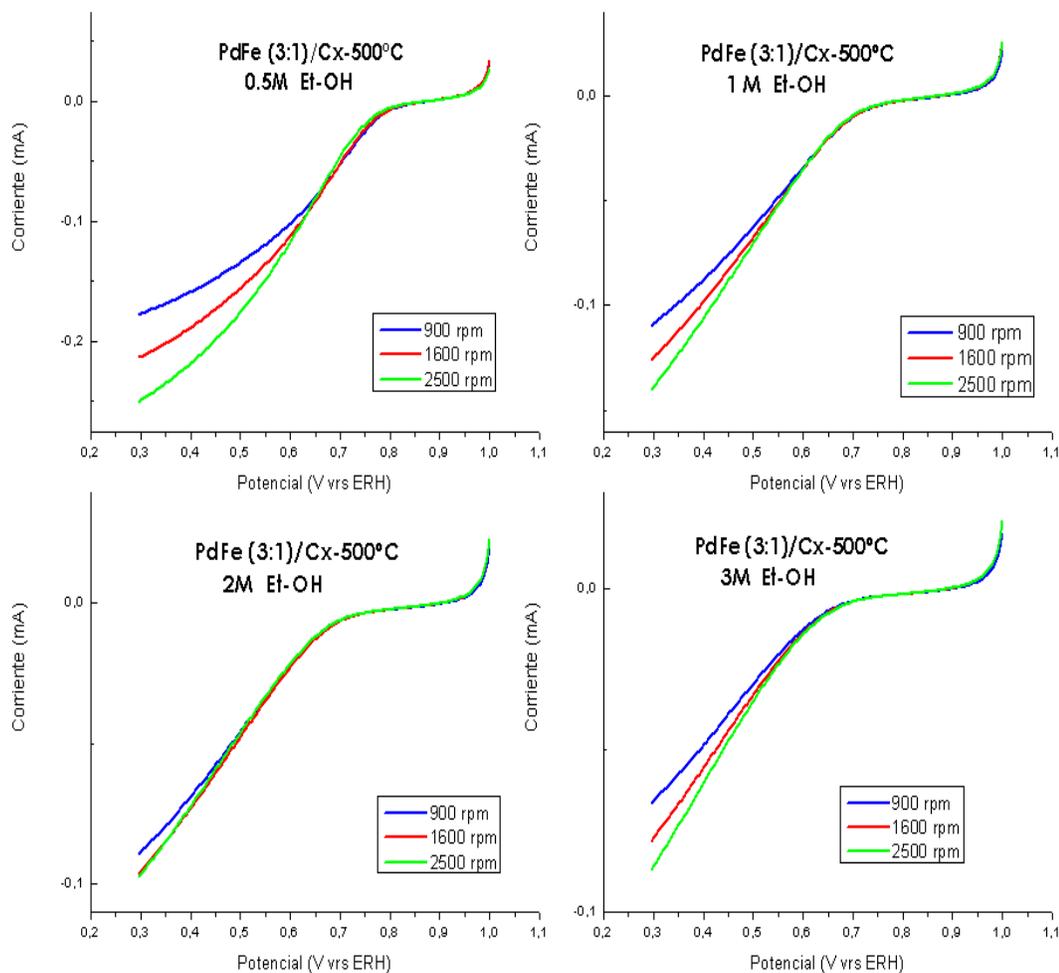


Fig.Nº.78 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 500°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

Puede observarse como desde bajas concentraciones de etanol el catalizador muestra bajos valores de corriente por la poca tolerancia a éste.

5.13 CATALIZADOR DE Pd-Fe/XEROGELES DE CARBONO TRATADOS A 700°C.

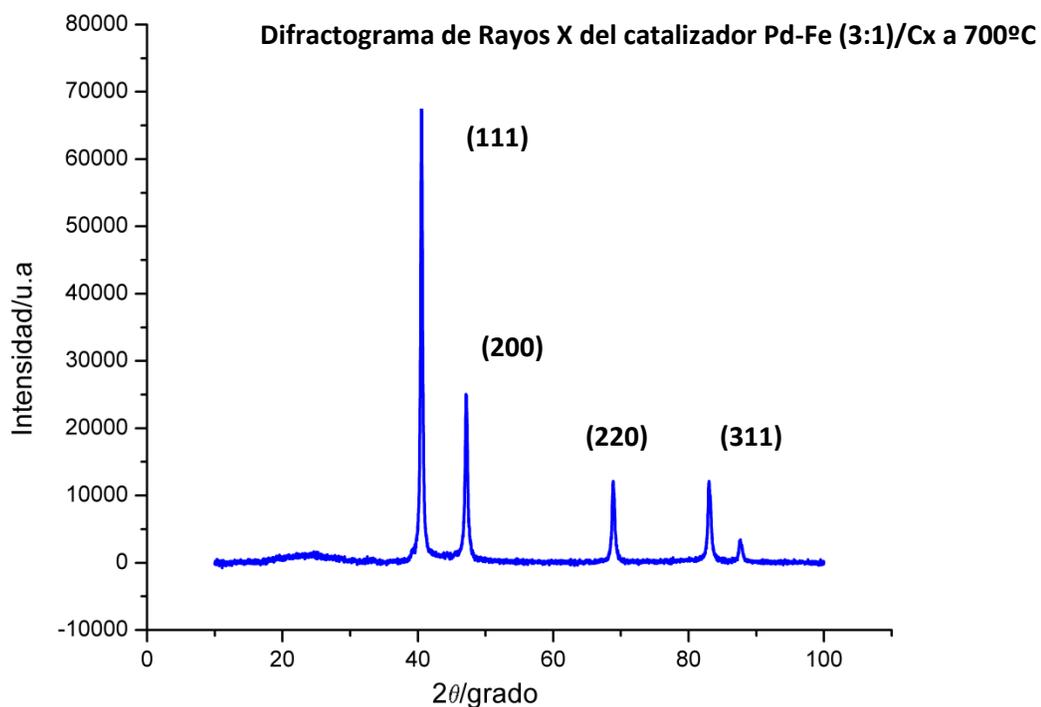


Fig. N°79 Difractograma de Rayos X del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 700°C.

En el difractograma anterior pueden observarse todos los picos característicos del cristal de paladio. Los picos se muestran bastante delgados a una temperatura de 700°C.

Tabla N°12. Parámetro de red y tamaño de cristalita de catalizador.

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFe/Xerogel 700°C	3.8606	20.993

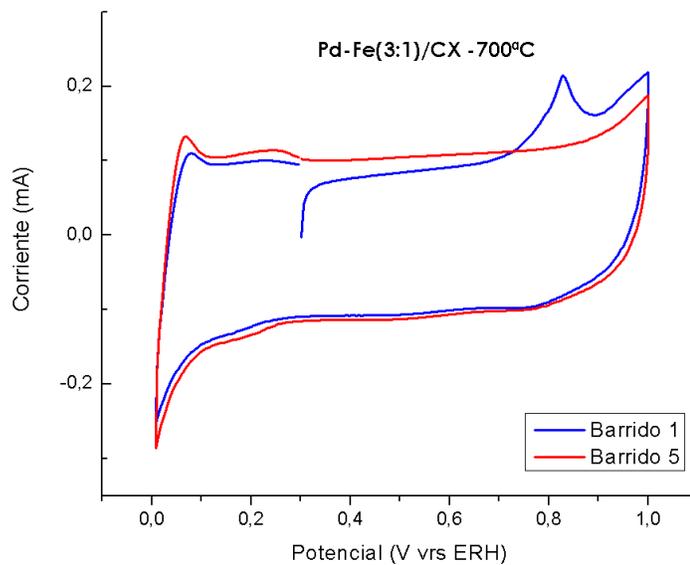


Fig.Nº.80 Voltograma de barrido de CO del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 700°C.

Puede observarse como el catalizador es tolerante a la adsorción de CO sobre su superficie.

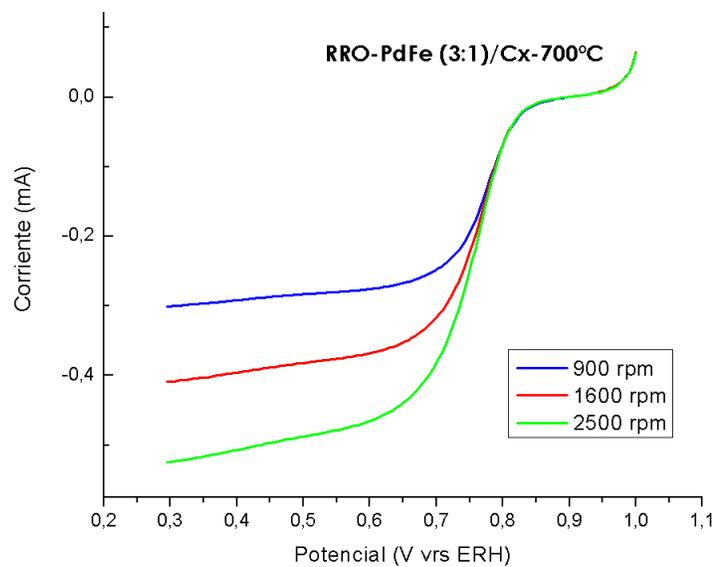


Fig.Nº.81 RRO del catalizador Pd-Fe/Cx tratado a 700°C.

