



**Universidad Nacional Autónoma de México**

---

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.**  
Instituto de Investigaciones en Materiales

**Caracterización de materiales Alúmina-Zirconia Carbonizados para posible aplicación como soportes de catalizadores en celdas de combustible.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Alma Beatriz Santibáñez Mendieta.

Tutor: Pedro Roquero Tejeda.





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos.**

**Al CONACYT por el apoyo económico brindado**

**Este trabajo fue realizado como parte del macroproyecto *La Ciudad Universitaria y la Energía*, de la UNAM.**

**Al Dr. Pedro Roquero Tejeda;  
Por el apoyo como tutor, que fue excelente.**

**Al Dr. Gonzalo González Reyes y a la Dra. Ma Elena Villafuerte C;  
Por el apoyo académico como mi comité tutorial con buenas preguntas.**

**A la Ing. Leticia baños, Ing. Esteban Fregoso e Ing. Ivan Puente Lee  
Por el apoyo técnico brindado en los análisis de Rayos X, de TG y TEM respectivamente.**

**A la Dra. Tatiana Klimova, Dr. Rogelio Cuevas, Dra. Ana Ocampo e Ing. Blanca Salas,  
Por la asistencia docente en el desarrollo experimental y análisis de resultados**

**A mis padres, a tooda mi familia y amigos,  
Por su confianza que me ayudó a que yo pudiera confiar también.**

# Índice

<b>Resumen.....</b>	<b>1</b>
<b>Antecedentes.....</b>	<b>2</b>
<b>Objetivo.....</b>	<b>3</b>
<i>Hipótesis.....</i>	<i>3</i>
<b>Marco Teórico.....</b>	<b>4</b>
<i>Celdas electroquímicas.....</i>	<i>4</i>
<i>Alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>6</i>
<i>Zirconia.....</i>	<i>11</i>
<i>Sistema Zirconia-Alúmina.....</i>	<i>15</i>
<i>Método de preparación de soportes catalíticos.....</i>	<i>17</i>
<i>Caracterización Física.....</i>	<i>22</i>
<i>Caracterización electroquímica.....</i>	<i>36</i>
<i>Métodos estadísticos.....</i>	<i>41</i>
<b>Desarrollo experimental.....</b>	<b>47</b>
<i>Síntesis de los materiales.....</i>	<i>47</i>
<i>Carbonización del material.....</i>	<i>50</i>
<i>Preparación de electrodos.....</i>	<i>51</i>
<i>Pruebas electroquímicas.....</i>	<i>52</i>
<b>Resultados.....</b>	<b>53</b>
<i>Síntesis de los materiales.....</i>	<i>53</i>
<i>Carbonización.....</i>	<i>60</i>
<i>Caracterización electroquímica.....</i>	<i>63</i>
<b>Análisis de resultados.....</b>	<b>66</b>
<i>Síntesis de los materiales.....</i>	<i>66</i>
<i>Carbonización.....</i>	<i>77</i>
<i>Caracterización electroquímica.....</i>	<i>77</i>
<i>Discusión de Resultados.....</i>	<i>84</i>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>86</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>86</b>
<b>Índice de figuras.....</b>	<b>88</b>
<b>Índice de tablas.....</b>	<b>90</b>
<b>Anexo I. Isotermas de adsorción.....</b>	<b>91</b>

<b>Anexo II. Distribución de tamaño de poro. ....</b>	<b>95</b>
<b>Anexo III. Análisis por desorción térmica programada (TPD).....</b>	<b>96</b>
<b>Anexo IV. Difractogramas. ....</b>	<b>97</b>
<b>Anexo V. Análisis Termogravimétrico.....</b>	<b>100</b>
<b>Anexo VI. Potencial a circuito abierto. ....</b>	<b>101</b>
<b>Anexo VII. Voltamperometría cíclica (diferentes rapideces). ....</b>	<b>103</b>
<b>Anexo VIII. Voltamperometría cíclica (diferentes materiales) .....</b>	<b>104</b>
<b>Anexo IX. Datos de cálculos de pendientes de curvas de VC. ....</b>	<b>108</b>
<b>Anexo X. Voltamperometría Cíclica (diferentes tiempos de carbonización). ....</b>	<b>112</b>
<b>Anexo X. Gráfico de líneas de pendientes de VC.....</b>	<b>117</b>

## Resumen

Los materiales usados como soportes catalizadores de ánodos y cátodos en celdas electroquímicas, deben presentar alta conductividad, estos electrodos están hechos normalmente del depósito de una fase activa sobre un soporte conductor como el carbón. Pero estos electrodos soportados en carbón tienen las desventajas de presentar una alta capacitancia cuando se utilizan en soluciones acuosas, y de no ser fácil el análisis con técnicas de FTIR o Raman debido a la absorción de casi la totalidad de la energía irradiada en ellos.

Este proyecto presenta el desarrollo de nuevos soportes catalíticos con la posibilidad de usarse como electrodos para celdas electroquímicas.

Se prepararon los materiales Alúmina-Zirconia siguiendo el método sol-gel a diferentes proporciones de cada óxido ( $ZrO_2$ : 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00). Para proveer al material de electroconductividad, se depositó carbón por pirólisis de ciclohexeno, en un reactor a 400 °C a diferentes tiempos.

Para caracterizar los materiales sintetizados, se usó la técnica de adsorción de nitrógeno y se observó el área superficial BET y la distribución de poro, también se determinó la estructura del material por difracción de rayos X (XRD). Para determinar la acidez superficial se utilizó la desorción Termoprogramada (TPD) de amoníaco, y para cuantificar el carbón depositado se utilizó el análisis termogravimétrico.

Se elaboraron electrodos a partir de una pasta del material carbonizado con resina de Nafion®. El comportamiento como material de electrodo fue evaluado utilizando voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos con una disolución de ácido sulfúrico en agua como medio electrolítico. Se usó platino como contra-electrodo y un electrodo de Calomel Saturado como referencia.

La combinación de ambos óxidos permite un ajuste preciso de propiedades texturales y un control adecuado del grado de carbonización.

Se encontró que el carbón se deposita con facilidad sobre la alúmina amorfa, mientras que el grado de carbonización de la zirconia pura es muy bajo. La respuesta electroquímica de los materiales sintetizados fue mejor mientras mayor fue la cantidad de Zirconia en el soporte, puesto que la resistencia eléctrica fue muy baja en estos materiales.

---

## Antecedentes

Los sólidos que se utilizan como catalizadores en ánodos y cátodos de celdas electroquímicas deben ser electro-conductores. Algunos materiales para estas aplicaciones se fabrican mediante el depósito de una fase activa (por ejemplo Platino) dispersa sobre un soporte conductor (por ejemplo Carbón). Sin embargo estos electrodos de carbón modificados presentan algunas desventajas:

- Son hidrofóbicos, por lo que muestran una capacitancia importante cuando se emplean en combinación con electrolitos o combustibles acuosos.
- Es difícil el estudio por técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman) por el tipo de grafito (Vulcan) que se suele usar más comúnmente en estos catalizadores, pues el material absorbe la casi totalidad de la energía con que es irradiado.

Otro tipo de catalizadores heterogéneos, tienen como soporte, materiales tales como alúminas, zirconias o zeolitas, los cuales no son electro-conductores y no tienen la posibilidad de aplicarse directamente como electrodos de celdas electroquímicas. Sin embargo la formación de depósitos de carbón (coque) en la superficie de estos soportes, permite obtener materiales conductores y el desarrollo de este tipo de material podría dar lugar a enfoques novedosos para el estudio de reacciones electrónicas mediante las espectroscopías Raman e Infrarrojo.

La necesidad de contar con soportes más eficientes para reacciones electroquímicas en sistemas sólido-líquido (como ocurre en la celda de combustible de metanol) nos motiva a desarrollar nuevos soportes para catalizadores de posible aplicación en la elaboración de electrodos.

## Objetivo

Establecer un método adecuado para la síntesis de materiales compuestos por Alúmina-Zirconia-Carbón que en un futuro puedan ser usados como soportes de catalizadores para ánodos en celdas electroquímicas, con base en las siguientes hipótesis.

### Hipótesis

- Los soportes carbonizados deberán ser adecuados para ser usados en la fabricación de ánodos para celdas electroquímicas, y por esto se debe buscar una conductividad eléctrica suficientemente alta (baja resistencia) para un contenido de carbón no demasiado elevado.
- La formación de carbón en soportes de catalizadores, mediante pirólisis de un combustible orgánico en fase gas, depende de la fuerza y número de sitios ácidos en el sólido. Variando la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  es posible controlar la acidez del soporte y por lo tanto, las características y cantidad total de carbón depositado.



## Marco Teórico

### Celdas electroquímicas

Se define como celda electroquímica lo siguiente:

“Un conjunto de dos conductores electrónicos (electrodos) en contacto con al menos un conductor iónico (electrolito). Por este sistema pasa una corriente eléctrica directa, en el que la carga es transportada por electrones en el circuito externo, en los electrodos y en las interfases electrodo-electrolito, mientras que en el electrolito los portadores de carga son iones o moléculas. La magnitud de la corriente es directamente proporcional a la rapidez de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en cada una de las interfases entre el electrodo y el electrolito.

Los electrodos son generalmente metales o materiales semiconductores, que se encuentran en contacto con el electrolito, que puede ser una disolución que contenga iones, en un solvente acuoso o no acuoso, aunque también puede ser un sólido cerámico, un polímero, una sal fundida o un líquido iónico. Estos elementos se encuentran conectados externamente mediante una fuente de corriente eléctrica, una resistencia o algún otro tipo de instrumento.

Como se ha mencionado, los electrodos son generalmente la fase sólida de una celda electroquímica y pueden ser estructuras metálicas simples o compositos que deben tener baja resistencia al flujo de electrones, son metales sólidos o carbón, o bien otro tipo de materiales como semiconductores, polímeros conductores y cerámicos conductores. Los electrolitos son conductores iónicos, como una solución acuosa salina, un ácido o un álcali, otras posibilidades son solventes no acuosos como acetonitrilo, dimetilsulfóxido o dimetilformamida y junto con las sales fundidas, polímeros conductores y cerámicos conductores, se forma la gama de electrolitos disponibles.[1].

Las reacciones que ocurren en la interfase electrodo-solución (reacciones heterogéneas), pueden o no ser espontáneas, Cuando no son espontáneas, hay que aplicar energía para que ocurran: se puede inducir un cambio de potencial y entonces la corriente fluye del polo positivo de la fuente de poder a través de la carga (celda) hacia el polo negativo. A este caso se le llama celda de electrólisis.

Cuando la reacción global en una cadena electroquímica es espontánea, el sistema puede ser usado transformando la energía contenida en los enlaces químicos de los materiales para obtener una corriente

eléctrica. Este es el caso de las llamadas celdas galvánicas, en las que se incluyen baterías primarias, secundarias y las celdas de combustible.

Comúnmente, en el ánodo de una celda de combustible, el combustible (hidrógeno o metanol) se oxida liberando electrones y protones, y en el cátodo el oxígeno se reduce. El cambio en el flujo de corriente indica la rapidez de la reacción. La corriente puede variar si se modifica el medio electrolítico o las propiedades superficiales del sólido en donde ocurre la reacción, lo que indica una gran dependencia de las reacciones con la estructura morfológica y composición de la superficie del electrodo. [2].

Las celdas de combustible se pueden clasificar de acuerdo al electrolito que usan, y éstos operan en un rango de temperatura específico. Una de las mejores soluciones encontradas es la celda de combustible de metanol directo (DMFC por sus siglas en inglés “Direct Methanol Fuel Cell”); la cual es una celda de combustible con membrana de intercambio protónico, con alimentación en fase vapor o líquida, que opera en una mezcla de metanol/agua y aire. En la figura 1 se muestra el principio de su funcionamiento.

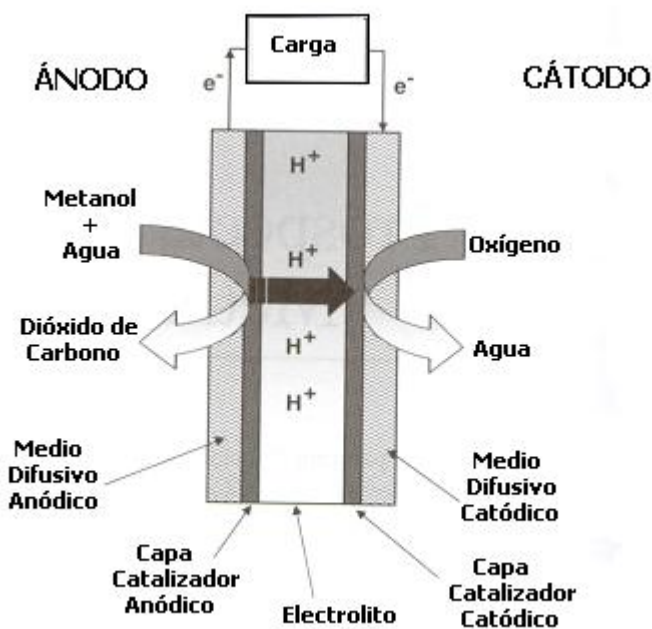


Figura 1. Esquema de una celda de combustible de metanol directo.

En el caso de esta celda de combustible de metanol directo, uno de los mayores retos tecnológicos, es el desarrollo de catalizadores anódicos más eficientes, en los que la reacción de oxidación del combustible pueda llevarse a cabo con el menor sobrepotencial de activación posible, así como la mejora de membranas y

---

catalizadores catódicos para evitar el envenenamiento y pérdida de combustible por la migración del metanol hacia el cátodo.

Para un catalizador en una celda de combustible de metanol directo, es importante tener un gran número de sitios activos disponibles, buena conducción eléctrica y estabilidad química en las condiciones de operación. Para alcanzar este gran número de sitios activos, lo que se hace es dispersar una fase activa en un soporte, el cual debe también tener las propiedades descritas anteriormente. Estos requisitos se cumplen en los soportes de carbón, que permiten que se disperse el Platino (Pt). Los materiales con base en platino parecen ser los que, como fase activa, muestran una actividad razonable y la estabilidad requerida. Existen varios estudios acerca del efecto del soporte en las propiedades catalíticas y actividad, pero no son concluyentes, lo que sí se demuestra es que hay un bajo efecto en la actividad y que es importante el tamaño de partícula del platino y la interacción entre el ionómero (forma soluble de membrana que provee conductividad y mejora el transporte de especies iónicas) y el soporte catalítico.