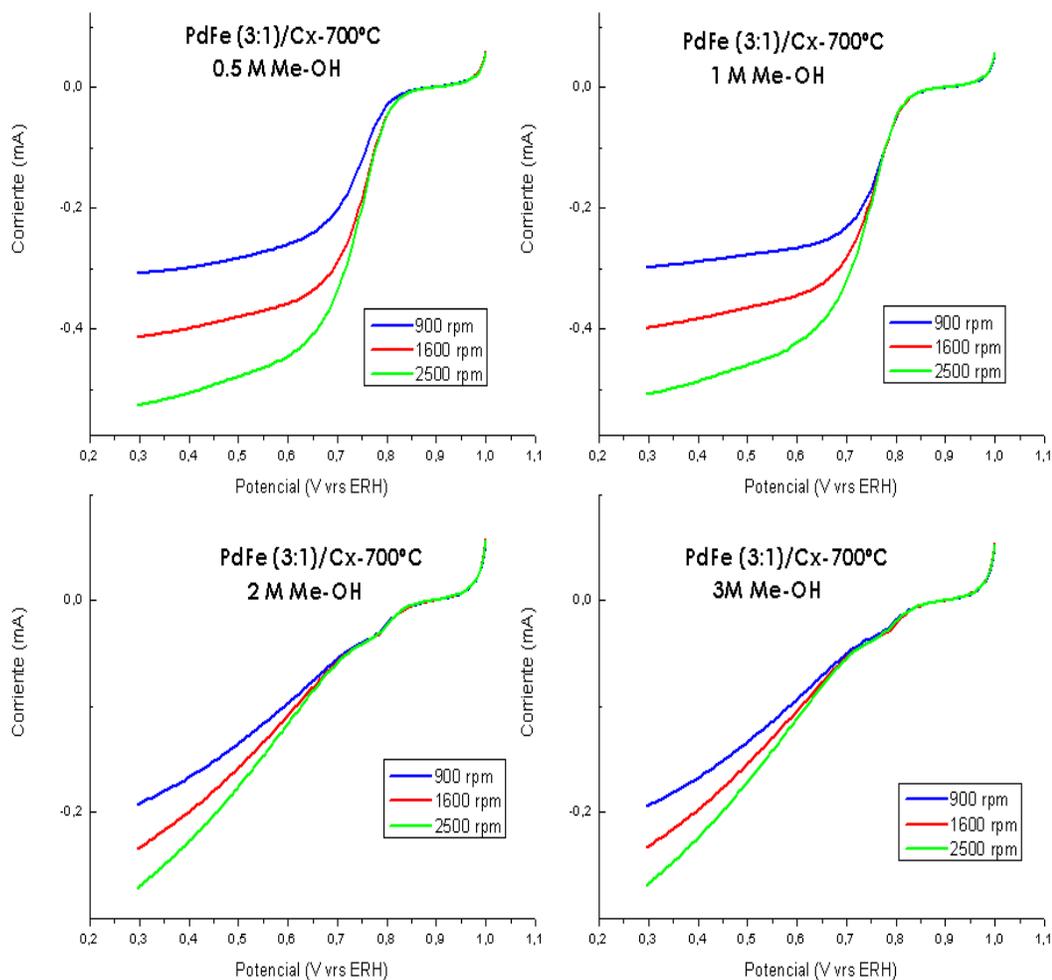


Fig.Nº.82 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 700°C en presencia de metanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

En la fig. N°82 puede observarse como el catalizador es poco tolerante al metanol a concentraciones de 2M y 3M, ya que la generación de corriente se ve afectada al incrementar la concentración de metanol.

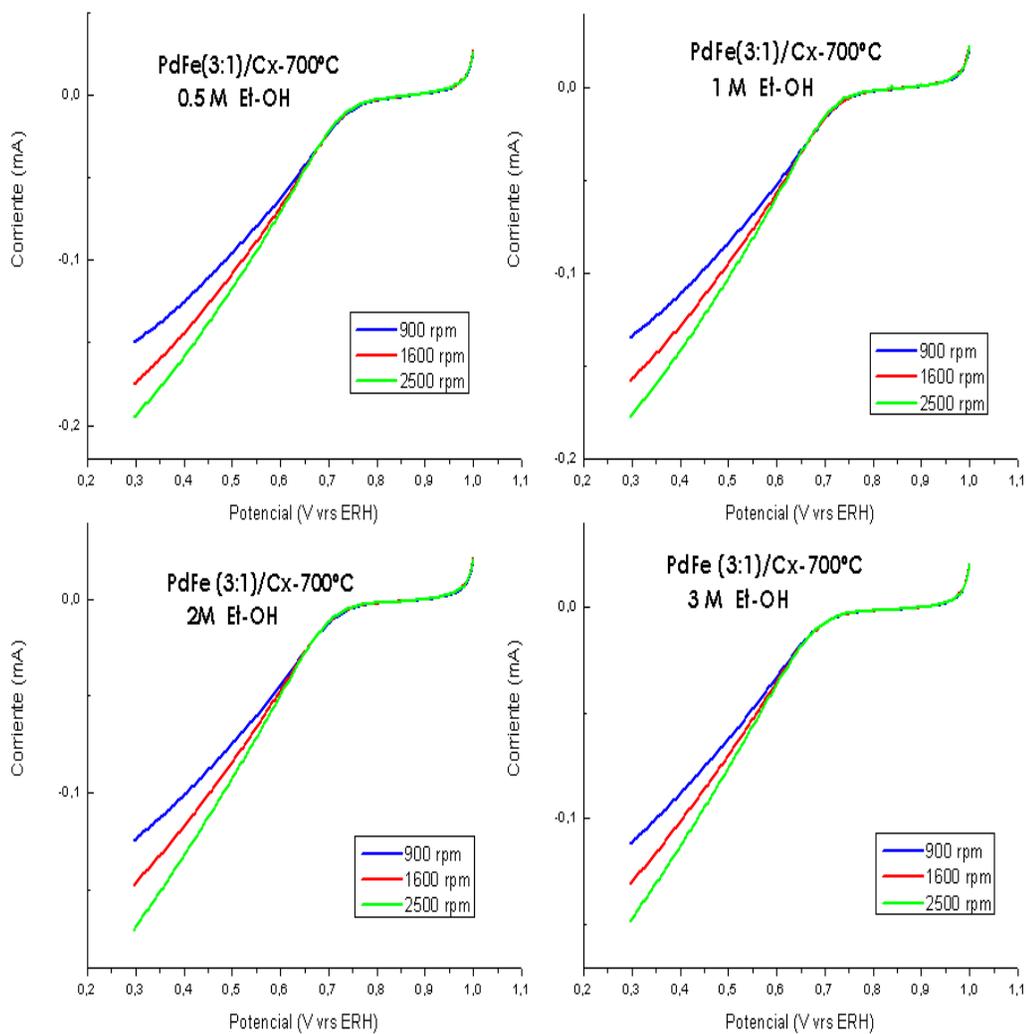


Fig.Nº.83 Curvas potenciométricas de la RRO del catalizador PdFe/Cx tratado a 700°C en presencia de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M.

En la fig. N°83 puede observarse como el catalizador es relativamente estable a la presencia de etanol; aunque la generación de corriente es baja, las altas concentraciones de etanol no hacen que el catalizador sea inestable de forma considerable.