La oxidación anódica completa de metanol en  $\text{CO}_2$  requiere la transferencia de seis electrones y la adición de un átomo de oxígeno a la molécula de combustible. Esta es, por lo tanto, una reacción compleja cuyo mecanismo no está aún bien establecido.

Como se dijo anteriormente, este trabajo es el inicio del desarrollo de nuevos electrocatalizadores cambiando el soporte de carbón puro por materiales alúmina-zirconia carbonizados, de los cuales, se describirán las características a continuación. Posteriormente se hará la descripción del proceso de fabricación del soporte y al final las técnicas usadas para la caracterización de propiedades. [1]

### Alúmina $\text{Al}_2\text{O}_3$

En ausencia de agua la fase más estable del aluminio es el compuesto alúmina de fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (47.1% O), puesto que el aluminio, al estar en contacto con el oxígeno reacciona formando una capa delgada. Esto ocurre generalmente porque la cantidad de oxígeno presente en el aire es mayor al límite de solubilidad, sin embargo, existen varios reportes del contenido de oxígeno en el aluminio como inclusiones de óxido atrapadas y retenidas durante las etapas de fundición y moldeo, aún contando con alto vacío.

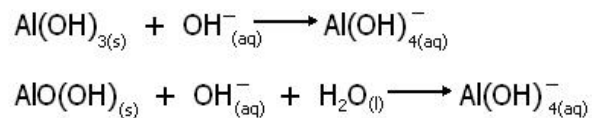
La alúmina es la responsable de la resistencia del aluminio a la corrosión en el medio ambiente, puesto que la capa de este óxido pasiva al metal y lo aísla de las posibles condiciones corrosivas. Se dice que la

alúmina es a la industria de la cerámica lo que el hierro es a la metalúrgica; es abundante en la naturaleza y se encuentra en hidróxidos impuros que son los componentes esenciales del mineral bauxita.

De los hidróxidos en la bauxita; la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es la forma mas estable y el verdadero hidróxido, pero además hay boehmita y diáspora, que son polimorfos de  $\text{AlO}(\text{OH})$  a las cuales se les observa como hidróxidos de óxido de aluminio.

La alúmina se obtiene de la gibbsita primordialmente utilizando el proceso de refinación Bayer, mientras que la boehmita y diáspora requieren más energía. Este proceso ocurre en 4 etapas:

Después de una reducción física del mineral, se agrega una solución de  $\text{NaOH}$  con presión de 0.5 Mpa y temperatura entre 150 y 160 °C. Esto hace que se formen los iones aluminato a partir de los hidróxidos:



Las impurezas como el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  quedan sin disolverse y se filtran. Después al enfriar la solución, se siembra un cristal de gibbsita para inducir a esta formación. A este paso se le conoce como precipitación. Durante la calcinación hay pérdida de agua a partir de los 180 °C lo que lleva a obtener mayor área superficial, porosidad y transición de fases.

El área superficial cerca de los 400 °C puede alcanzar los 350  $\text{m}^2/\text{g}$  pero arriba de esta temperatura disminuye debido al fenómeno de sinterizado. A medida que la deshidroxilación avanza, algunas de las fisuras comienzan a ser hendiduras mayores hasta que a temperaturas alrededor de 1150 °C evoluciona al sistema  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En este caso, la estructura de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se forma en las paredes entre los poros, mientras que los agregados retienen una relación pseudomórfica con la gibbsita original, lo que quiere decir que el tamaño de partícula y forma de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  será determinada por la estructura del cristal original del hidróxido y la serie de transformaciones de fase que ocurren durante la calcinación. Mientras la temperatura de calcinación se incrementa, los cristales crecen y se sinterizan. Hay compuestos tales como el Ácido Bórico, Fluor o Cloro que bajan la temperatura de transformación, pero además afectan la forma del cristal.

El proceso Bayer produce polvos enormemente agregados por lo que es necesaria una molienda en la etapa inicial para activar hasta la última partícula y reforzar la alta densidad y reducir la porosidad. La evolución de la morfología del polvo puede controlarse durante la precipitación y calcinación de forma que la

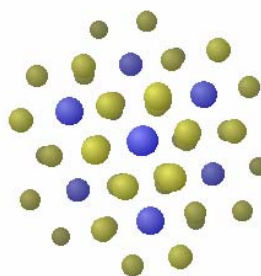
textura facilite el rompimiento de los agregados durante la molienda. La ruta de preparación más común para la fabricación de un lote de polvo de alúmina es la molienda húmeda y el secado por aspersión, este tipo de molienda puede producir partículas muy finas pero también se corre el riesgo de introducir contaminación.

En los análisis químicos típicos de la alúmina se observa el contenido de hasta un 0.5% en peso de óxido de sodio. El ion Na es móvil en un campo eléctrico lo que causa deterioro de las propiedades eléctricas. Este puede lixiviarse en el proceso mojado pero esto repercute en las propiedades reológicas, estabilidad y pH. Por otro lado se puede formar la Na  $\beta$ -Alúmina ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) durante el sinterizado lo que conlleva a una reducción en densidad, dureza y resistencia a la corrosión. Todo esto nos explica la gran demanda de alúmina baja en sodio. [3].

### ***POLIMORFOS DE LA ALÚMINA Y ESTRUCTURAS CRISTALINAS***

La única estructura cristalina del óxido estable a todas las temperaturas es  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindón) rombohédrico, y a pesar de que es la única forma estable del óxido de aluminio casi nunca se encuentra naturalmente, ya que se forma solamente cuando el aluminio se oxida a altas temperaturas (mayores a 1,200 °K) o como el producto final de la calcinación de otros óxidos, sales e hidróxidos. [4]. Lo que sí se puede encontrar naturalmente es el Zafiro, que es otro nombre para esta estructura cuando contiene  $\text{Ti}^{4+}$  lo que le confiere el color azul, mientras que como Rubí, contiene  $\text{Cr}^{3+}$  a manera de impureza, lo que le da un color rojo.

A diferencia con las alúminas de transición que serán tratadas más adelante, la estructura cristalina de la  $\alpha$ -alúmina es bien conocida.



**Figura 2. Demostración de estructura rombohédrica**

La  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene una estructura rombohedral, muy parecida a la estructura hexagonal y es muy común verla descrita así, sin embargo, los átomos de oxígeno (en amarillo) [5], no se alinean muy bien en el hexágono como se ve en la Figura 2.

La  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es muy dura (casi como el diamante) y resistente a la hidratación y al ataque por los ácidos. Todos los iones aluminio se encuentran rodeados octaédricamente por iones óxido y cada óxido sirve de puente entre cuatro iones aluminio. Normalmente tiene área superficial específica baja (menor a  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). [6].

La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se forma sobre la superficie del metal posee otro tipo de estructura: tipo NaCl “defectuosa”. [7] Este óxido es amorfo, y se forma en etapas tempranas de oxidación por exposición a la atmósfera u oxidación aniónica, los átomos de aluminio y oxígeno en estas capas tienen un orden que puede ser el prelude de la formación de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [4].

Después del corindón, la siguiente alúmina de importancia es la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , usada como catalizador y soporte de catalizadores, en productos abrasivos, en producción de aluminio, etc. La diferencia entre las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ , radica en que la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es casi insoluble en soluciones acuosas mientras que la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se disuelve en soluciones débilmente ácidas. La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtiene por deshidratación de los óxidos hidratados a temperaturas más bajas (aproximadamente:  $450 \text{ }^\circ\text{K}$ ). Como es de esperar, los productos calcinados deberían tener mucha menor área específica, sin embargo al observar una muestra que se llevó hasta  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ ; se observó una superficie altamente microporosa y un mínimo cambio en el área externa. [7] [3]

Cuando se obtiene la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por calentamiento lento del aluminio o sus aleaciones, ésta muestra relaciones epitaxiales, pero cuando se forma con calentamiento rápido es desordenada. Cuando las capas amorfas de alúmina se calientan en vapor o agua caliente pueden formarse los hidróxidos como la boehmita. [4].

La estructura de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otras alúminas de transición ( $\delta$  y  $\eta$ ) es tema de discusión, lo común es que tiene estructura de tipo espinela con defectos. [8].

La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es una de las muchas formas de transición en la deshidratación de hidróxidos hacia la fase estable termodinámicamente  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como lo son  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$  y algunas otras reportadas, las cuales son importantes por sus usos como catalizadores. Estas alúminas de transición se pueden dividir en dos grupos dependiendo del tipo de apilamiento de los aniones O: En un empaquetamiento fcc ( $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\theta''$  y  $\lambda$ ) o en empaquetamiento hcp ( $\kappa$ ,  $\kappa'$  y  $\chi$ ). Las áreas superficiales para todas estas alúminas de transición son típicamente entre  $300\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual es suficientemente alto y después de su exposición al aire, la superficie de la alúmina siempre está completamente hidratada. [3], [9], [6].

La secuencia de transición de las alúminas depende fuertemente del material de inicio y de cómo fue formado. En la Figura 3 se presentan gráficamente las secuencias de las formas de transición comúnmente aceptadas durante el tratamiento térmico.

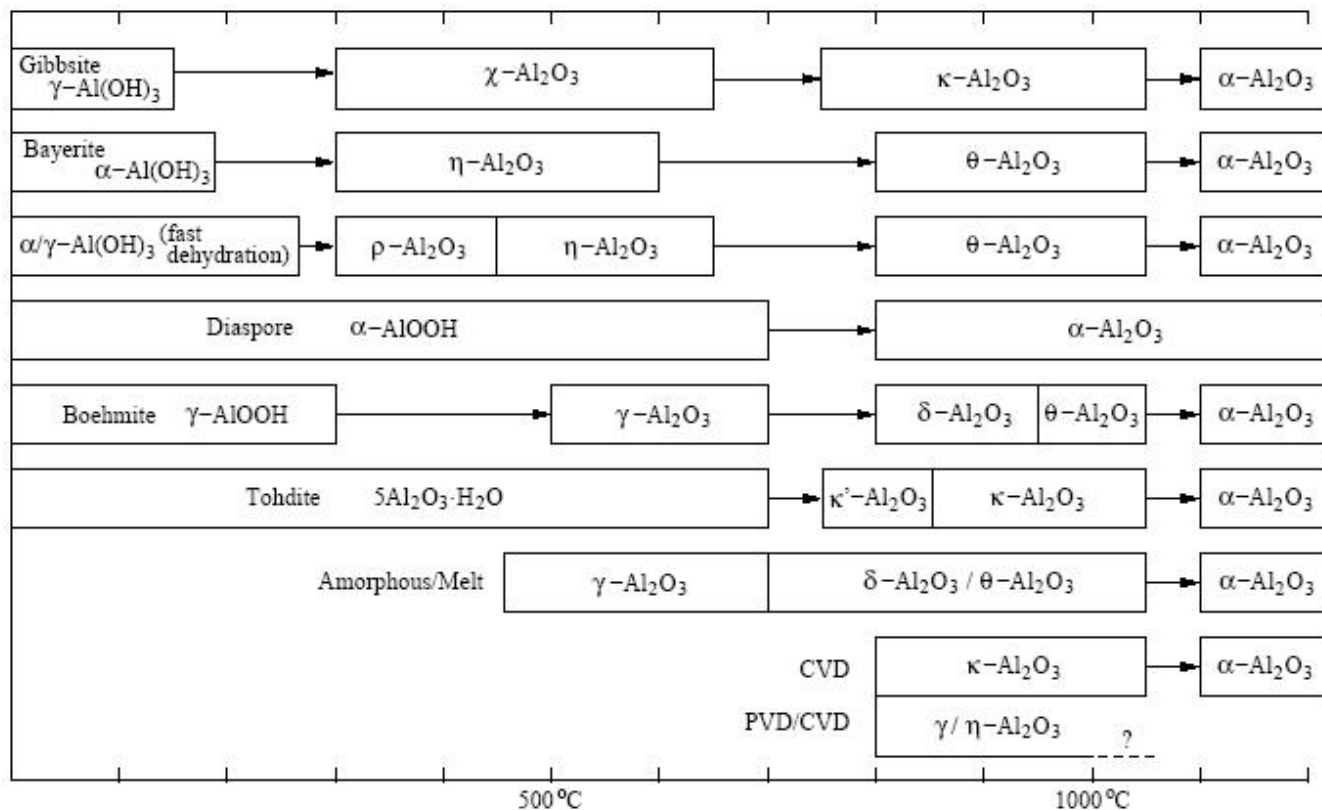


Figura 3. Secuencias y estructuras cristalinas de los polimorfos metaestables de la alúmina. [10], [9]

La formación de las alúminas de transición provenientes de compuestos hidratados se caracteriza por el desarrollo de microestructuras de policristales altamente porosos, y las estructuras cristalinas de las alúminas de transición se caracterizan por el desorden parcial de sus estructuras, basándose todas en una subred de oxígeno (la parte aniónica de la espinela) con variaciones en la configuración de aluminos intersticiales. A medida que se alcanza el equilibrio, las estructuras se parecen más a la de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , perdiéndose porosidad por el sinterizado. La importancia de estas alúminas se incrementa mientras más se sabe de ellas, aunque este grupo de materiales tienen propiedades comunes con la  $\alpha$ -alúmina. [3], [11].

La  $\tau$ -alúmina, puede presentar una estructura tipo espinela defectuosa tetragonal levemente distorsionada (los parámetros  $c/a=0.99$  y la distorsión varía dependiendo del tratamiento térmico dado). [3].

La  $\delta$ -alúmina tiene una estructura derivada de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pero completamente deshidratada

---

manteniendo la estructura espinela y produciendo una superestructura de triple bloque que deriva en lo que se llama una espinela defectuosa.

La  $\theta$ -alúmina es monoclinica muy similar a la espinela  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se utiliza como precursor para la  $\alpha$ -alúmina de ultra pureza con aglomeración de partícula muy pequeña. La  $\theta$ -alúmina tiene menor área superficial que la  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  y es una estructura con menos defectos que esta última. [12].