5.14 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.14.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

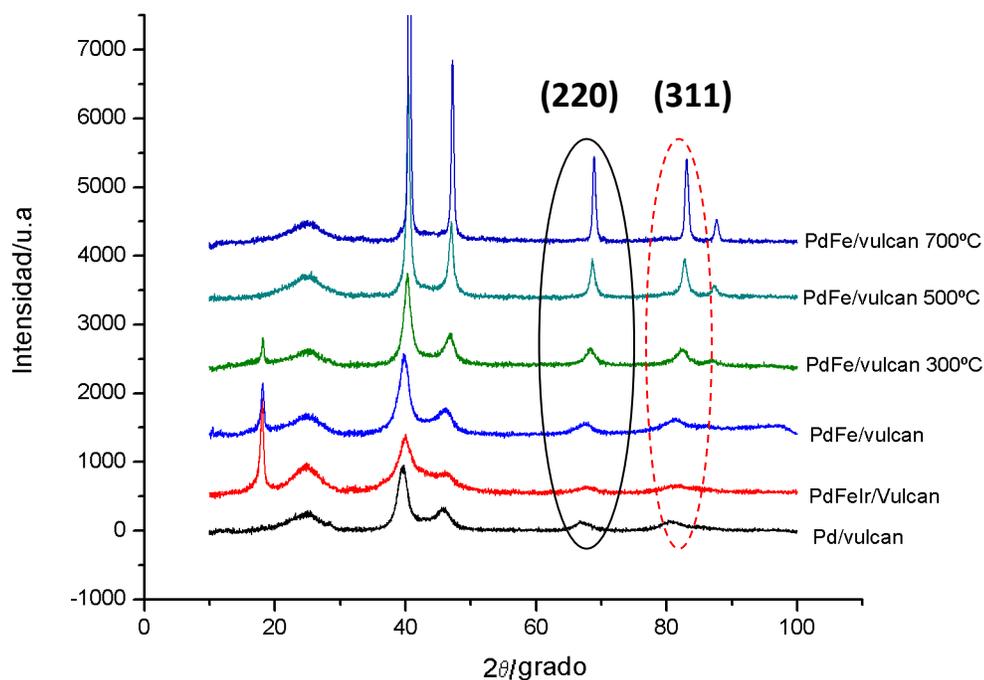


Fig.Nº84 Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados sobre carbón Vulcan XC-72.

Con base a los difractogramas obtenidos de los diferentes catalizadores mostrados en la figura N° 84 puede observarse que el pico 220 que representa la cara cristalina del paladio, se hace más alto a medida que aumenta la temperatura. Esto indica que el tamaño de la partícula aumenta, cuando aumenta la temperatura. Además se puede observar que los catalizadores de PdFe/Vulcan XC-72 presentan un incremento en el pico 311, así como la formación de nuevos picos entre los ángulos de 80 y 95 grados conforme aumenta la temperatura. Esto significa que el hierro se introduce en la

estructura cristalina del paladio interactuando también con la cara cristalina (311).

Tabla N° 13. Parámetros de red y tamaño de cristalita de catalizadores sintetizados soportados sobre carbón Vulcan XC-72.

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFe/Vulcan (Sin tratamiento térmico)	3.9343	3.8804
PdFe/Vulcan 300°C	3.8925	5.5874
PdFe/Vulcan 500°C	3.8735	12.397
PdFe/Vulcan 700°C	3.8587	17.891
PdFeIr/Vulcan	3.9138	2.4

En la tabla N°13, se muestran los resultados obtenidos del parámetro de red y el tamaño de la partícula de los diferentes catalizadores y puede observarse como el parámetro de red cambia, de acuerdo al tipo de aleación y tratamiento térmico, ya que el valor del parámetro de red de la forma cristalina del paladio es de 3.8901Å.

Estos cambios lo que reflejan son expansiones o contracciones del parámetro de red, o de la arista de la forma cristalina del paladio; comprobando de esta manera que dentro de la estructura cristalina del paladio, se encuentra incorporado el segundo metal de la aleación. Así como se puede notar que a medida que aumenta la temperatura del catalizador PdFe/Vulcan se incrementa el tamaño de la partícula.

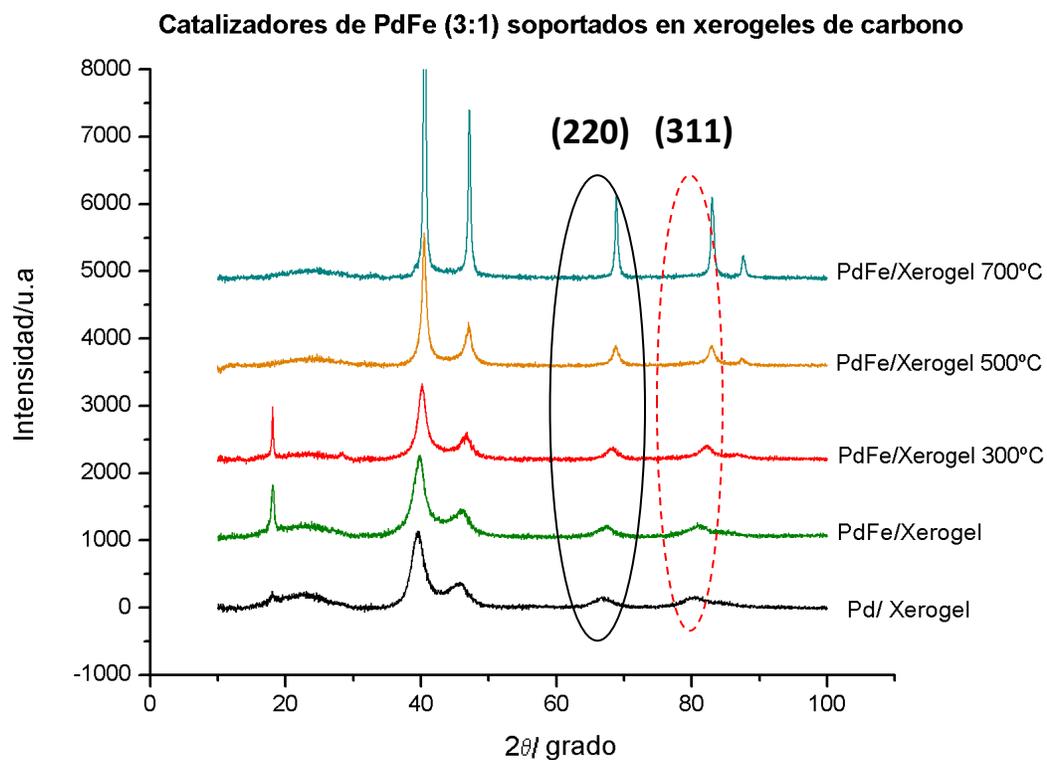


Fig.Nº85 Difractograma de Rayos X de los catalizadores sintetizados sobre xerogeles de carbono.

Tabla N° 14. Parámetros de red y tamaño de cristalita, de catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono.

CATALIZADOR/ SOPORTE	PARAMETRO DE RED (Å)	DIÁMETRO (nm)
PdFe/Xerogel (Sin tratamiento térmico)	3.9333	4.0414
PdFe/Xerogel 300°C	3.8940	5.6836
PdFe/Xerogel 500°C	3.8636	9.8024
PdFe/Xerogel 700°C	3.8606	20.993

Al igual que los difractogramas de los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72, se puede notar en la fig. N° 85, que en los difractogramas de los catalizadores, soportados sobre xerogeles de carbono hay un incremento del pico situado entre 60-70 grados, esto se debe a la formación de la aleación, que con el incremento de la temperatura se establece de forma más fuerte, interactuando en la cara 220 del paladio.

De igual forma se observa que entre los valores de 80-90 grados, se forman picos al incrementarse la temperatura, en los catalizadores de Pd-Fe; esto debido a la interacción del metal de la aleación con la cara 311 del paladio.

5.14.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para establecer notorias diferencias entre las curvas potenciométricas en las reacciones de RRO de los catalizadores sintetizados; se procedió a graficarlos a una revolución de 1600 rpm /(flujo convectivo medio), a una concentración de metanol y etanol 3M; esto para observar a primera vista, la influencia de estos alcoholes sobre el catalizador.

De esta manera se puede determinar cuales son los catalizadores de mayor eficiencia.

Cuando el fenómeno de crossover sucede en las DMFCs, el catalizador catódico está en contacto directo con metanol; esto conlleva a un decremento del voltaje de la pila y su eficiencia. Este efecto puede observarse en las graficas potenciométricas de la RRO; cuando la línea de la grafica se hace más lineal; y hay un levantamiento del vértice cercano a la finalización del barrido de potencial; esto ocasiona una generación de corriente menor.

Este estudio proporciona información muy importante del comportamiento del catalizador catódico, para la posible reducción de los efectos del crossover.