La  $\eta$ -alúmina también tiene la estructura de una espinela y se ha concluido que a diferencia de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tiene los hidrógenos en los sitios octaédricos, lo que es consistente con la naturaleza de su material precursor; la bayerita (un polimorfo de la gibbsita) que tiene menos sitios Al octaédricos que la boehmita (precursora de la  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pero lo que sí tiene en común con la fase gama es su alta área superficial. [8].

La  $\kappa$ -alúmina se utiliza en la fabricación de recubrimientos resistentes al desgaste en herramientas de corte, se puede producir por tratamientos térmicos de alúminas hidratadas pero más comúnmente por CVD (“Chemical Vapor Deposition” por sus siglas en inglés), esta fase tiene densidad de poro baja, crecimiento epitaxial y tamaño de poro más pequeño que la alúmina corindón, pero a 1200 °C se transforma en ésta, por lo que es difícil su manufactura. [11], [13].

### Zirconia

El dióxido de zirconio  $\text{ZrO}_2$ , también llamado zirconia, es uno de los materiales cerámicos más estudiados. Se encuentra ampliamente distribuido sobre la corteza terrestre, pero no se han encontrado depósitos concentrados, el mineral en donde se encuentra naturalmente es la badeleyita que es  $\text{ZrO}_2$  monoclinico. [7] y otra fuente es el Zircón ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 = \text{ZrSiO}_4$ ), el zircón es más común y menos puro; se encuentra frecuentemente mezclado con arena y otros minerales. La Badeleyita se encuentra depositada en menor proporción y usualmente contiene contaminantes como sílica, óxido de hierro y titania. Se utiliza directamente como abrasivo. [3].

El  $\text{ZrO}_2$  es básico y virtualmente insoluble en exceso de base. El  $\text{ZrO}_2$  es un compuesto blanco e insoluble que se caracteriza por su elasticidad (módulo elástico cercano al acero  $\sim 200$  GPa), su punto de fusión singularmente alto (2,715 °C) y su poca reactividad frente a ácidos y álcalis. Estas propiedades unidas a sus buenas características mecánicas y eléctricas; hacen que se utilice para la fabricación de crisoles, como material refractario en hornos o como abrasivo, además, la zirconia que se está desarrollando es fuerte y



---

resistente al desgaste para aplicaciones en dados de extrusión. El óxido de zirconio también puede ser usado, por su actividad de conducción iónica, como electrolito sólido en sensores de oxígeno y celdas de combustible. [14] [3]

Al óxido de zirconio se le ha definido como el acero cerámico, y a partir de esto se ha realizado un gran esfuerzo en la investigación de este fenómeno debido a que las propiedades y la microestructura están muy relacionadas entre sí, y con un pequeño cambio en la composición o tratamiento térmico, hay un efecto dramático en la microestructura, y por lo tanto en el comportamiento del cerámico. Por todo esto la zirconia tiene muchas aplicaciones y su uso va en aumento. [3]

Existen varios métodos de producir zirconia pura a partir del mineral, el Zircón se disocia en zirconia y sílica a temperaturas mayores a 1,750 °C, y esto se aplica en diferentes procesos, por ejemplo, se puede llevar el Zircón a temperaturas mayores de 6,000 °C, lo que resulta en disociación y fundición; la zirconia solidifica primero y la sílica después como envoltura alrededor de la zirconia, después esta se remueve usando una solución de hidróxido de sodio. El residuo es lavado y la zirconia se remueve por centrifugación, así mismo, en otros procesos de temperaturas menores; (2,100 - 2,300 °C) ocurre también la disociación pero se produce la sílica líquida y la zirconia sólida.

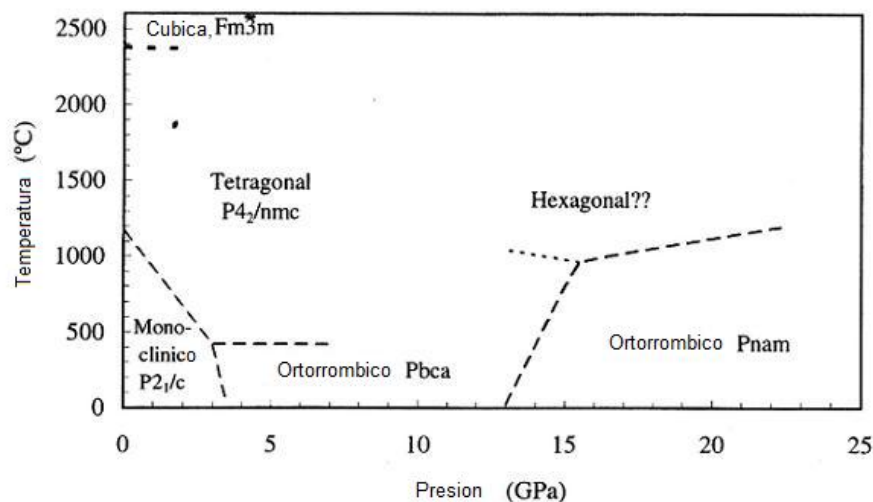
La descomposición térmica también puede modificarse por cloración bajando la temperatura de 800 °C a 1,200 °C. Como este, existen varios procesos que utilizan una reacción química que separa la sílica de la zirconia y después permite la purificación de la zirconia y la precipitación de un precursor de la zirconia. Además se han explorado otras novedosas técnicas para la producción de zirconia de gran pureza, como son; reacción en fase sólida, reacción en fase vapor, precipitación y método sol gel, pero estas técnicas son caras para ser comercialmente viables.

El uso comercial de la zirconia requiere la estabilización completa o parcial de alguno de los polimorfos de alta temperatura por la adición de cualquiera de los óxidos estabilizadores. Las propiedades de la cerámica dependen grandemente de la uniformidad de la microestructura, y por esto; la mezcla de los óxidos debe hacerse a escala atómica. La precipitación controlada de los hidróxidos provee polvos con muy alto grado de mezclado. Por ejemplo el cloruro de zirconio y el cloruro de itrio pueden hidrolizarse, destilarse, secarse, calcinarse y molerse para producir polvos muy finos. [3]

La zirconia ha obtenido atención como soporte catalítico de metales tales como Pt y Pd debido a que se ha encontrado que hay interacción entre óxidos y metales. Por otro lado se ha visto también, que puede tener propiedades súper-ácidas (concepto que será detallado posteriormente) cuando se combina con pequeñas cantidades de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por sí misma, la zirconia tiene propiedades débilmente ácidas y también débilmente básicas, pero cuando se muestran las propiedades ácidas, estas son mayoritariamente bajo la forma de sitios ácidos de Lewis y poco como sitios ácidos de Brønsted. Respecto del área superficial (concepto que también se verá después), estas decrecen progresivamente con el pre-tratamiento térmico. En general el método de preparación afecta fuertemente las propiedades superficiales. [15]

### ***POLIMORFOS DE LA ZIRCONIA***

El diagrama que se muestra en la Figura 4; del óxido de zirconio, se muestra que la fase monoclinica es la que existe a presión y temperatura ambiente hasta los 1,205 °C; la tetragonal de 1,205 °C a 2,377 °C y esta se transforma en zirconia cúbica desde 2,377 °C hasta el punto de fusión de 2,710 °C, existiendo además tres formas ortorrómbicas, la primera desde 3.5 GPa y la segunda a partir de los 15 GPa y por último se ha reportado la existencia de una forma hexagonal alrededor de los 20 GPa y 1,000°C pero que se revierte a la forma monoclinica al bajar la presión.



**Figura 4. Diagrama Temperatura Presión de óxido de zirconio. [14]**

La expansión causada por las transformaciones de una fase a otra, ocasiona gran tensión, y con esto la fractura al enfriarse. A continuación se presenta una descripción breve de los diferentes polimorfos de la zirconia.

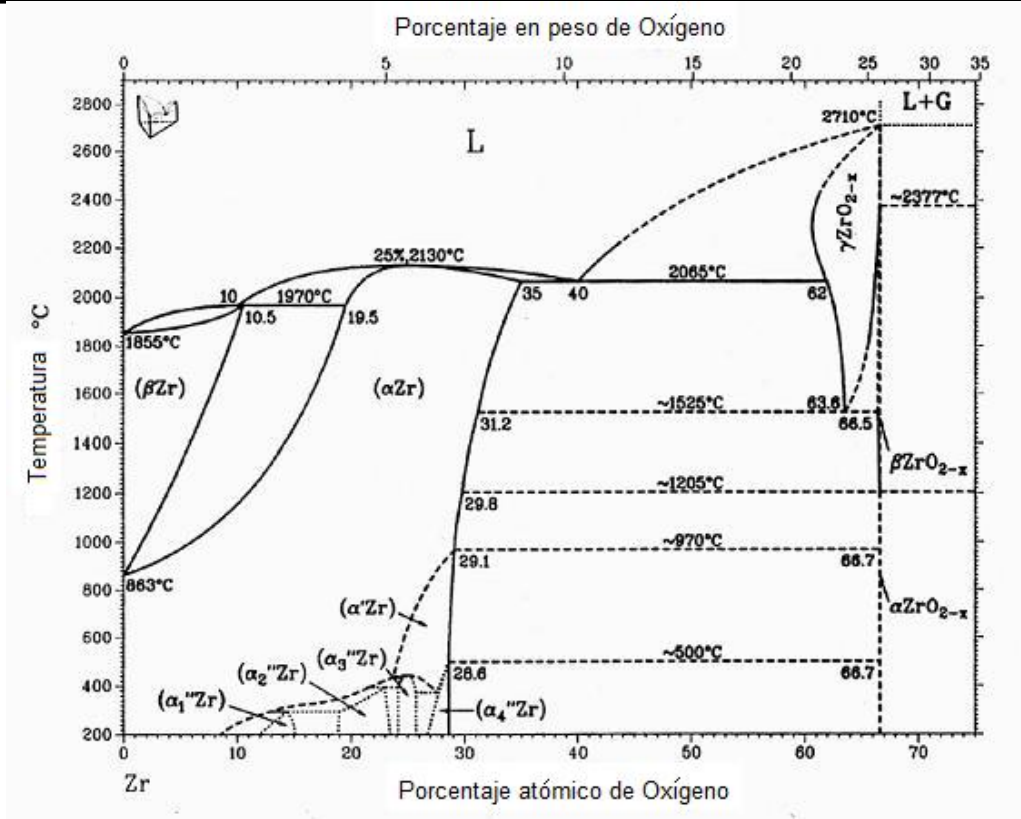


Figura 5. Diagrama Temperatura-Composición de Oxígeno-Zirconio. [16]

## **Relaciones entre las fases.**

La transformación de la fase tetragonal a la monoclinica se acompaña por una reducción en el volumen molar, por lo que aplicar presión baja la temperatura de esta transformación. Además esta transformación hace que el material resista gran tensión mecánica y carga térmica. Sin embargo, no hay cambio en el volumen significativo en la transformación de tetragonal a fase cúbica. [14].

Todas las aplicaciones de la zirconia, requieren que este material sea estabilizado completa o al menos parcialmente. El término estabilizada se refiere originalmente a la estabilización de la fase cúbica y la zirconia parcialmente estabilizada contiene otros polimorfos.

Los estabilizadores mas comúnmente usados son los iones Ca, Mg, Ce e Y y virtualmente todos los elementos de tierras raras, formarán una solución sólida con la zirconia. En general, donde el ion zirconio se encuentre con ocho como número de coordinación (tetragonal o cúbico) alguno de los elementos mencionados estabilizará a la fase zirconia tetragonal y, en general, las adiciones promueven el arreglo de la red aniónica.[3]

## **Sistema Zirconia-Alúmina**

El composito alúmina-zirconia tiene muchas aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas. Usando diferentes composiciones de sus componentes, la dureza, la tenacidad y la resistencia al paso de corriente de este composito varían. La alúmina muestra alta resistencia y dureza, pero pobre tenacidad y la zirconia tetragonal muestra baja resistencia pero poca tenacidad y dureza. Así, es posible que el composito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  tenga toda la variedad de estas propiedades [17].

Acerca de las propiedades eléctricas se ha visto que la conductividad aumenta al aumentar la concentración de zirconia y al aumentar la densificación debido a la presión que ejerce la matriz de alúmina sobre la zirconia. [18]

De la transformación de fases en el sistema alúmina-zirconia, se sabe desde hace mucho que la solubilidad de alúmina en zirconia es baja [19] y se han desarrollado materiales en los que dopando con Itrio se logra la estabilización del material y se puede decir que la alúmina no es esencial en la estabilización de la zirconia. Pero se ha encontrado que la alúmina puede estabilizar la zirconia cúbica y tetragonal cuando se prepara a temperaturas menores a las de sinterización de la alúmina. [20].

---

**Uso en soportes**

La mayoría de los soportes catalíticos requieren una combinación de alta área superficial con estabilidad térmica. La zirconia ha atraído la atención debido a:

- 1) Aumenta las diferentes interacciones entre la fase activa y el soporte, alterando la actividad y la selectividad del sistema.
- 2) Posee propiedades químicas que pueden ser de importancia en el comportamiento de los sistemas catalíticos.

Ahora es bien conocido que la actividad de un sistema catalítico depende no sólo de la naturaleza y estructura de la fase activa sino en las características químicas y de textura del soporte. El uso de la zirconia como soporte catalítico fue limitado en el pasado debido a la transformación de las fases metaestables cúbica y tetragonal a la fase monoclinica (estable abajo de 1,443 K). La estabilización de la fase tetragonal de la zirconia a temperatura ambiente se ha alcanzado incorporando lantano o itrio en el sistema, pero se ha dicho que la estabilización de la estructura tetragonal se puede lograr por el efecto de inclusión a un tamaño como es el caso con la alúmina.

En este respecto, los resultados de la teoría y experimentación muestran que la transformación de zirconia tetragonal puede demorarse constriñendo las partículas de zirconia en una matriz de alúmina, que tiene un módulo elástico más alto que la zirconia. Por esto, la retención de la fase tetragonal depende de la fabricación de una estructura en la cual los granos sean menores que el tamaño crítico hasta el cual la sinterización proceda y la transformación de la fase tetragonal a monoclinica comience. [20]

---

**Método de preparación de soportes catalíticos.**

---

**Método Sol gel**

El proceso de sol-gel se usa en la preparación de materiales cristalinos y amorfos los cuales pueden ser sólidos densos o porosos, fibras, capas delgadas o polvos. Los pasos principales son:

- Preparación del sol.
- Gelación del sol.
- Remoción del solvente.