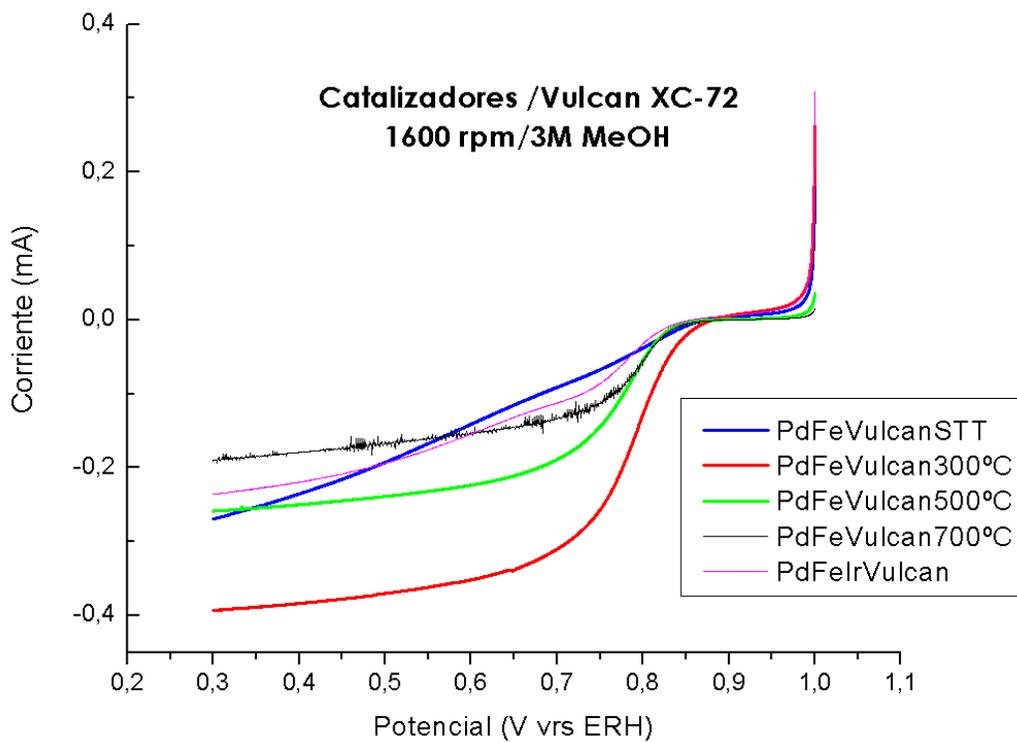


Fig.N°86 Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72 obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de metanol de 3M.

En la fig. N° 86, se puede observar que el catalizador PdFe/Vulcan tratado a 300°C presenta mejores resultados, debido a que tiene la mayor generación de corriente eléctrica durante el barrido de potencial.

Con base a los resultados obtenidos se puede establecer el orden de los catalizadores de mayor a menor eficiencia, de la forma siguiente:

PdFe/Vulcan a 300°C > PdFe/Vulcan STT > PdFe/Vulcan a 500°C > PdFeIr/Vulcan > PdFe/Vulcan a 700°C.

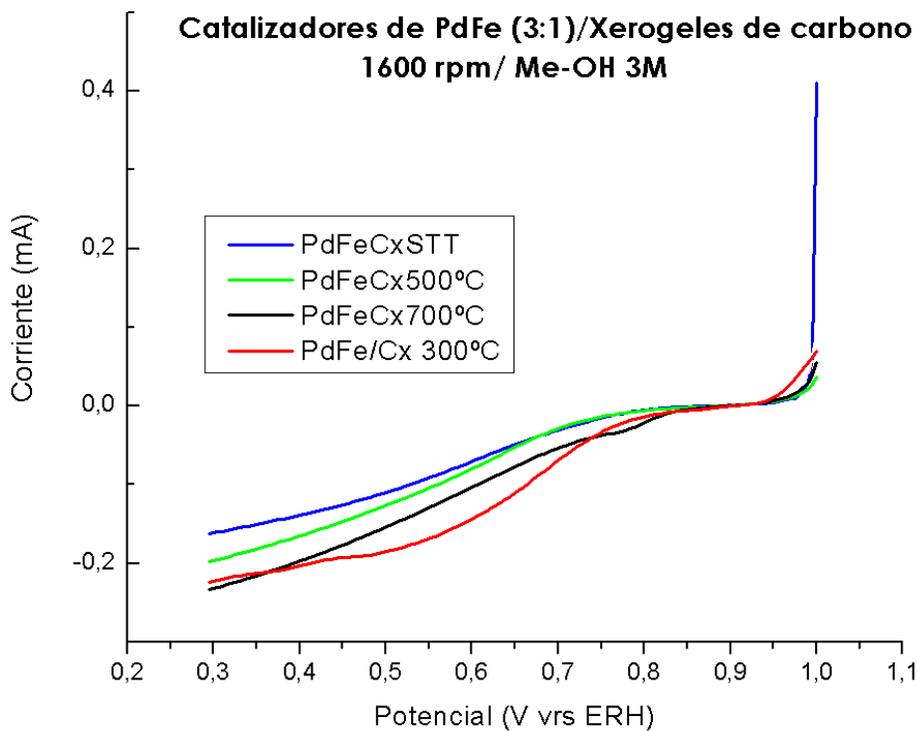


Fig.N°87 Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de metanol de 3M.

En la fig. N° 87, se puede observar que el catalizador PdFe/Cx tratado a 700°C presenta mejores resultados, debido a que tiene la mayor generación de corriente eléctrica durante el barrido de potencial.

Con base a los resultados obtenidos se puede establecer el orden de los catalizadores de mayor a menor eficiencia, de la forma siguiente:

PdFe/Cx a 700°C > PdFe/Cx a 300°C > PdFe/Cx a 500°C > PdFe/Cx STT.

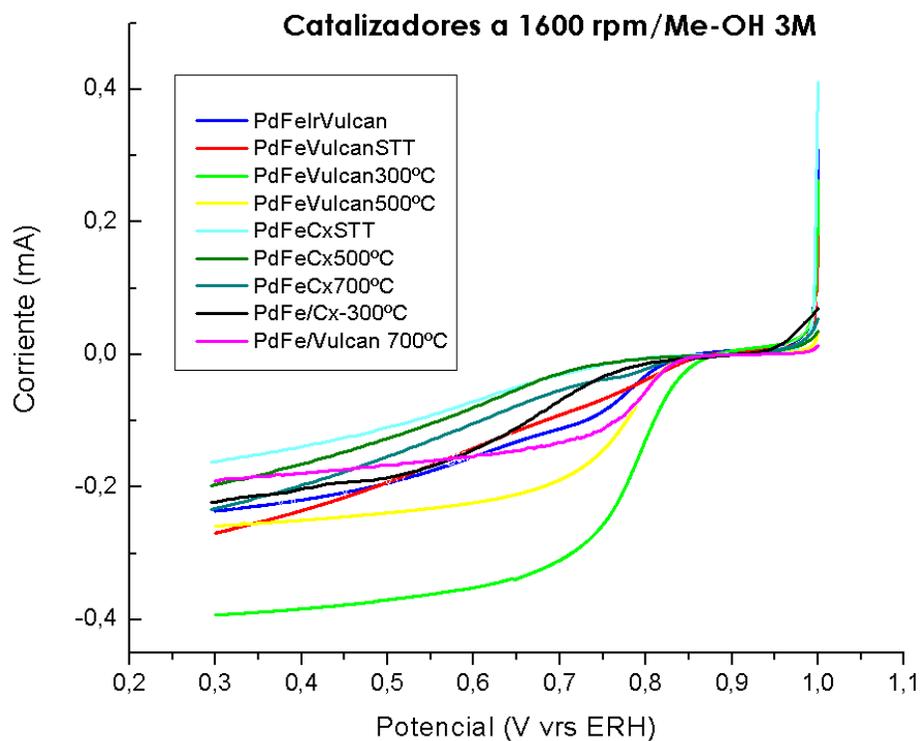


Fig.Nº88 Resumen de curvas potenciométricas de todos los catalizadores sintetizados obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de metanol de 3M.

Con base a los resultados obtenidos se puede establecer el orden de los catalizadores de mayor a menor eficiencia, de la forma siguiente:

PdFe/Vulcan 300°C > PdFe/Vulcan STT > PdFe/Vulcan 500°C > PdFeIr-Vulcan > PdFe/Cx a 700°C > PdFe/Cx a 300°C > PdFe/Cx a 500°C > PdFe-Vulcan 700°C > PdFe/Cx STT.

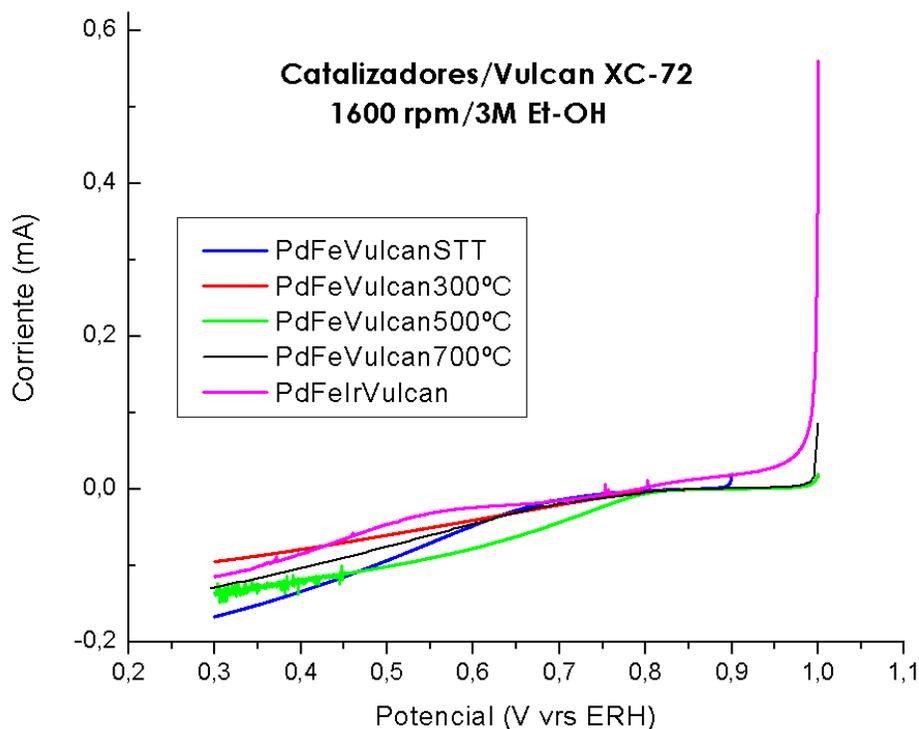


Fig.Nº89 Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72 obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de etanol de 3M.