El término sol - gel incluye productos hechos de partículas coloidales inorgánicas suspendidas en soluciones acuosas (sistemas de partículas) o bien, vía alcóxidos, que pueden ser parcialmente hidrolizados y después polimerizados en un gel (sistemas poliméricos). El proceso sol - gel implica la transición de un sistema de un líquido (el estado coloidal sol) a una fase sólida (estado coloidal gel)

En un proceso sol - gel típico, el precursor está sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización que forman una suspensión coloidal, así las partículas condensan en una nueva fase, el gel, en la cual las partículas sólidas macromoleculares están inmersas en un solvente. La fase coloidal (de aproximadamente 1000 nm) se basa en fuerzas gravitacionales y fuerzas de interacción de corto rango como fuerzas de Van der Waals donde se presenta el movimiento Browniano.

Habiendo considerado el estado de agregación de las partículas en el sol como cuerpos suspendidos sin peso, se observa la formación del gel a partir de un sol, donde dependiendo de la microestructura de un precipitado el sólido que se forma en la solución ocupará un cierto volumen y el volumen final dependerá del estado de agregación de las partículas en la solución. Para esto existen tres extremos:

- 1) Partículas sedimentadas.
- 2) Partículas parcialmente segregadas.
- 3) Volumen del sedimento que iguala el volumen de la solución completa (gel) En este caso las partículas forman un continuo tridimensional a través del volumen completo de la solución. En este estado, las partículas o macromoléculas se han entrecruzado y formado una estructura capaz de inmovilizar el solvente remanente dando una estructura sólida que exhibe propiedades viscoelásticas.

Después de la gelación se obtiene un sólido altamente solvatado en el cual el solvente está atrapado. La transición del gel a un material cerámico requiere el secado y densificación del gel. Si se seca y se extrae el solvente habrá porosidad donde estaba presente el solvente. El tamaño y cantidad de esta porosidad determinará la naturaleza del sólido resultante. [22], [22], [3].

El método de sol gel puede ser usado para producir alúmina de la siguiente forma:

Las partículas acuosas de pseudo boehmita se dispersan en un medio al estado coloidal con adición de un ácido. El sol se dopa añadiendo sales de magnesio, que gela, se seca y se pulveriza y pasa por una malla. La calcinación a 1,350 °C nos da alúmina con tamaño promedio de partícula de 300 nm. [3]

Para este trabajo se utiliza el término de “método de Sol - gel” debido a que las reacciones que ocurren en el sistema isopropóxido de Aluminio y propóxido de Zirconio, que al hidrolizarse son iguales a las descritas por este método. Se puede decir, que se formaría el gel con poco disolvente, pero se necesita disolver completamente el isopropóxido de Aluminio (que es sólido), por esto se utiliza gran cantidad de propanol y se ve un precipitado en la reacción, en lugar del gel.

### **Descomposición y Calcinación.**

La calcinación es el proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada pero por debajo de su punto de fusión en el cual puede ocurrir pérdida de humedad, reacciones de descomposición, oxidaciones y reducciones. Y como ejemplo de esto, los objetivos que se pueden perseguir con este proceso comúnmente serán: eliminar el agua del compuesto, eliminar dióxido de carbono, el dióxido de azufre u otro compuesto orgánico volátil, para oxidar o reducir una parte o todo el material

Cuando se produce el óxido, dependiendo de las condiciones particulares de temperatura, tiempo, presión ambiental tamaño de partícula etc., el proceso puede ser controlado por 1) la reacción en la superficie, 2) por difusión de gas a través del óxido, o 3) por transferencia de calor. El área superficial y el tamaño de partícula están en función de la temperatura de calcinación. Si la temperatura del proceso de calcinación es menor a la temperatura de la reacción de descomposición se reduce el área superficial.

Durante la calcinación muchas partículas de la oxal (hidróxidos o carbonatos) cuando se descomponen, lo hacen en pequeñas partículas, y esta subdivisión ocurre por:

- a) nucleación de muchas partículas del óxido en cada partícula de oxisal
- b) por fracturas asociadas con los esfuerzos entre el encogimiento de la oxisal inicial y el crecimiento de las partículas de óxido crecientes.

Estos esfuerzos se originan porque el óxido siempre mantiene una relación de orientación con la sal, la red del óxido mantiene coherencia con la de la oxisal a lo largo de las orientaciones preferenciales. Pero la gran diferencia en volumen y espaciamentos de red entre la oxisal y el óxido provocan grandes tensiones y finalmente, la fractura. [3], [23], [24].

### ***DEPÓSITO DE CARBÓN***

Para nuestro experimento, después de la síntesis del material, el siguiente proceso es el depósito de carbón como material conductor usando el proceso de carbonización el cual es la conversión de una sustancia orgánica a carbón o a un residuo con carbón por pirólisis en ausencia de aire. [23]

En materia de catálisis, la desactivación de un sólido ácido o básico (conceptos de los que se hablará mas adelante), ocurre con el uso en reacciones catalíticas por los mecanismos:

1. Adsorción de compuestos venenosos, donde hay moléculas ácidas o básicas que inhiben los sitios básicos o ácidos.
2. Depósito de carbón o coque, que aunque puede considerarse equivalente al anterior, por su gran importancia, es considerado aparte en este texto.
3. Cambios químicos en el catalizador. que pueden ser por:
  - a. sinterización.
  - b. transición de fase.
  - c. sublimación o disolución de los componentes activos fuera del catalizador.
  - d. reacciones químicas entre los componentes de los catalizadores.

Cuando se habla de depósito de carbón, se trata de materiales carbonizados formados a partir de los reactivos que se depositan y bloquean los sitios activos o por lo menos bloquean los poros en el catalizador.

El término “coque” es usado para describir materiales carbónicos formados y depositados en la superficie de los catalizadores durante las reacciones catalíticas, principalmente de hidrocarburos, y es una



mezcla de anillos aromáticos conectados por fragmentos alifáticos o alicíclicos. La composición cambia de acuerdo a los reactivos, los catalizadores, las condiciones de reacción y el tiempo de reacción. La relación de hidrógeno-carbón varía de 0.3 a 1.5. Como dato; el coque que se forma por la conversión de metanol sobre la zeolita H-ZSM-5; se ha caracterizado como dos anillos aromáticos como los metil-naftalenos.

En general hay dos tipos de estructura del carbón obtenido en estos depósitos: El primero es una parte larga que consiste de carbón pseudo-grafítico y el segundo es una estructura pobremente organizada en sistemas aromáticos polinucleares.

El mecanismo de formación es complejo, con diferentes secuencias para cada sistema; usualmente está la des-hidrogenación, isomerización, polimerización, transferencia de hidrógeno, ciclización y aromatización. La reacción de transferencia de hidrógeno y la presencia de olefinas son importantes para la aumentar la rapidez de la formación del coque, y así el hidrógeno es importante en la inhibición del depósito de coque. La formación de coque se vuelve más rápida y pesada en el siguiente orden:

Olefinas > Policiclos y heterociclos aromáticos > Parafinas, naftalenos

Existe una buena correlación entre el grado de formación de coque y el logaritmo de la basicidad de los compuestos hidrocarbonados aromáticos, lo que indica que la formación de coque se relaciona también con las propiedades ácidas-básicas del sistema, siendo mejores para este fin los sólidos ácidos fuertes de tipo Lewis más que tipo Brønsted. En el caso de la alúmina, muchas veces es debilitada su fuerza ácida por el tratamiento con NaOH.

El depósito de coque en los catalizadores cuando contienen metales nobles es menor que sin ellos, aunque no todo está dicho, el depósito depende de la acidez que tenga el soporte y de su relación con el metal. Se ha encontrado que para catalizadores bimetálicos con Pt-Re y Pt-Ir se reduce la formación de coque.

[15]

Para entender lo que se menciona anteriormente y la comparación que se hará posteriormente es necesario tener claro el concepto de acidez de Lewis y de tipo Brønsted.

Brønsted y T. M. Lowry sugirieron que los ácidos se definen como donadores de protones y las bases como aceptores de protones. Después G. N. Lewis propuso la definición del comportamiento ácido-base en términos de aceptación o donación de pares electrónicos, donde la base es donador de un par electrónico y el ácido es un aceptor del par electrónico, mas adelante se definirá la acidez de un sólido.

---

**Nafion**

Después de las membranas utilizadas en el programa espacial de 1962, se desarrollaron mejoras para ellas en el intervalo de temperatura, estabilidad y por esto en durabilidad.

El Nafion es un copolímero sulfonado de tetrafluoroetileno (“PTFE” por las siglas en inglés polymerized tetrafluoroethylene). Es el primero de una serie de polímeros con propiedades iónicas llamados ionómeros y su estructura se muestra en la Figura 6; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.:**

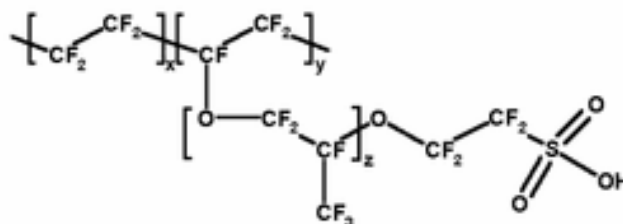


Figura 6. Estructura del Nafión. [23]

Las propiedades del Nafion son las siguientes:

- Conduce cationes eficientemente. Gracias a los grupos sulfonados, los protones van de un sitio ácido a otro, y en los poros no hay transporte de aniones ni electrones.
- Resiste el ataque químico. Puede soportar la degradación con  $H_2O_2$  que destruye membranas similares en corto tiempo; solamente los metales alcalinos, particularmente el sodio puede degradarlo.
- Es un catalizador súper-ácido.
- Es una membrana selectiva y permeable al agua. El grado de hidratación de la membrana de Nafion afecta directamente su conductividad iónica y la morfología general.

Estas propiedades son el resultado de incorporar grupos éter-perfluorovinílicos terminados con grupos sulfonados en una estructura de Teflón.

Este material puede ser fabricado para diferentes conductividades, y puede ser usado como se mencionó anteriormente como parte del catalizador incorporándolo como “tinta” (forma soluble del polímero) en la porosidad de la estructura del soporte de carbón; lo cual mejora la continuidad en el transporte entre el catalizador y la membrana. [1]

---

**Caracterización Física.**

Como se ha dicho, la variación de la corriente en una celda electroquímica puede variar si se modifican las propiedades de superficie, y con esto es posible estudiar los pasos elementales de las reacciones en la superficie activa a nivel atómico, así como, las relaciones de la estructura y la composición superficial del electrocatalizador con las características cinéticas de la reacción, por esto es necesario vincular los datos electroquímicos con las propiedades de superficie. [25]

**Determinación de propiedades texturales**

La adsorción de especies (en fase gaseosa o líquida) por una superficie sólida para formar una capa molecular u atómica; ocurre cuando entre una partícula y una superficie existe una interacción atractiva tan fuerte que se deposita esta partícula en la superficie antes de preferir el efecto de desordenamiento por movimiento térmico.

La quimisorción ocurre cuando los orbitales moleculares de la partícula adsorbida y los átomos de la superficie forman enlaces químicos donde sus energías de disociación son mayores de 50 kJ/mol, la quimisorción es un proceso con activación (la formación de un enlace requiere vencer una barrera de activación) donde los enlaces intermoleculares se debilitan llevando a la disociación de la molécula adsorbida. Cuando la interacción atractiva es el resultado de fuerzas de Van-der-Waals se llama fisisorción cuyas energías de enlace están debajo de los 50kJ/mol.

Así, a un sólido poroso se le puede caracterizar por su área superficial específica (S) el volumen total de poros ( $V_T$ ) o el diámetro de los poros usando la adsorción o la desorción

La técnica de adsorción de gas se realiza por la adición de un volumen conocido de gas en dosis controladas (adsorbato) generalmente nitrógeno a un material sólido en un contenedor a temperatura criogénica. A estas temperaturas, las fuerzas de atracción molecular, hacen que las moléculas de gas se adsorban a la superficie del material sólido.

En un inicio la muestra se somete a calentamiento y vacío para limpiar la muestra de cualquier impureza adsorbida, se mide la presión en el interior y cuando ya no hay variación por el escape de impurezas se sumerge el contenedor en nitrógeno líquido controlando así la temperatura. Entonces se introduce una

pequeña cantidad de gas nitrógeno al sistema y se mide la presión en el contenedor después de cada dosis. Dicha presión baja en el momento en que el  $N_2$  se adsorbe en la muestra, y se continua inyectando gas hasta que no se detecte mas adsorción, Con estos datos se determina la cantidad de gas adsorbido ( $v_a$ ) por la muestra y se puede construir la curva de adsorción y desorción graficándolo contra la presión relativa ( $P/P_0$ ) como en la Figura 7.

En la Figura 7, se ve que al incrementar la presión relativa hasta 0.1, la superficie es cubierta parcialmente por moléculas de gas adsorbidas. En la siguiente sección hay una parte mas o menos plana de la curva que nos indica que la primera monocapa ha sido terminada.

Después de esto, mientras más gas se admite en el sistema, se construyen más capas en la superficie. Esta también es la etapa en la que los poros mas grandes se llenan con el gas. Cuando se alcanza una presión relativa igual a uno, se comienza a extraer gas, provocando que las moléculas se desorban mientras se sigue midiendo la presión a cada paso, hasta terminar el perfil de desorción del material.

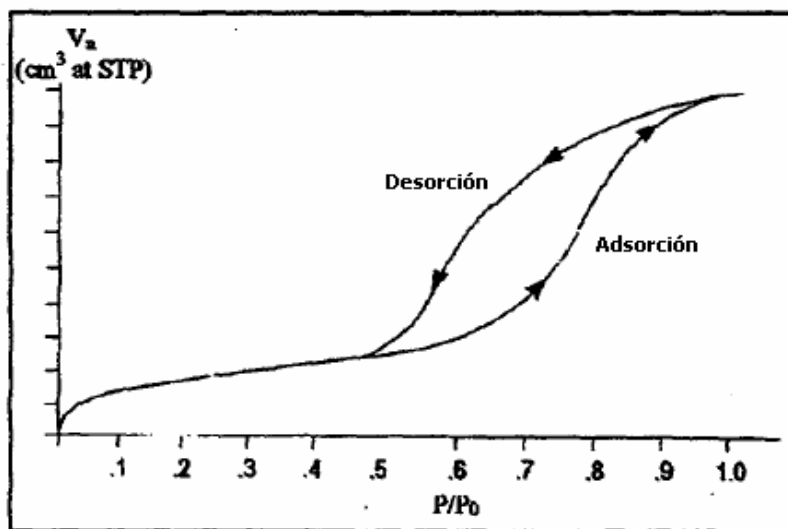


Figura 7. Ejemplo de isoterma de adsorción. [26]

Durante el proceso de desorción, el líquido condensado deja el poro cuando se satisfacen dos condiciones:

1. La presión relativa es suficientemente baja para favorecer la vaporización.
2. El poro tenga acceso directo a la fase vapor, sea hacia la superficie o hacia otro poro donde el condensado ya haya sido vaporizado.

Como resumen de las características de la quimisorción y fisisorción, se puede decir que la adsorción química no excede a una capa monomolecular y la fisisorción no se limita a sólo una capa monomolecular sino que se forman capas adsorbidas múltiples y a medida que aumenta el número de ellas el proceso se va pareciendo mas a una condensación. [26-28].

La relación entre el volumen de gas adsorbido y la presión relativa, se conoce como isoterma de adsorción, y se puede observar diferentes isotermas de adsorción para los diferentes sistemas gas-sólido; sin embargo se agrupan en unas cuantas, que la IUPAC clasifica en seis principalmente, (Figura 8) aunque en la caracterización de catalizadores solo cuatro de estas isotermas han sido observadas. [27], [6]

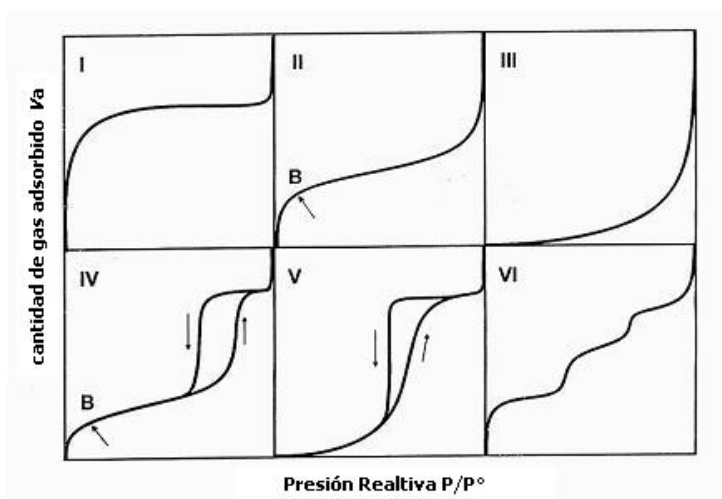


Figura 8. Clasificación de isotermas de adsorción. [6]

La isoterma tipo I es cóncava respecto del eje  $P/P^0$ , crece rápidamente a bajas presiones y llega a una meseta y la cantidad de gas adsorbido se aproxima a un valor límite cuando  $P/P^0 \rightarrow 1$ . Las mas altas interacciones adsorbente-adsorbato ocurren en microporos (que se definirán mas adelante) de dimensiones moleculares. La poca presión relativa necesaria para llegar a la meseta, es lo que nos indica un tamaño de poro pequeño, y la aparición de la meseta casi plana indica una muy pequeña área superficial. El límite de la adsorción depende del volumen de microporos.

La isoterma tipo II en un inicio es cóncava al eje  $P/P^0$ , después casi lineal y por último convexa al eje  $P/P^0$ , y lo que indica es la formación de una capa con grosor en aumento progresivo, al incrementar la presión relativa. Si la inflexión en el punto B es muy marcado se considera que la monocapa se ha completado y se puede extrapolar al eje  $v_a$  para estimar la cantidad de adsorbato necesario para cubrir el sólido con una capa

monomolecular. Estas isothermas se obtienen con adsorbentes macroporosos o no porosos (se definirán mas adelante), que permiten la adsorción en ellos a altas presiones relativas.

La isoterma tipo III es convexa al eje  $P/P^0$  en todo el rango, lo que indica una débil interacción adsorbato-adsorbente y no es un tipo de adsorción comunmente encontrado.

La isoterma tipo IV en un inicio está relacionada con la isoterma tipo II pero con otra meseta a presión relativa alta, muestra un ciclo de histéresis el cual se relaciona con el llenado y vaciado de mesoporos (se definirán mas adelante) por condensación capilar.

Las isothermas tipo V se relacionan con las isothermas tipo III al inicio, adicionando el ciclo de histéresis. Estas isothermas también son relativamente raras, al igual que en el anterior el ciclo de histéresis se relaciona con llenado y vaciado de poros.

La isoterma tipo VI también es rara y está asociada con la adsorción capa por capa en una superficie altamente uniforme, la definición de cada paso depende del sistema y la temperatura. [6]

La forma de una isoterma de adsorción provee información de los mecanismos de fisorción y la naturaleza del adsorbente. La ecuación de la isoterma de BET describe una isoterma tipo II y fue publicada en 1938 por tres autores: Brunauer, Emmet y Teller, la cual es una extensión de la teoría de Langmuir de adsorción de monocapas moleculares a multicapas, con las siguientes premisas:

- a) Las moléculas de gas se adsorben en capas indefinidamente sobre la superficie del sólido.
- b) No hay interacción entre estas capas.
- c) Se puede aplicar la teoría de Langmuir a cada capa.

De acuerdo con el modelo de BET, las moléculas adsorbidas en una capa; pueden actuar como sitios de adsorción para las moléculas en la siguiente capa, y, a cualquier presión abajo de la presión de saturación; diferentes fracciones de la superficie se cubren por diferentes capas de moléculas adsorbidas. Es decir, no hay un grosor uniforme de moléculas aleatoriamente apiladas. [23], [6]

La ecuación resultante de BET se expresa por:

$$\frac{1}{v_a \left[ \frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{v_m c}$$

$$c = \exp \left( \frac{E_1 - E_L}{RT} \right)$$

Donde

P presión en el equilibrio

$P_0$  presión de saturación

$v_a$  cantidad de gas adsorbido

$v_m$  cantidad de gas adsorbido como monocapa

$E_1$  calor de adsorción para la primera capa.

$E_2$  calor de adsorción para las capas subsecuentes (calor de licuefacción)

El parámetro  $c$  se define como la relación de las funciones de partición para las moléculas entre la primera capa y el estado líquido. Como se dijo, la ecuación de BET sirve para caracterizar isothermas tipo II, pero si  $c < 2$  la forma es de una isoterma tipo III, y en la práctica, el rango de validez de la ecuación de BET es sólo para una parte de la isoterma. [6]

Los métodos más populares para determinar el área superficial dependen de las mediciones de adsorción, y el método de BET en los últimos 50 años ha sido muy popular. Con el parámetro  $v_m$  obtenido de la ecuación anterior, el área superficial total  $S_{total}$  del sólido y el área superficial específica  $S$  se obtiene de la forma siguiente:

$$S_{total} = \frac{(v_m N_s)}{M}$$

$$S = \frac{S_{total}}{a}$$

Donde

- N: es el número de Avogadro.
- s: sección de área transversal del adsorbato
- M: peso molecular del adsorbato
- a: peso de la muestra sólida.

Para el nitrógeno el área transversal de una molécula es de 16.2 Angstroms cuadrados a la temperatura del nitrógeno líquido. [23]

Las limitaciones para este modelo son por ejemplo que para la monocapa y multicapas formadas, todos los sitios de adsorción son energéticamente idénticos, y que todas las capas después de la primera tienen propiedades de líquido, por lo que en algunos estudios se han adicionado términos de interacciones laterales. [6]

La porosidad es la medición de espacios vacíos de un material, especialmente si este se conecta con la superficie.

Cuando se reporta un tamaño de poro estamos hablando de la medida del diámetro del poro mas grande que encontramos y la distribución del tamaño de poro es la medición del rango de tamaños de poro,

este conjunto se distribuye normalmente con un intervalo muy angosto, pero por otro lado puede ser muy heterogéneo. [29]

Así, se puede clasificar los poros de acuerdo con su tamaño:

La macroporosidad, se refiere a poros mayores de 50nm en diámetro, donde el flujo a través de los macroporos se describe por procesos de difusión normales, estos se forman en su mayoría por procesos mecánicos.

Los mesoporos son descritos por diámetros entre 2nm y 50nm, y el flujo a través de estos, los describe la difusión de Knudsen.

La microporosidad se refiere a diámetros de poro menores de 2nm donde el flujo se describe por difusión activada (“activated diffusion”); estos microporos se forman debido a ciertas condiciones en la reacción química. Aparte hay una subdivisión de los microporos de supermicroporos (de 7 a 20 Å) y los ultramicroporos (abajo de los 7 Å). [30]

Una explicación sobre el fenómeno de histéresis que antes se observó en las isotermas, es el tipo de poro, como se ha mencionado antes. Una teoría sobre este fenómeno determina la existencia de dos tipos de poro. El primero tiene forma cónica que se llena y vacía de forma reversible y el segundo tipo; en forma de tintero, tiene una entrada estrecha y dentro es relativamente ancho, que se llena completamente cuando se alcanza el valor  $P/P^0$  que corresponde al interior ancho del poro, pero una vez que están llenos, estos poros retienen su contenido hasta que  $P/P^0$  disminuya hasta el valor que corresponde al diámetro menor del cuello. La Figura 9 muestra algunos ciclos de condensación capilar para poros de distintas formas. [27]

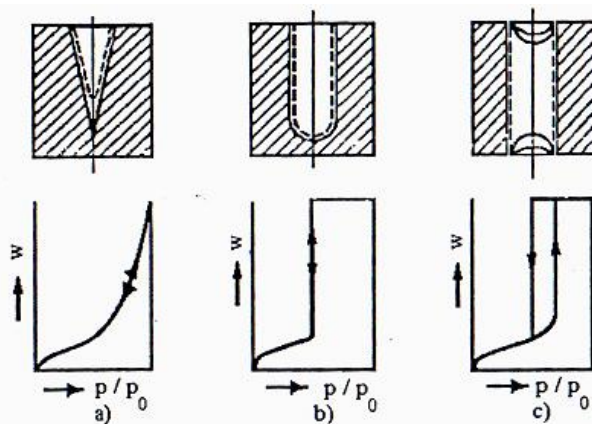
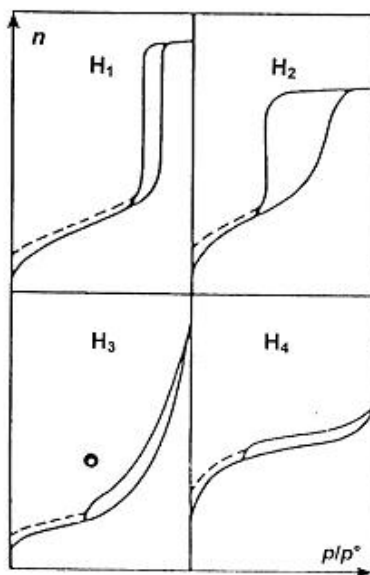


Figura 9. Ciclos de condensación capilar para diferentes formas de poro. [27]

Los ciclos de histéresis, se dice, que se asocian con el fenómeno de condensación capilar; y se ha visto que la mayoría de los adsorbentes mesoporosos tienen ciclos de histéresis distintivos y característicos.



Existen diferentes formas de los ciclos, pero los mas comunes están clasificados como lo indica la Figura 10.



**Figura 10. Clasificación de ciclos de histéresis. [6]**

El ciclo de tipo H1 es muy angosto y alto, con las ramas de adsorción y desorción casi paralelas. Estos ciclos caracterizan adsorbentes con distribución de poros delgada y uniforme, de forma tubular abierta por los dos extremos.

El ciclo H2 contrasta con el anterior; es ancho con una meseta casi plana. La estructura de los poros en los materiales con estos ciclos es compleja, ya que existen redes interconectadas de poros de diferentes formas y tamaños, como en el ciclo H1. Este tipo de ciclo también es ocasionado por los capilares abiertos, o bien por distribución de varios tamaños de cavidades esferoidales con el mismo diámetro de entrada, daría este tipo de comportamiento.

Para el ciclo H3 no hay una meseta plana cuando  $P/P^0 \rightarrow 1$ , por lo que el límite de la curva de desorción es difícil de establecer. Los ciclos no se cierran hasta llegar a la presión de equilibrio o muy cerca de ella, por lo que la rama de desorción depende de la presión máxima a la que se llegue antes del inicio de la desorción. Estos ciclos suceden usualmente con materiales en agregados de partículas planas o que contengan poros en forma de rajaduras, y es que cuando un poro se forma por dos platos paralelos, no se puede formar un menisco hasta que la presión de vapor se eleva hasta la presión de saturación, algunos materiales que poseen este tipo de histéresis son el óxido de grafito, alúmino-silicatos y los hidróxidos de aluminio.

En los ciclos de tipo H4 tampoco hay meseta plana cuando  $P/P^0 \rightarrow 1$  y también los ciclos se cierran casi o en la presión de equilibrio. Estos ciclos también caracterizan poros en forma de rajaduras como en los

carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaño de poro indica principalmente microporosidad.[6], [31]

### Acidez de un sólido

La fuerza ácida de un sólido se define como la habilidad de una superficie para convertir una base adsorbida en su ácido conjugado. La cantidad de ácido en un sólido usualmente se expresa como moles de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área superficial. La determinación de la fuerza y cantidad de sitios ácidos en un sólido ácido puede hacerse por dos métodos: titulación con aminas o adsorción de una base gaseosa (usualmente amoníaco). Este último método será el usado en este trabajo y será descrito posteriormente.