En la fig. N° 89, se puede observar que el catalizador PdFe/Vulcan sin tratamiento térmico, presenta el mejor resultado, debido a que tiene la mayor generación de corriente eléctrica durante el barrido de potencial.

Con base a los resultados obtenidos se puede establecer el orden de los catalizadores de mayor a menor eficiencia en presencia de etanol, de la forma siguiente:

PdFe/Vulcan STT > PdFe /Vulcan a 500°C > PdFe /Vulcan 700°C > PdFeIr /Vulcan > PdFe /Vulcan a 300°C.

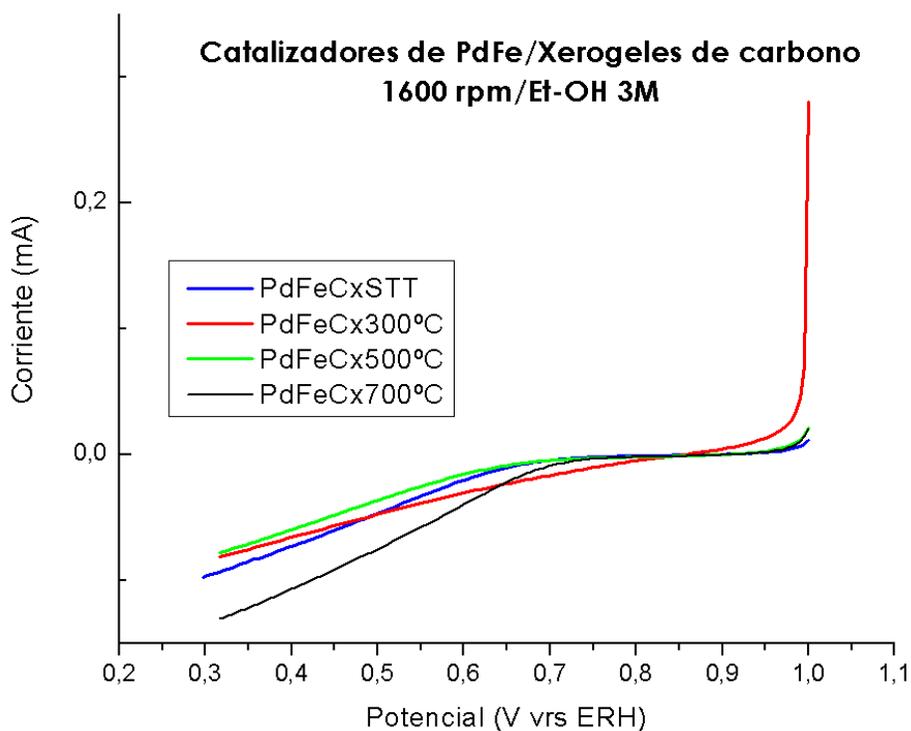


Fig.Nº 90 Curvas potenciométricas de catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y una concentración de etanol de 3M.

En la fig. Nº 90, se puede observar que el catalizador PdFe/Cx a 700°C, presenta el mejor resultado, debido a que tiene la mayor generación de corriente eléctrica durante el barrido de potencial.

Con base a los resultados obtenidos se puede establecer el orden de los catalizadores de mayor a menor eficiencia en presencia de etanol, de la forma siguiente:

PdFe/Cx a 700°C > PdFe/Cx STT > PdFe/Cx a 300°C > PdFe/Cx a 500°C.

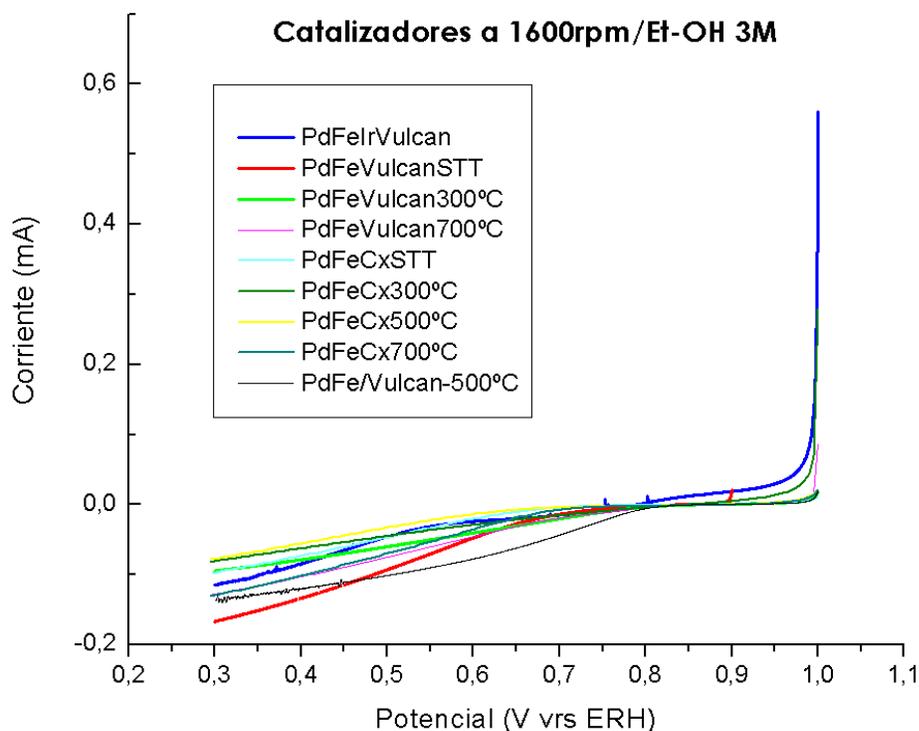


Fig.N°91 Resumen de curvas potenciometricas de todos los catalizadores sintetizados obtenidos a una velocidad de 1600 rpm y concentración de etanol de 3M.

En la fig. N° 91, se puede observar que el catalizador PdFe/Vulcan sin tratamiento térmico, presenta el mejor resultado, debido a que tiene la mayor generación de corriente eléctrica durante el barrido de potencial.

Con base a los resultados obtenidos se puede establecer el orden de los catalizadores de mayor a menor eficiencia en presencia de etanol, de la forma siguiente:

PdFe/Vulcan STT > PdFe/Vulcan a 500°C > PdFe/Vulcan a 700°C > PdFe/Cx a 700°C > PdFeIr/Vulcan > PdFe/Vulcan a 300°C > PdFe/Cx STT > PdFe/Cx a 300°C > PdFe/Cx a 500°C.

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

1. Con base a los resultados obtenidos de los difractogramas de los catalizadores de PdFe/Vulcan y PdFe/ Xerogeles de carbono con tratamiento térmico a las temperaturas de 300, 500 y 700°C, se demuestra que a medida que aumenta la temperatura aumenta el tamaño de la partícula del catalizador.
2. De acuerdo a los resultados obtenidos en los valores de parámetros de red de todos los catalizadores bimetálicos sintetizados; existe una disminución en dichos valores con respecto al del paladio puro, cuyo valor es de 3.8901 Å. Por lo que se comprueba que dentro de la estructura cristalina del paladio, se incorporó el segundo metal, formándose la aleación.
3. Con base al resultado del valor de parámetro de red de 3.9138 Å, del catalizador trimetálico de Pd-Fe-Ir/Vulcan XC-72, se demuestra la entrada del iridio a la estructura cristalina del paladio, por la evidente expansión del cristal.
4. Con base a los resultados obtenidos en las curvas potenciométricas de la RRO en presencia de metanol, a una concentración de 3M y una velocidad de trabajo de 1600 rpm, (Fig. N° 88) se comprobó que todos los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72 generan más corriente eléctrica que los catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono. Solo el catalizador de PdFe/Vulcan a 700°C presenta menor efectividad que los catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono, sin embargo presenta muy buena

tolerancia frente al etanol con un valor de generación de corriente de 0.15 mA.