Sin ser solventes ni soluciones en el sentido usual de las palabras, se introduce el concepto de ácidos y bases sólidas. En términos generales un ácido sólido puede entenderse como un sólido con el que un indicador básico cambia de color, o el sólido en el que una base se adsorbe químicamente. Mas estrictamente, si se siguen las definiciones de Brönsted y Lewis anteriormente descritas. De acuerdo con esto, los sólidos se pueden clasificar como lo indica la Tabla 1. [15]:

**Tabla 1. Clasificación de sólidos de acuerdo a acidez.**

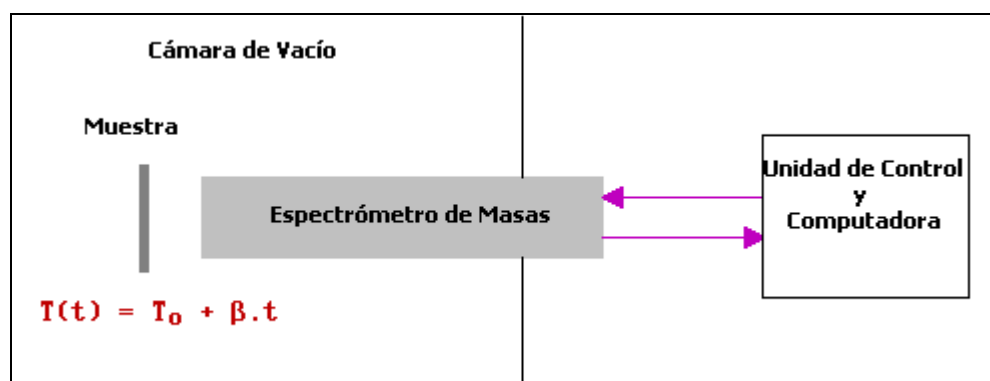
Sólidos ácidos	En este grupo se incluyen varios tipos de zeolitas sintéticas (pueden comportarse como ácidos de Lewis en los sitios $Al^{3+}$ o como ácidos de Brönsted-Lowry por la adsorción de iones $H^+$ ), además de óxidos metálicos, sulfuros, nitratos y fosfatos y particularmente se menciona la alúmina y la zirconia.
Sólidos básicos	Óxidos metálicos como la alúmina y zirconia también.
Sólidos súper-ácidos	Un sólido súper-ácido tiene fuerza mayor a la fuerza del ácido sulfúrico concentrado, se obtienen tratando el catalizador ácido sólido ordinario con ácidos fuertes de Bronsted o Lewis. Por ejemplo si los hidróxidos de titanio o de zirconio recién precipitados se tratan con ácido sulfúrico y se calcinan a $500^{\circ}C$ resulta un catalizador ácido sólido muy activo. Estos sólidos consisten primordialmente de dióxidos del metal con iones sulfato coordinados a los iones metálicos en la superficie. De la misma forma un catalizador sólido súper-ácido se elabora tratando estos óxidos metálicos con antimonio pentafluorhídrico. Ambos catalizadores contienen sitios ácidos Bronsted y Lewis y son suficientemente activos para catalizar la isomerización del n-butano a temperatura ambiental. La fuerza es mayor que $H_0=-12$ (función de acidez del $H_2SO_4$ 100%) lo que es 19 unidades más que una sustancia neutra de $H_0=7$
Sólidos súper-básicos	El sólido súper-básico es una sustancia con una fuerza básica mayor que $H_- = 26$ (19 unidades mayor que $H_- = 7$ de una sustancia neutra), y es llamada una superbase. La síntesis de muchas superbases sólidas deben ser exploradas por combinación de varios compuestos y cambiando su método de preparación.

### ***Desorción termoprogramada (TPD)***

Termo programed desorption “TPD” por sus siglas en inglés, (también conocida como Thermal Desorption Spectroscopy “TDS”) es el nombre en inglés de la técnica para caracterizar los sitios ácidos en las superficies de óxidos, ya que al determinar la cantidad y fuerza de los sitios ácidos, es crucial para entender y predecir el desempeño de un catalizador. Para muchas reacciones de importancia comercial, las rapidezces de reacción aumentan al aumentar el contenido de sitios ácidos (Aluminio muchas veces). La actividad depende de muchos factores, pero la densidad de sitios ácidos es uno de los parámetros mas importantes. [32], [33].

El proceso en términos generales, es el siguiente: sobre la superficie de una muestra; mientras está contenida en un vacío, se adsorbe una molécula “sonda”, que luego se desorbe mientras se calienta lentamente usando un programa de temperatura  $\beta(t) = dT/dt$  (donde la temperatura  $T$  generalmente es una función lineal del tiempo  $t$ ) y se miden las presiones parciales de átomos y moléculas que salen de la muestra, ya que mientras la temperatura se incrementa las especies adsorbidas obtendrán suficiente energía para escapar y ser detectadas como un aumento en la presión para cierta masa, lo que resultará en un pico de adsorción. La temperatura del pico máximo puede proveer información de la energía de enlace. [34]

En las implementaciones modernas de esta técnica, el detector es un espectrómetro de masas, y el proceso se lleva a cabo bajo control computacional como lo muestra la Figura 11.



**Figura 11. Esquema del equipo para TPD. [35]**

La medición de la presión se lleva a cabo por un medidor en el que, cuando se emiten electrones, ocurre una ionización del gas y este es detectado por un filamento, donde se generan cationes que se colectan generando una corriente que es la medida de la presión. [34]

Hay tres tipos de gases de prueba comúnmente usados para caracterizar sitios ácidos usando TPD: (1) Amoníaco, (2) Vapores no reactivos y (3) Vapores reactivos.

El uso de Amoníaco se debe a su tamaño molecular que penetra en los poros de los sólidos catalizadores para reacciones de craqueo, además es una molécula muy básica, aunque por otro lado puede llevar a sobreestimar la cantidad de sitios ácidos, ya que una vez adsorbido, por su carácter polar, puede adsorber moléculas adicionales. [32]

La gráfica resultante de un experimento típico se presenta en la Figura 12:

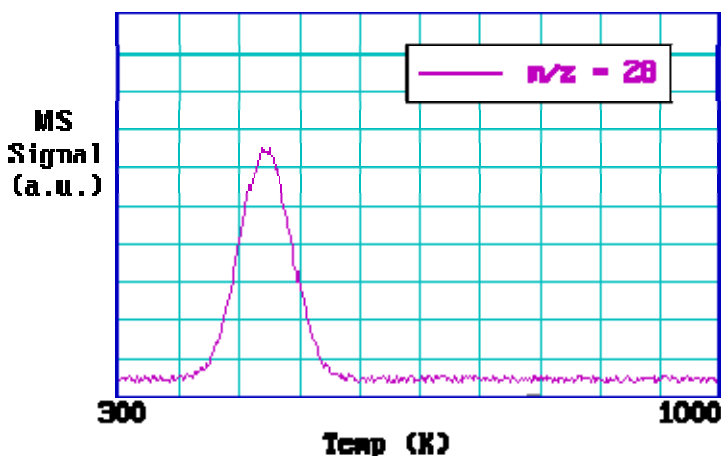


Figura 12. Ejemplo de gráfico por TPD: Adsorción de CO en Pd a 300°K. [35]

Donde se debe notar que:

1. El área bajo el pico es proporcional a la cantidad originalmente adsorbida y por lo tanto proporcional al recubrimiento superficial.
2. La cinética de desorción proporciona información del estado de agregación de las especies adsorbidas.
3. La posición del pico se relaciona con la entalpía de adsorción, es decir, con la fuerza de enlace en la superficie. Mientras más alta es la temperatura de desorción, más fuerte es el enlace. Puede haber más de un pico lo que revelaría diferentes tipos de sitios activos.[35], [31]

Cuando las bases gaseosas se adsorben en sitios ácidos, es más estable la adsorción en un sitio fuerte que en uno débil, por lo que al aumentar la temperatura se evacuarán primero las de los sitios débiles. Así, se pueden sub-clasificar los sólidos ácidos de acuerdo a la zona de temperatura en donde se observan los picos de desorción (Tabla 2)

**Tabla 2. Clasificación de sólidos ácidos.**

<b>Material</b>	<b>Temperatura</b>
Fuerza Débil	hasta 200°C
Fuerza Media	200-400°C
Fuertes	400-600°C
Súper Fuertes	de 600°C en adelante.

## **Difracción de rayos X**

Para determinar la estructura de los sólidos cristalinos, una de las mejores formas es por difracción de Rayos X (XRD por las siglas en inglés de “X-Ray Diffraction”).

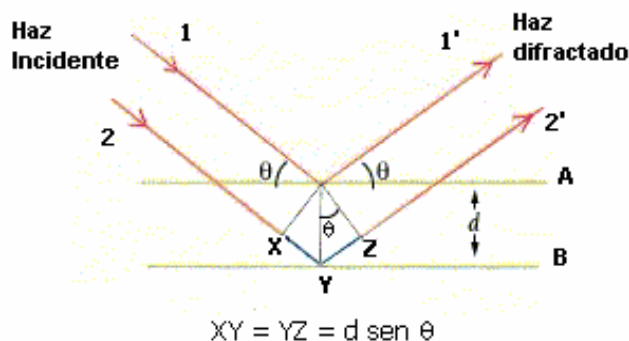
Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente  $10^{-10}$  m (1Å), se producen al acelerar electrones por una diferencia de potencial y que después colisionan con la materia (ánodo de cobre). Después de este choque, los electrones se desaceleran o paran, y parte de la energía que pierden en este paso, se transforma en radiación electromagnética con longitud de onda específica. A ésta radiación se le llama Rayos X (que luego serán proyectados a la muestra a analizar).

Entonces, en un inicio; los electrones acelerados se producen por el calentamiento de un filamento de tungsteno y son dirigidos hacia el ánodo (puede ser de Cu, Mo, Fe, Cr etc., en el caso de este trabajo se empleó Cu), por una diferencia de potencial de aproximadamente 30 kV. Cuando los electrones colisionan tienen suficiente energía para ionizar el cobre en su nivel 1s, dejando una vacancia, que otro electrón de capas más externas (2p, 3p) ocupa. Entonces se libera energía de longitud de onda precisa, conocida como rayos X. Cabe decir que sólo una fracción de la energía del haz de electrones se convierte en Rayos X.

La transición 2p-1s se llama  $K\alpha$  y la transición 3p-1s se llama  $K\beta$ ; ambas tienen longitudes de onda específicas. Para llevar a cabo los experimentos de difracción se necesitan Rayos X monocromáticos, es decir, de una longitud de onda específica. La radiación  $K\alpha$  es la más intensa y debido a que se necesita un haz monocromático, se usan filtros para eliminar la radiación  $K\beta$ . [39]

### *Ley de Bragg*

De manera esquemática se trata al cristal como un apilamiento de capas o planos que difractan los rayos X en el mismo ángulo en el cual inciden, tal como se muestra en la Figura 13.



**Figura 13. Diagrama difracción de rayos X**

Los átomos o iones se localizan en un arreglo regular dentro del sólido cristalino, lo cual hace que el haz incidente de Rayos X pueda ser difractado en todas direcciones generándose interferencia. En algunas direcciones se genera interferencia constructiva donde los haces de luz difractados están en fase (de la Figura 13: 1' y 2'), mientras que cuando no están en fase ocurre interferencia destructiva o cancelación.

Entonces la interferencia constructiva depende de  $\lambda$  y de  $d$ .

$$XYZ = 2d \text{sen} \theta \qquad XYZ = n\lambda$$

Cuando dichos haces se encuentran en fase, se satisface la ley de Bragg:

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

- Donde:
- $\lambda$ : longitud de onda de los rayos X.
  - $d$ : distancia entre los planos (distancia interplanar).
  - $\theta$ : ángulo de incidencia del haz de Rayos X en el plano.
  - $n$ : un número entero, generalmente tiene el valor de uno.

Dado que los valores de  $\theta$  se miden directamente y el valor de  $\lambda$  es conocido (para el cobre  $1.5418\text{\AA}$ ), entonces se puede calcular el valor de la distancia entre los planos.

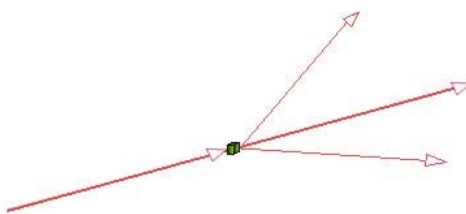
Cada átomo de la red actúa como un punto en donde se lleva a cabo la difracción. La intensidad total del haz difractado en una dirección específica depende de qué tanto dichos haces difractados por cada átomo

se encuentren en fase. Al medir la intensidad del haz difractado en cada dirección se puede obtener la estructura del cristal.

### *Difracción de polvos*

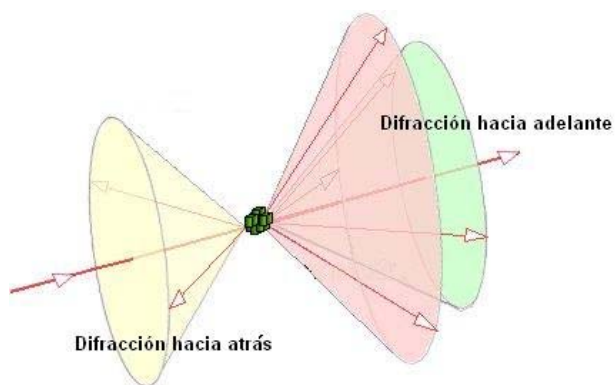
Reduciendo lo anterior; para los experimentos de rayos X entonces se necesita una fuente de rayos X, una muestra a investigar y un detector de rayos X difractados.

Para un monocristal, al dirigir el as de rayos X resultaran uno o dos haces difractados, como lo muestra la Figura 14



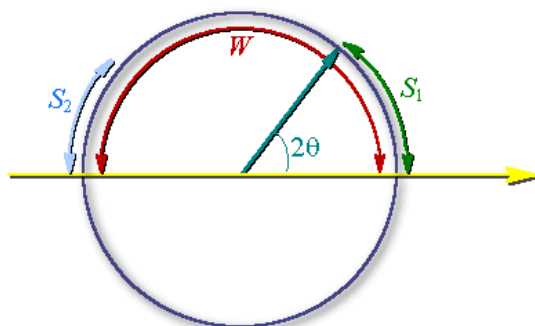
**Figura 14. Difracción de un monocristal.**

En la metodología de difracción de polvos, la muestra es policristalina, es decir, está compuesta de muchos cristales de tamaño muy pequeño (del orden de  $10^{-3}$  cm. o menor) que tienen una orientación aleatoria. Para este caso, se utiliza un haz monocromático y la detección actual se hace utilizando un contador móvil de partículas ionizadas. Los rayos X producidos inciden en la muestra y son difractados en la geometría de conos, como se ve en la Figura 15.