5. De acuerdo a los resultados obtenidos en las curvas potenciométricas de RRO en presencia de metanol, a una concentración de 3M y una velocidad de 1600 rpm, se comprobó que el catalizador de PdFe/vulcan tratado a 300°C, fue el que presentó mejor tolerancia al metanol de todos los catalizadores sintetizados (Fig. N°88), con una generación de corriente de 0.38 mA. Sin embargo, es el que presenta menor efectividad frente a la RRO en presencia de etanol de los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan (Fig. N°89). Los resultados electroquímicos favorables de este catalizador pueden atribuirse a la distribución homogénea de las partículas metálicas sobre el soporte carbonoso y por el tamaño de partícula de 5.5874 nm, obtenido durante el tratamiento térmico.

6. De acuerdo a los valores obtenidos en las curvas potenciométricas de la RRO en presencia de etanol, que muestran las fig. N°89 y fig.N°91, se demuestra que el catalizador de PdFe/Vulcan sin tratamiento térmico, es el que presentó un resultado de generación de corriente de 0.184 mA, siendo éste el mayor valor. Por lo que se establece un orden de mayor a menor generación de corriente en presencia de etanol a una concentración de 3M y a una velocidad de 1600 rpm de la forma siguiente:

PdFe/VulcanSTT > PdFe/Vulcan a 500°C > PdFe/Vulcan a 700°C > PdFe/Cx a 700°C > PdFeIr/Vulcan > PdFe/Vulcan a 300°C > PdFe/CxSTT > PdFe/Cx a 300°C > PdFe/Cx a 500°C.

7. De acuerdo a los resultados obtenidos en las curvas potenciométricas de la RRO en presencia de metanol y etanol a una concentración 3M y una velocidad de 1600 rpm, que se muestran en la figuras N° 88 y 91, el catalizador de PdFe/Vulcan tratado a una temperatura de 500°C presentó una mayor tolerancia a ambos alcoholes con respecto a los demás catalizadores sintetizados.

8. De acuerdo a los resultados obtenidos en las curvas potenciométricas de la RRO en presencia de etanol y metanol, a una concentración de 3M y una velocidad de 1600 rpm (Fig. N° 88 y 91), de los catalizadores de PdFe, soportados sobre xerogeles de carbono; el catalizador PdFe/Xerogel de carbono tratado a la temperatura de 700°C presentó una mayor tolerancia a ambos alcoholes, manteniendo una generación de corriente estable y superior al resto de los catalizadores soportados en xerogeles de carbono. Por lo que se puede establecerse el siguiente orden decreciente de generación de corriente:
En presencia de metanol: PdFe a 700°C > PdCx a 300°C > PdFe a 500°C > PdFe STT.
En presencia de etanol: PdFe-700°C > PdFe-STT > PdFe a 300°C > PdFe a 500°C.

9. Con base a los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica, puede comprobarse que el tratamiento térmico influye drásticamente en los resultados electroquímicos de las curvas potenciométricas en presencia de etanol y metanol: pues los mejores resultados los presentan, en su mayoría los catalizadores tratados térmicamente.

CAPITULO VII
RECOMENDACIONES

7. RECOMENDACIONES

1. Que con los catalizadores que presentaron los mejores resultados electroquímicos se debe continuar con la siguiente etapa de investigación, sometiéndolos a prueba en una monocelda de combustible experimental. Los catalizadores fueron: PdFe/Vulcan tratado a 300°C, PdFe/Cx tratado a 700°C, PdFe/Vulcan sin tratamiento térmico y el PdFe/Vulca tratado a 500°C.
2. Experimentar nuevos métodos de síntesis con Los catalizadores estudiados en esta investigación, para comprobar si la tolerancia ante el metanol y etanol tiene relación con el tamaño de partícula que se obtuvo en la metodología empleada.
3. Realizar las síntesis de tres catalizadores de Pd-Fe-Ir, soportados sobre carbón Vulcan XC-72, y posteriormente tratarlos térmicamente, a las temperaturas de 300, 500 y 700°C para comparar los resultados electroquímicos obtenidos por el catalizador de Pd-Fe-Ir sin tratamiento térmico, y determinar si el tratamiento térmico influye en su tolerancia al metanol ó etanol.
4. Realizar las síntesis de catalizadores de PdFe (3:1)/Vulcan XC-72 y PdFe (3:1)/Xerogeles de carbono y posteriormente realizarles un tratamiento térmico a 300, 500 y 700 °C; durante un periodo de tiempo más corto para determinar si el tamaño de partícula puede controlarse y tratar de mejorar los resultados electroquímicos obtenidos en este estudio.
5. Experimentar con diferentes relaciones atómicas para la síntesis de catalizadores de Pd, Fe e Ir, soportados sobre carbón Vulcan y xerogeles

de carbono, para establecer un comparativo del comportamiento con las aleaciones binarias y ternarias sintetizadas en esta investigación.

6. Fortalecer los vínculos académicos y de investigación entre la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador con instituciones públicas y/o privadas, nacionales e internacionales, con el objetivo de obtener apoyo en la investigación científica en el área de las celdas de combustible y promover el desarrollo de otros nuevos estudios relacionados con ésta tecnología, y de esta forma proporcionar un aporte valioso e innovador en la solución a problemas energéticos que se tienen en la actualidad además de promover la investigación en la Facultad de Farmacia .

BIBLIOGRAFÍA

1. Acuña Garrido F, Muñoz Yi V. Celdas de combustible, una alternativa para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI. Universidad del norte.2011.
2. Alfonso Vante N. Electroquímica y electrocatálisis. Vol I. Buenos aires. E-libro net. 2003.
3. Allen J.B., Larry F. Electrochemical Methods, fundamentals and applications. 2^ada edición. USA. John Wiley& Sons.Inc. 2001.
4. Andujar J.M., Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. 2009. Renewable and Sustainable Energy Reviews .13 (2009) 2309–2322
5. Antoine O., Bultel Y., Durand R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion® .2001. Journal of Electroanalytical Chemistry.499 (2001) 85 – 94 .
6. Argyropoulos P., Scott K., Taama W.M. Carbon dioxide evolution patterns in direct methanol fuel cells .1999. Electrochimica Acta 44 (1999) 3575±3584 .
7. Arvia J., Giordano MC. Introducción a la electrocatálisis. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos .Programa regional de desarrollo científico y tecnológico. Washington DC.1983.

8. Atkins P. Physical chemistry. 8 ed. USA. Oxford press. 2006.
9. Bagotsky V.S. Fundamentals of electrochemistry. 2^a ed. USA. Wiley-Interscience. 2006.
10. Basri S., Kamarudin S.K., Daud W.R., Yaakub Z. Review. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC) .2010. International Journal of hydrogen energy 35 (2010) 7957 e 7970.
11. Bouwmeester H.J.M. Handbook of solid state electrochemistry. USA. CRC press.1997.
12. Brandao L., Rodrigues J., Madeira L.M., Mendes A. Methanol crossover reduction by Nafion modification with palladium composite nanoparticles: Application to direct methanol fuel cells .2010. International Journal of hydrogen energy 35(2010)11561 e11567 .
13. Büchi F., Naba M., Schmidt T. Polymer electrolyte fuel cell durability. USA. Springer. 2009.
14. Calvo E., Ania C., Zubizarreta L., Menendez J.A., Arenillas A. Exploring new routes in the synthesis of carbon xerogels for their application in electric double-layer capacitor. 2010. Energy & fuels. 24 3334-3339.
15. Caparrós MJ. Tecnologías del hidrógeno y las pilas de combustible. En: II Jornadas Técnicas de Ciencias Ambientales. Madrid. España. 2004; 4-9p.

16. Casalegno A., Grassini P., Marchesi R. Experimental analysis of methanol cross-over in a direct methanol fuel cell. 2006. Applied Thermal Engineering 27 (2007) 748–754.
17. Chang R. Química. 7 ed. Colombia. Mc.Graw-Hill. 2002.
18. Dahlin G., Strom K. Lithium Batteries, research, technology and applications. New York. USA. Nova Science Publisher Inc. 2010.
19. Damaskin B.B., Petri O.A. Fundamentos de la electroquímica teórica. Moscú. Mir. 1981.
20. Droguett E.S. Elementos de catálisis heterogénea. USA. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. 1983.
21. Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry of elements. 2 ed. Great Britain. Butterworth Heinemann. 1998.
22. Hatanaka T., Hasegawa N., Kamiya A., Kawasumi M., Morimoto Y., Kawahara K. Cell performances of direct methanol fuel cells with grafted membranes. 2002. Fuel 81 (2002) 2173–2176.
23. Heinzl A., Barragán VM. A review of the state-of-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells.
24. Huggins R. Advances batteries. USA. Springer. 2009.
25. Jaraldos M. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid. España. Consejo superior de investigaciones científicas. 2002.