**Figura 15. Difracción de polvos**

Con un contador de radiación se registra la intensidad y la posición de la difracción y se reporta en un diagrama; “difractograma”, de acuerdo a lo que se muestra en la Figura 16 que representa la tapa generada por alguno de los conos.



**Figura 16. Tapa de cono generado por difracción**

- La línea amarilla es el haz emitido que llega a la muestra (centro del círculo) y no difracta,
- La línea verde es el haz difractado,
- $S_1$  ángulo entre el haz difractado y el no difractado (transmitido)  $=2\theta$ .
- $S_2$  ángulo entre el haz difractado hacia atrás y el haz emitido
- $W$  rango en  $2\theta$  que el detector recorre para recolectar los haces difractados.

El método es llamado difracción y nos proporciona una serie de picos en un diagrama (intensidad VS posición representada por  $2\theta$ ) que es comparado con un patrón previo para determinar una estructura ya conocida o bien puede ser indexado para caracterizar una nueva estructura. [36], [39]

### **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) mide los cambios de peso de una muestra al incrementar la temperatura. Como tal, es una técnica analítica-cuantitativa satisfactoria para estudiar contenido de humedad, presencia de especies volátiles y propiedades de un catalizador como las cinéticas de adsorción/desorción o de oxidación/reducción.

Los datos recolectados del TGA pueden usarse para concluir sobre procesos microscópicos si solo un fenómeno está ocurriendo y si la estequiometría del proceso es conocida. Por ejemplo la densidad del sitio puede determinarse de los datos de cantidades adsorbidas químicamente si se puede demostrar que los sitios de interés adsorben el sorbato seleccionado con una estequiometría conocida.

Dentro de los equipos usados normalmente se puede alcanzar una temperatura hasta  $1250^{\circ}\text{C}$  con atmósferas varias y la rapidez de calentamiento común suele ser de  $10^{\circ}/\text{min.}$ , el peso de las muestras es entre 50-100mg y una ventaja es que no es necesaria una preparación especial de las muestras. [37]



---

**Caracterización electroquímica.**

---

**POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO**

El potencial a circuito abierto es el valor del potencial eléctrico de un electrodo contra el electrodo de referencia, cuando no hay corriente neta fluyendo por el electrodo y no hay un cambio químico macroscópicamente observable. En algunos casos, el potencial de circuito abierto es igual al potencial de equilibrio de un par redox en una interfase electrodo-electrolito. Para que sean iguales los potenciales de circuito abierto y de equilibrio se requiere que solamente ocurra una reacción en la superficie del electrodo, y que el proceso redox involucrado sea rápido.

Este concepto se puede ejemplificar pensando cuando un electrodo metálico se sumerge en una solución del mismo ion metálico. Entonces, de manera espontánea, los iones metálicos cruzan la interfase dejando cargado el metal negativamente por la acumulación de electrones abandonados y la capa de solución mas cercana al electrodo (doble capa eléctrica) se carga positivamente por la acumulación de los iones metálicos, o en el caso contrario el metal se queda cargado negativamente y la capa de solución positivamente, de cualquier forma esto produce una diferencia de potencial entre la fase metálica y la solución.

Si el potencial de circuito abierto es igual al de equilibrio, el potencial de electrodo medido experimentalmente para una reacción  $O \leftrightarrow R + ne^-$  está dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{A_O}{A_R} \right)$$

Donde

$E$ : Diferencia de potencial entre los electrodos.

$E^0$ : Potencial de electrodo a condiciones estándar.

$n$ : Número de cargas eléctricas transferidas en la reacción.

$F$ : número de Faraday. carga transportada por una mol de electrones.

$R$ : constante universal de los gases.

$T$ : temperatura en el sistema.

El movimiento de las cargas va de un sentido a otro y el equilibrio que se alcanza es un equilibrio dinámico ( $E=E_e$ ). Con esta diferencia de potencial, se tiene una densidad de corriente que fluye en ambas direcciones ( $\vec{I}, \overleftarrow{I}$ ) con rapidezces iguales resultando la corriente neta  $I_0$  igual a cero:

$$\vec{I} = \overleftarrow{I}$$
$$I_0 = \vec{I} + \overleftarrow{I} = 0$$

El potencial absoluto de un electrodo no se puede medir directamente porque no hay forma de introducir un medidor sin crear otro potencial, por esto los potenciales se miden contra un electrodo de referencia.

La función del electrodo de referencia es mantener un potencial fijo a lo largo de todo el experimento, independiente de la densidad de corriente, independiente también del electrolito, de la temperatura y de los reactivos. Por otro lado, su potencial es conocido en una escala arbitraria.

En este trabajo se usó una celda de tres electrodos, con el material sintetizado como electrodo de trabajo, un contra-electrodo de platino y, como referencia, un electrodo de calomel saturado (ECS). El funcionamiento de este último se basa en el equilibrio electroquímico entre el mercurio y el cloruro de mercurio I ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  “calomel”), en contacto con una solución de KCl en agua y contenido en un envase vítreo con un tapón cerámico como puente salino.

En experimentos de voltamperometría, el potencial del electrodo de trabajo se controla con un potenciostato utilizando un electrodo de referencia, y debido a que el electrodo de referencia tiene un potencial fijo; cualquier cambio de potencial aplicado a la celda es observable en la interfase electrodo de trabajo - solución. Así el electrodo de referencia sirve para aislar, como sistema de estudio, solamente a los fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo de trabajo.

El esquema del funcionamiento del equipo utilizado se muestra en la Figura 17

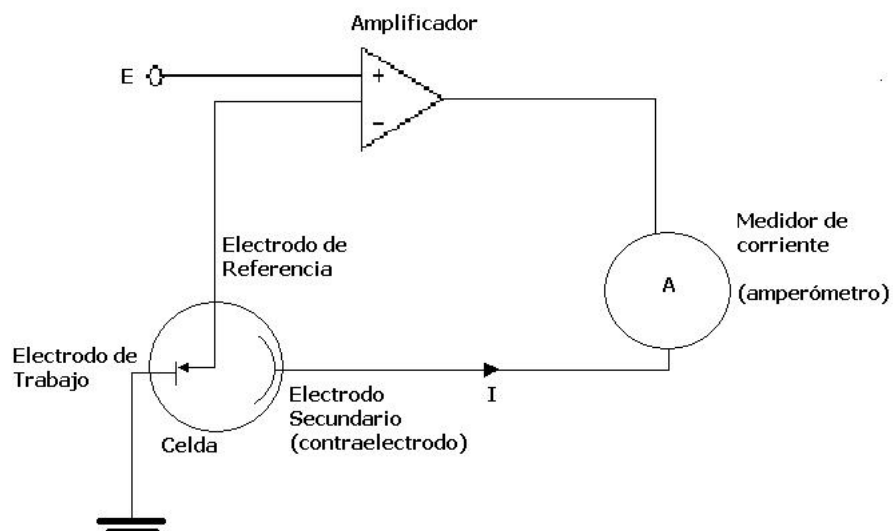


Figura 17. Diagrama de potenciostato. [38]

Para la medición del potencial a circuito abierto el potenciostato varía el potencial del electrodo de trabajo buscando la condición en que la corriente que fluye por la celda sea cero. [38], [23], [2]

### Voltamperografía cíclica

Si el potencial del electrodo de trabajo se modifica, por ejemplo haciéndolo más negativo que el de equilibrio, el equilibrio se restablece modificando  $C_O$  y  $C_R$  (matemáticamente tendría que bajar la relación de  $C_O/C_R$ ), por lo que fluye una corriente a través de la interfase y hay conversión de  $O \rightarrow R$  (paso de corriente catódica), o bien si es un potencial más positivo se observaría una corriente anódica.

Este comportamiento se puede registrar en lo que se llama un “voltamograma” que se describirá más adelante.

La modificación al potencial que hablábamos anteriormente se puede controlar de tal forma que se haga un barrido desde un valor del potencial hasta otro. (con un potenciostato) en un tiempo determinado como lo indica la Figura 18.

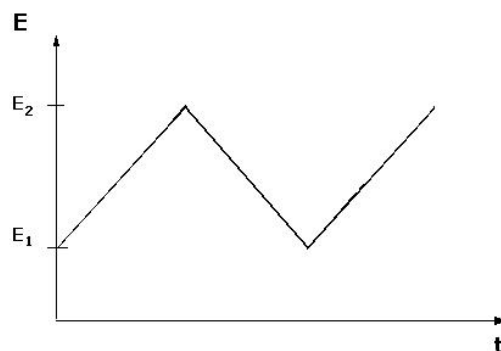


Figura 18. Perfil Potencial-Tiempo para voltamperometría cíclica.

Así se obtiene un voltamperograma, al registrar la densidad de corriente generada en función del potencial aplicado. Para diferentes tipos de experimento se puede también variar la rapidez con que se hace el barrido ( $v$ ). Un ejemplo se muestra en la Figura 19. En diagramas como estos se forman diferentes tipos de curvas y es posible analizar diferentes procesos y los potenciales en los cuales ocurren (reacciones reversibles, irreversibles, acopladas, de superficie), [38], [1]. También son observables en un voltamperograma fenómenos como la capacitancia o respuestas relacionadas con la ley de Ohm.

El potencial de electrodo es una medida de la energía de activación de reacciones electroquímicas, mientras que la corriente eléctrica es una medida de la rapidez de reacción cuando se trata de una corriente faradaica, que es aquella debida a cambios químicos en la celda. Sin embargo, la corriente puede también ser capacitiva, debida a la acumulación de carga eléctrica en ambos lados de la interfase.

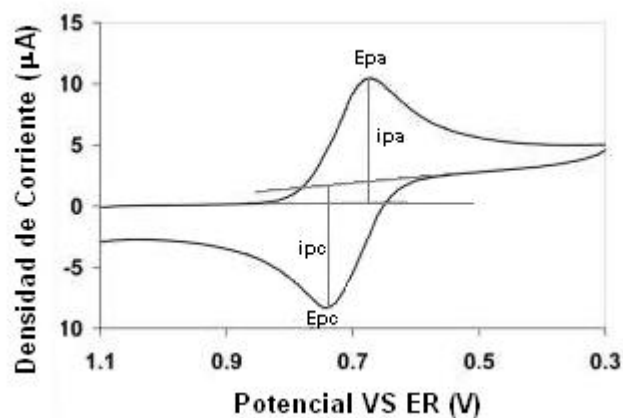
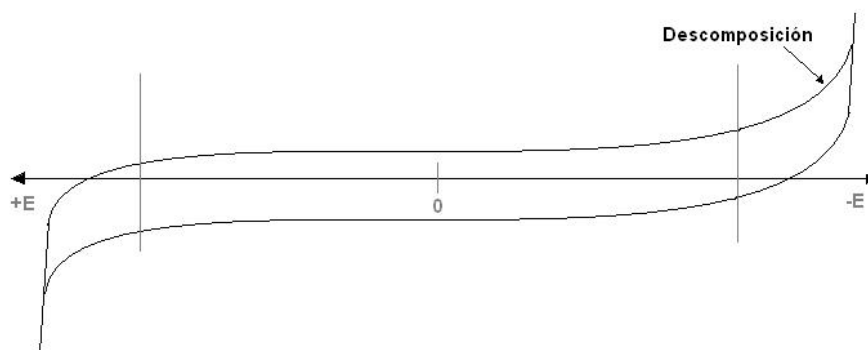


Figura 19. Ejemplo de curva de Voltametría cíclica

- Donde:
- Epa es el potencial del pico anódico.
  - Epc es el potencial del pico catódico.
  - ipa es la densidad de corriente del pico anódico.
  - ipc es la densidad de corriente del pico catódico.

El análisis por voltamperometría cíclica es aplicable en el intervalo de potencial en que el medio de reacción es estable. Por ejemplo, en un electrolito acuoso y ácido, al aplicar un potencial suficientemente alto, el solvente se descompone por oxidación anódica: el agua reacciona para producir oxígeno molecular. Si se aplica un potencial suficientemente negativo, los protones del medio ácido reaccionarán para producir hidrógeno molecular por reducción catódica. La oxidación o reducción del solvente hace imposible el estudio de reacciones electródicas más allá del potencial de descomposición, por lo que estos valores definen la ventana electroquímica de estabilidad que establece los límites en que trabajar, tal como se ilustra en la Figura 20.



**Figura 20. Ejemplo de ventana de trabajo para curvas VC.**

Esta ventana de potencial depende del medio electrolítico y de los electrodos usados. Las características deseables para esta ventana son:

- Amplio rango de potencial.
- Separación entre la parte anódica y la parte catódica
- Baja resistencia (horizontalidad).

Para nuestro trabajo entonces es importante comparar entre los distintos materiales la resistencia que presenten.

### ***Ley de Ohm.***

Tomando en cuenta que nuestro experimento se basará en comparar la pendiente de la ventana de trabajo, esta pendiente entonces queda definida por la ley de Ohm:

$$\frac{I}{V} = \frac{1}{R}$$

La pendiente se determinará con la corriente medida para dos puntos fijos de voltaje (-0.9 V y 1 V).

---

**Métodos estadísticos.**

---

En el experimento presentado en este trabajo, será necesario seleccionar de una serie de diferentes tratamientos (los tratamientos son los diferentes materiales) cual es el óptimo de acuerdo a las propiedades medidas (area superficial, diámetro de poro, etc.)

Para comparar entre los diversos tratamientos es necesario tener varias mediciones del mismo y establecer una media (o promedio), y despues comparar entonces las diferentes medias entre los diferentes tipos de materiales. Hacer estos dos pasos equivaldría a decir que se “compara entre diferentes materiales”.