26. Kamarudina S.K., Achmada F., Dauda W.R.W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. 2009. International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 6902–6916.
27. Kanellopoulos N. Nanoporous materials. Advances techniques for characterization, modeling and processing. USA. CRC press. 2011.
28. King R.B. Encyclopedia of inorganic chemistry. 2 de. Wiley.
29. Korita J., Dvorak J., Kavan L. Principles of electrochemistry. 2^a ed. USA. John Wiley & Sons. 1993.
30. Kucher A. Tecnología de metales. Moscú. Mir. 1989.
31. Kulikovskiy A. Analytical modelling of fuel cells. Netherlands. Elsevier. 2010.
32. Lide D. Handbook of chemistry and physics. 90 ed. USA. CRC press. Talor & Francis group. 2010.
33. Machado B., Gomes H., Serp P., Kalck P., Figueiredo J., Faria J. Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications 2010. Catalysis Today 149 (2010) 358–364.
34. Maron S., Prutton C. Fundamentos de fisicoquímica. Limusa editores. 2005.

35. Molchanova V., Shchuchkinb M., Zaikovskii V., Bogdanova S., Zaitseva N. Sorbents and Supports Based on Nanoporous Carbon Xerogels. 2008. Kinetics and Catalysis. Vol. 49, No. 5, pp. 702–707
36. Morales A. Electro-metalurgia. Antofagasta. Chile. Universidad Católica del Norte. 2003.
37. Mortimer R. Physical chemistry. 3 ed. Canadá. Elsevier. AP. 2008.
38. Mustain W., Prakash J. Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media Power Source. 2007. 170 (2007) 28–37.
39. Oliveira V.B., Rangel C.M., Pinto A.M.F.R. Modelling and experimental studies on a direct methanol fuel cell working under low methanol crossover and high methanol concentrations. International journal of hydrogen energy 34 (2009) 6443–6451.
40. Pastor Tejera E. Curso de Electroquímica aplicada. San Salvador. El Salvador. 2008.
41. Rubinstein J. Physical electrochemistry. USA. Marcel Dekker. 1995.
42. Roquero Tejada P. Proyecto: Desarrollo de catalizadores para celdas de combustible .2005.
43. Santamarta Flórez J. Las energías renovables son el futuro. World Watch. 2004.

44. Savadogo O., Lee K., Mitsushima S., Kamiya N. y K.I. Ota. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry communications*. 6(2004) 105-10.
45. Schmickler W., Santos E. *Interfacial electrochemistry*. 2^a ed. USA. Springer. 2010.
46. Shao M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *Power Source*. 196 (2011) 2433–2444
47. Shao M.H., Huang T., Liu P., Zhang J., Sasaki K., M.B. Vukmirovic. Palladium monolayer and palladium alloys electrocatalysts for oxygen reduction. *Langmuir*. 2006. 22, 10409-10415.
48. Shen S., Zhao T., Xu J.B. Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. 2010. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 9179–9184.
49. Silberberg M. *Química general*. México. Mac grawHill. 2002.
50. Song S., Wang Y., Tsiakaras P., Shen P.K. Direct alcohol fuel cells: A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst. 2007. *Applied Catalysis B: Environmental*. 78 (2008) 381–387.
51. Spencer J.N. *Química estructura y dinámica*. México. Editorial Continental. 2000.
52. Szwackin N. *Basic elements of crystallography*. Singapore. Pan Stanford Publishing. 2010.

53. Tang Y., Cao S., Chen Y., Lu T., Zhou Y., Lu L. et. al. Effect of Fe state on electrocatalytic activity of Pd–Fe/C catalyst for oxygen reduction (2010). *Applied Surface Science* 256 (2010) 4196–4200.
54. Tarasevich M.R., Zhutaeva G.V., Bogdanovskaya V.A., Radina M.V., Ehrenburg M.R., Chalykh A.E. Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium–iron system. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5108–5118.
55. Tarasevich M.R., Chalykh A.E., Bogdanovskaya V. A., Kuznetsova L.N., Kapustina N.A., Efremov B.N., et. al. Kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction at CoPd system synthesized on XC-72. *Electrochimica Acta* 51(2006)4455-4462.
56. Técnicas de síntesis y caracterización fisicoquímica y electroquímica de catalizadores soportados sobre carbones, desarrolladas en el Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología de la Universidad de La Laguna, Tenerife, España.
57. Venkateswara Ch., Viswanathan B. Carbon supported Pd–Co–Mo alloy as an alternative to Pt for oxygen reduction in direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2010.55 (2010) 3002–3007.
58. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. Handbook of fuel cells. Fundamentals technology and applications electrocatalysis. Vol 2. WILEY. 2007.

59. Wang J. Analytical electrochemistry. 3^a ed. USA. WILEY-VCH.2006.
60. Wang W., Zheng D., Du C., Zou Z., Zhang X., Xia B. et. al. Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* 2007. 167 (2007)243–249.
61. Wilkinson D., Zhang J., Hui R. Proton exchange membrane fuel cells. USA. CRC press. Taylor & Francis group. 2010.
62. Zanello P. Inorganic electrochemistry. British. R.S.C. 2003.
63. Zeid A., Kim D., Soo H., Kim L. Temperature dependence of morphology and oxygen reduction reaction activity for carbon-supported Pd–Co electrocatalysts. 2010. *J Appl Electrochem* 10.1007/s10800-010-0177-8.
64. Zhao J., Sarkar A., Manthiram A. Synthesis and characterization of Pd-Ni nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1756–1765.
65. Zhang L., Lee K., Zhang J. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd–Co alloy electrocatalysts. *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3088–3094.
66. Zheivot V., Molchanov V., Zaikovskii V., Krivoruchko V.N., Zaitseva N.A. Carbon xerogels: Nano- and adsorption textures, chemical nature of the surface and gas chromatography properties. 2009. *Microporous and mesoporous materials* 130 (2010) 7-13.
67. Zoski G.C. Handbook of electrochemistry. USA. Elsevier. 2007.

ANEXOS

ANEXO N° 1
CÁLCULOS

SINTESIS DE 50 mg DE CATALIZADOR DE PALADIO, HIERRO E IRIDO (2:1:1).

a) Determinación del porcentaje en peso de metales en la solución.

$$\frac{50 \text{ mg}}{80\%} \times 20\% = 12.5 \text{ mg de mezcla metalica}$$

b) Utilizando la ecuación del número de moles $n = m/M$; igualar las masas para determinar el número de moles equivalentes.

$$0.0125 \text{ g} = 2nM_{\text{Pd}} + nM_{\text{Fe}} + nM_{\text{Ir}}$$

Sustituyendo las masas moleculares y despejando n, se obtiene:

$$n = 3.072 \times 10^{-5}$$

c) Determinación del peso de cada metal en el catalizador.

- Paladio. Utilizando PdCl_2 al 99%.

$$3.0720 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{106.42 \text{ gPd}}{1 \text{ moldePd}} \times \frac{177.36 \text{ gPdCl}_2}{106.42 \text{ gPd}} \times \frac{100 \text{ gsal}}{99 \text{ gPdCl}_2} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times 2$$

$$= 11.00 \text{ mg de Cloruro de paladio}$$

- Hierro. Utilizando $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 99%.

$$3.0720 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{55.84 \text{ gFe}}{1 \text{ molFe}} \times \frac{198.75 \text{ gFeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{55.84 \text{ gFe}} \times \frac{100 \text{ gsal}}{99 \text{ gFeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$$

$$\times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 6.167 \text{ mg de Dicloruro de Hierro.}$$

- Iridio. Utilizando $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en HCL al 20%. Ir (1g/L).

$$3.0720 \times 10^{-5} \times \frac{192.22 \text{ gIr}}{1 \text{ moldeIr}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ gdeIr}} = 5.9 \text{ mL de solución de Iridio}$$

SINTESIS DE 200 mg DE CATALIZADOR DE PALADIO- HIERRO (3:1).

a) Determinación del porcentaje en peso de metales en la solución.

$$\frac{200 \text{ mg}}{80\%} \times 20\% = 50 \text{ mg de mezcla metalica}$$

b) Utilizando la ecuación del número de moles $n = m/M$; igualar las masas para determinar el número de moles equivalentes.

$$0.05 \text{ g} = 3nM_{\text{Pd}} + nM_{\text{Fe}}$$

Sustituyendo las masas moleculares y despejando n, se obtiene:

$$n = 1.3329 \times 10^{-5}$$

c) Determinación del peso de cada metal en el catalizador.

- Paladio. Utilizando PdCl_2 al 99%.

$$1.3329 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{106.42 \text{ gPd}}{1 \text{ mol de Pd}} \times \frac{177.36 \text{ gPdCl}_2}{106.42 \text{ gPd}} \times \frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ gPdCl}_2} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times 3$$
$$= 71.62 \text{ mg de Cloruro de paladio}$$

- Hierro. Utilizando $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 99%.

$$1.3329 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{55.84 \text{ gFe}}{1 \text{ mol Fe}} \times \frac{198.75 \text{ gFeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{55.84 \text{ gFe}} \times \frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ gFeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$$
$$\times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 26.758 \text{ mg de Dicloruro de Hierro}$$

PREPARACION DE SOLUCION DE ACIDO SULFURICO AL 0.5 M

Se preparan 1000 ml, a partir de Acido sulfúrico concentrado al 97% de pureza, y $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$.

- a) Utilizando la formula de molaridad, se despejan los gramos de H_2SO_4 .

$$g_{\text{Acido sulfúrico}} = M \times V \times \mathcal{M}$$

$$g = (0.5M) \times (1L) \times \left(98.08 \frac{g}{mol}\right) = 49.04 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

- b) Por medio de la pureza los gramos de Acido concentrado a pesar.

$$49.04 g_{\text{Acido}} \times \frac{100 \text{ g solucion}}{97 \text{ g de Acido}} = 50.556 \text{ g de solucion concentrada}$$

- c) Con la densidad, calcular el volumen a medir.

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{50.556 \text{ g}}{1.84 \text{ g/ml}} = 27.48 \text{ ml de acido concentrado}$$

PREPARACION DE SOLUCIONES DE METANOL A CONCENTRACIONES DE 0.5 M, 1M, 2M Y 3M.

Partiendo de una solución 3M de metanol con solución de Acido sulfúrico como electrolito de fondo; se realizan las respectivas diluciones para las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M. $\mathcal{M}_{\text{metanol}} = 32.04 \text{ g/mol}$, $\rho = 0.79 \text{ g/ml}$.

- Solución 3M, 100ml. Despejando los g, de la formula de molaridad se tiene:

$$g_{\text{Metanol}} = (3M) \times (0.1L) \times \left(32.04 \frac{g}{mol}\right) = 9.612 \text{ g de Metanol}$$

Con pureza del 99.9%, se tiene que:

$$\begin{aligned} & 9.612 g_{\text{Metanol}} \times \frac{100 \text{ g solucion}}{99.9 \text{ g de Acido}} \\ & = 9.709 \text{ g de solucion concentrada de metanol} \end{aligned}$$

El volumen a medir de solución concentrada de metanol, es de:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{9.709 \text{ g}}{0.79 \text{ g/ml}} = 12.289 \text{ ml de metanol concentrado}$$

Medir volumen anterior y llevar a volumen con solución de ácido sulfúrico al 0.5 M.

1. Para preparar 50 ml de solución 2M, se procede a tomar una alícuota de la solución 3M de metanol, calculada de la siguiente forma:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$2M \times \frac{50 \text{ ml}}{3M} = V_1 = 33.3 \text{ ml}$$

2. Para la solución 1M.

$$1M \times \frac{50 \text{ ml}}{3M} = V_1 = 16.66 \text{ ml}$$

3. Para la solución 0.5M.

$$0.5M \times \frac{50 \text{ ml}}{3M} = V_1 = 8.33 \text{ ml}$$

Todas las soluciones, se llevan a volumen con solución de ácido sulfúrico al 0.5 M.

Nota: Para las soluciones de etanol a las concentraciones de 0.5M, 1M, 2M y 3M, el cálculo es el mismo que las soluciones de metanol; con los respectivos cambios de peso molecular y densidad. La pureza y volúmenes son los mismos.

ANEXO N° 2
IMÁGENES DE EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS



Fig. N° 92 Difractómetro universal CarlsZeis-Jena URD-6 operando con una radiación Cu ($\lambda=0.15406$ nm) generada a 45 kV y 40mA



Fig. N° 93 Detector EDX acoplado a microscopio electrónico de barrido JeolJem modelo 1010 con un detector de silicio, con ventana de Be. 20 KeV.



Fig.N° 94 Horno tubular.

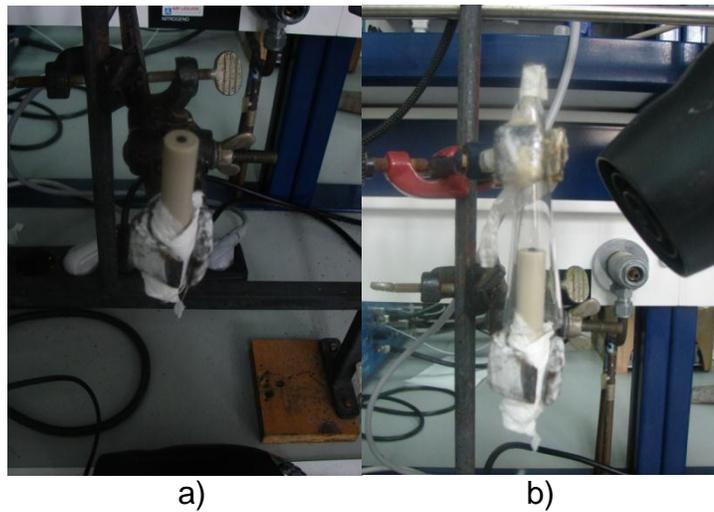


Fig. N° 95 Preparación de tinta catalítica sobre el electrodo

- a) Deposición de la tinta catalítica sobre el área del electrodo.
- b) Campana con atmosfera de Argón, para acelerar el secado de la tinta.

ANEXO N°3
ESQUEMA DE SINTESIS DE ELECTROCATALIZADORES

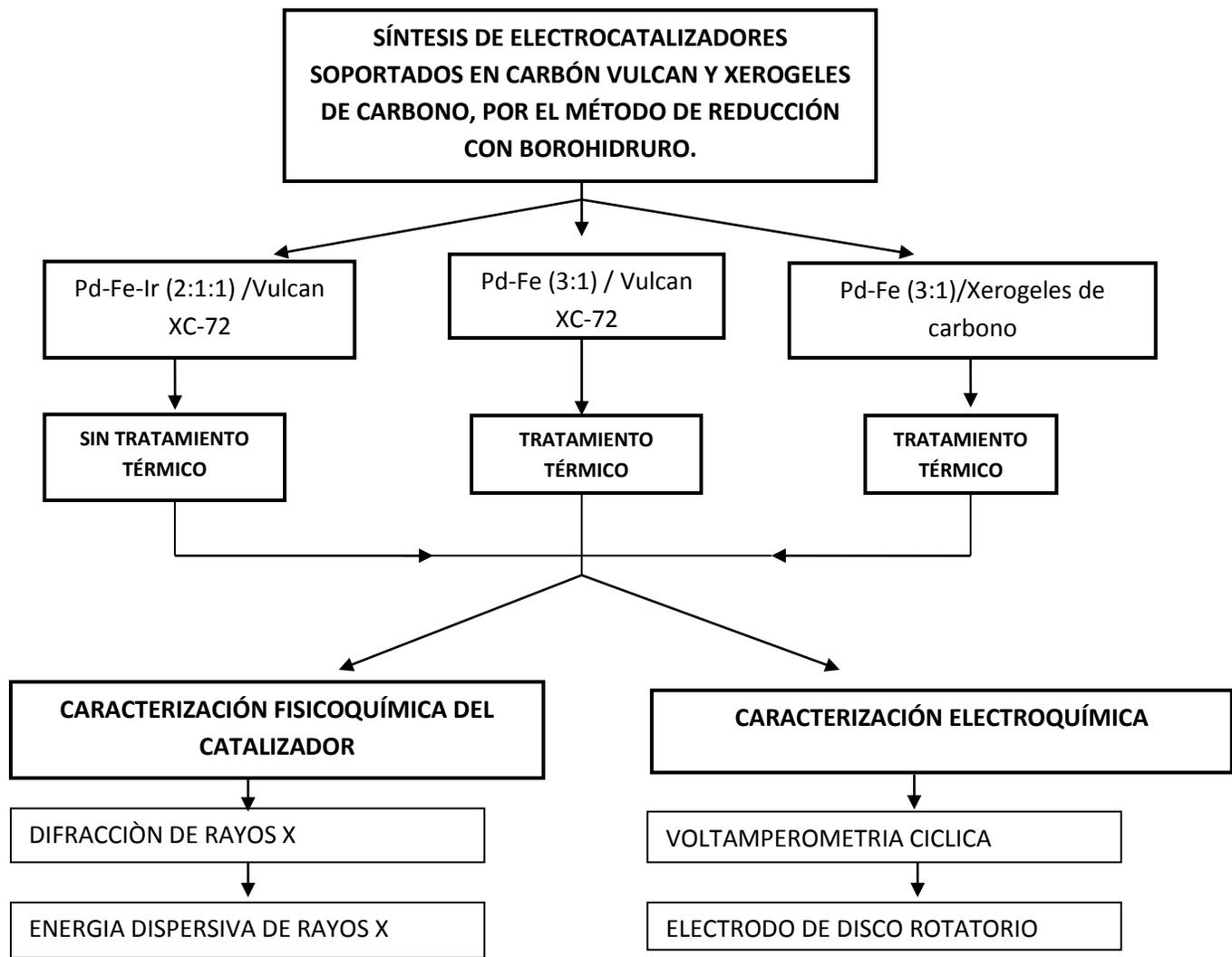


Fig. N° 96 Síntesis y caracterizaciones realizadas a los electrocatalizadores de la investigación.