Una hipótesis estadística es una afirmación con respecto a un parámetro.

En este caso tomamos como hipótesis principal o hipótesis nula ( $H_0$ ) si la media común a todos los tratamientos  $\mu$  es la misma e igual a cero (se parte de cero si es igual) contra la hipótesis alternativa ( $H_a$ ) de que sea diferente en al menos un caso.

Para comparar las medias se utiliza una tabla de Analisis de Varianza en donde lo que se observa es la varianza (variación de las medias) de la medición (y) partiéndola en diferentes componentes debidas a diferentes efectos En este caso, los efectos debido a la diferente proporción, o diferente tiempo de carbonización y además el error aleatorio ( $\square$ ).

Para este análisis de varianza se necesita asumir tres cosas:

- Que existe independencia de las mediciones
- Que la distribución de las mediciones corresponde a una normal.
- Y que la varianza del error aleatorio es homogénea.

Para nuestro experimento la independencia se establece cuando sabemos que cada material se preparó separadamente.

Para la prueba de homogeneidad de varianza del error aleatorio se utiliza la prueba de Levene que depende de la diferencia entre cada valor y la media de su grupo (de cada tipo de material) y de la diferencia entre cada grupo.

En caso de que el análisis de varianza establezca que las medias son diferentes, se utiliza la prueba de tukey para determinar el ordenamiento de dichos promedios de los tratmientos en forma descendente estableciendo un comparador en donde se decide si la diferencia entre ellos es significativa o no.

Con base en este análisis estadístico y el conocimiento del fenómeno de estudio se debe llegar a conclusiones acerca de la comparación.

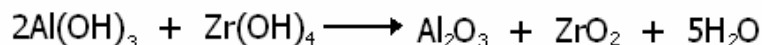
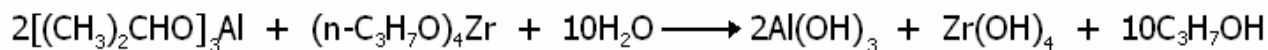
## Desarrollo experimental

Los elementos principales del desarrollo del proyecto son:

1. Preparación del material para el soporte: **Síntesis de materiales** alúmina-zirconia por el método sol-gel. Determinaciones de área superficial BET, acidez del material con análisis TPD y estructura por difracción de rayos X (XRD).
2. **Carbonización del material** por pirólisis de ciclohexeno, en un reactor de flujo. Optimización de condiciones de depósito. Cuantificación del carbón depositado por análisis termogravimétrico (TG).y análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM).
3. **Elaboración de electrodos**: formulación de una tinta de catalizador consistente en una suspensión de cada material en resina de nafión e isopropanol. Aplicación de la tinta sobre un sustrato de grafito.
4. **Pruebas electroquímicas** de los electrodos, mediante técnicas de barrido de potencial en disolución ácida.

### Síntesis de los materiales.

Para la obtención del electrodo Alúmina Zirconia (AZ) se partió del propóxido de zirconio(IV)=(**PZr**) (Fluka  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>4</sub>Zr (70% en propanol,  $\rho=1.058$ ) e isopropóxido de Aluminio (**IPAl**) {Aldrich [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>3</sub>Al (98%)}. Las reacciones involucradas en este proceso son las siguientes:



De acuerdo con lo anterior para la preparación de una muestra de 3 gramos con diferentes proporciones ( $X.XX =$  proporción de Zirconia en la muestra) de Alúmina-Zirconia, se realizó según los cálculos que se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3. Cálculos para la preparación de materiales  $Al_2O_3-ZrO_2$ .**

Al-Zr (X.X)	m $Al_2O_3$ (g)	n $Al_2O_3$ (mol)	n IPAl (mol)	m IPAl (g)	m $ZrO_2$ (g)	n $ZrO_2$ (mol)	m PZr (g)	Vol PZr (ml)	Propanol (ml)	agua (ml)
0.00	3.0000	0.0294	0.0588	12.2599					400	200
0.25	2.1399	0.0210	0.0420	8.7448	0.8601	0.0070	2.2908	3.1	400+200	200
0.50	1.3600	0.0133	0.0267	5.5578	1.6400	0.0133	4.3677	5.9	400+200	200
0.75	0.6497	0.0064	0.0127	2.6550	2.3503	0.0191	6.2595	8.5	400+200	200
1.00					3.0000	0.0244	7.9898	10.8	200	200

El procedimiento para la síntesis es el siguiente:

1. Se disuelve el Isopropóxido de aluminio (IPAl) en 400ml de propanol y se agita hasta disolverlo todo (aproximadamente 2 horas)
2. Se agrega la cantidad de propóxido de zirconio (PZr) necesaria para cada proporción con agitación continua.
3. Se agrega la cantidad de isopropanol faltante según la Tabla 3.
4. Se agrega gota a gota (2gotas/s) el agua indicada para cada caso en la Tabla 3, con agitación continua.
5. Se deja agitando por 16 horas.
6. Se filtra la solución.
7. Se hace una molienda ligera.
8. Se coloca en el horno 1 día a  $100^\circ C$ .
9. Se calcina la muestra en la mufla con una rampa de  $3^\circ C/min$  para llegar a  $600^\circ C$  durante 3 horas.



---

Las pruebas realizadas al material para su caracterización fueron:

- XRD
- TPD
- BET.

Para la difracción de rayos X se usó un difractómetro Brucker AXS D8 advance, con  $k_{\alpha}$  de cobre, en un rango de  $2.5 < 2\theta < 90$ . Para correr la muestra, se utilizó el programa Diffrac plus XRD commander versión 2.5; y para analizar los picos de difracción el programa EVA 11,0,0,3

Para caracterizar la acidez del material se utilizó el análisis TPD con un equipo Chem BET 3000 con un controlador de temperatura Watlow 988. Se dió un pre-tratamiento con Helio gaseoso hasta  $600^{\circ}\text{C}$  para después adsorber una mezcla de gas He-NH<sub>4</sub> 4% y finalmente dejarlo desorber llevándolo a  $600^{\circ}\text{C}$

Para el análisis de área superficial BET el equipo utilizado es un ASAP 2000 de Micromeritics con un pre-tratamiento de 3h a  $523^{\circ}\text{K}$  en el vacío.

**Carbonización del material.**

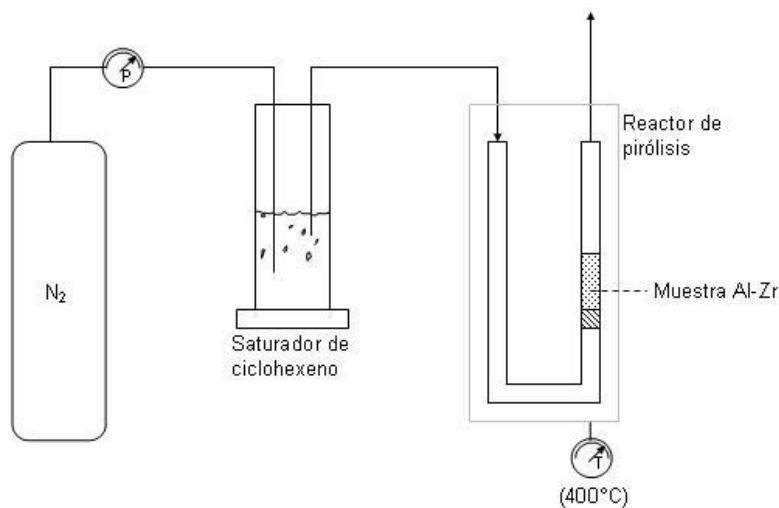
Para carbonizar el material se seleccionó una de las muestras para cada proporción de alúmina-zirconia.

El equipo que se utilizó es el que se muestra en la Figura 21.



**Figura 21. Instalación del equipo para el proceso de carbonización.**

Una corriente gaseosa de  $N_2$  es burbujeadada en ciclohexeno líquido. El gas saturado pasa a un reactor de pirólisis, con control de temperatura, donde se ha instalado un lecho fijo con la muestra  $Al_2O_3 - ZrO_2$ . El diagrama de este proceso es el siguiente:



**Figura 22. Diagrama de flujo del proceso de carbonización.**

El peso de cada muestra para carbonizar se propuso de 0.55g con un aumento máximo de (0.005g)

Se determinó realizar tres tipos de carbonización, de acuerdo con el tiempo de residencia en el reactor (4h, 2h, 1h), contando el tiempo desde temperatura ambiente hasta alcanzar 400°C y permaneciendo en este valor de temperatura.

La prueba propuesta para caracterizar los materiales una vez carbonizados, fue TG con atmósfera de aire y rapidez calentamiento de 10°C/min. hasta alcanzar 400°C,

### **Preparación de electrodos**

El electrodo se prepara utilizando un tubo de teflón de diámetro externo de 2.3cm y diámetro interno de 0.8cm donde se introduce una barra de grafito casi hasta el tope, dejando libre una longitud de entre 1.0 y 1.5mm entre el grafito y la orilla del tubo.

En el espacio libre (sobre la punta del grafito), se coloca la pasta del material antes carbonizado.

La pasta se elabora usando lo siguiente:

- 0.06g (+0.002g) de material carbonizado molido finamente
- entre 50 y 55µl de solución de Nafion®  
(resina de intercambio iónico al 5% peso en mezcla de alcoholes alifáticos/agua).

En un mortero se hace la mezcla hasta tener bien incorporada la solución con el polvo

Después de dejar lisa la superficie en la punta con la espátula, se deja secar por 24hrs mínimo.

Se muestra un ejemplo de soporte en la Figura 23



Figura 23. Ejemplo de soporte terminado.

Se realizaron 3 soportes de cada muestra.

### **Pruebas electroquímicas**

Se realizaron, para cada electrodo preparado dos veces las siguientes pruebas.

Con un potenciostato marca VoltaLab PST050 y el programa Voltmaster 4 versión 7.0 se utilizó el soporte como electrodo de trabajo, una lámina de Pt como contra-electrodo y ácido sulfúrico 0.5M como medio electrolítico. Entonces se midió:

- Potencial de circuito abierto. (60 min.)
- Voltamperometría cíclica. 3 ciclos de barrido de potencial de -1V a 1V vs ECS  
con 5 rapidezces de barrido: 200, 100, 50, 10 y 5mV/s,

Además de los materiales carbonizados se realizaron pruebas para cada proporción de los materiales sin carbonizar.

Cada una de las síntesis y caracterizaciones fueron repetidas más de una vez. A partir de aquí, en este texto, se designa cada una de las repeticiones con las siglas ii, iii, iv añadidas al final de la clave de cada material. Los resultados completos de todas las pruebas son presentados en los anexos y son la base para el análisis estadístico presentado más adelante.

## Resultados

En esta sección se presentan los resultados representativos de las síntesis realizadas y de cada una de las técnicas de caracterización empleadas.

### Síntesis de los materiales.

Los materiales alúmina-zirconia se obtuvieron por el método sol-gel descrito anteriormente con los pesos registrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Peso de materiales  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

Nombre de la muestra	Peso de la muestra (g)	Nombre de la muestra	Peso de la muestra (g)
Al-Zr(0.00)-ii	2.51183	Al-Zr(0.50)-ii	2.57079
Al-Zr(0.00)-iii	2.70144	Al-Zr(0.75)	2.53655
Al-Zr(0.00)-iv	2.97648	Al-Zr(0.75)-ii	2.31760
Al-Zr(0.25)	2.36557	Al-Zr(1.00)	2.38781
Al-Zr(0.25)-ii	2.66104	Al-Zr(1.00)-ii	2.51183
Al-Zr(0.50)	2.34694	Al-Zr(1.00)-iii	2.12269

AlZr = Alúmina-Zirconia, (X.XX) = proporción de zirconia, i, ii, iii... = número de lote.

### Área superficial y porosidad

Utilizando el método de adsorción de nitrógeno, se obtuvieron las isothermas que se muestran en el anexo I. Como ejemplo se ve la colección de isothermas para las diferentes proporciones en la Figura 24.

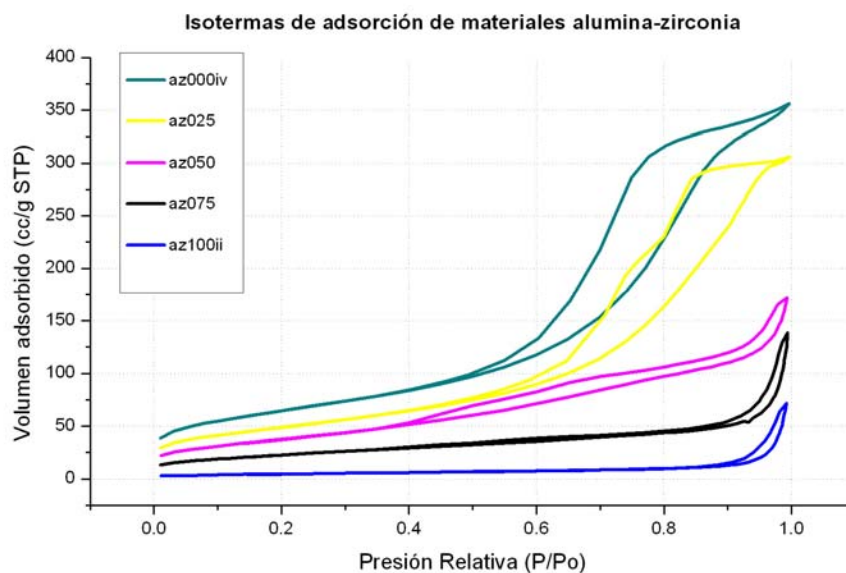


Figura 24. Isotermas de adsorción para diferentes proporciones de alúmina-zirconia.

---

De las isotermas de adsorción es posible analizar la forma de cada una y el grado de adsorción de acuerdo a la proporción de cada material (anexo I).

Para la alúmina pura se observa la misma forma en todas las isotermas, que son del tipo IV (definido anteriormente). A presiones relativas bajas tienen una muy ligera curvatura cóncava, y posteriormente inicia una meseta a presiones relativas altas (a partir de 0.6); además, muestran un ciclo de histéresis tipo H2 (también definido antes), que se puede decir que es causado por la presencia de mesoporos abiertos.

En la isoterma de adsorción para el material Al-Zr(0.25), se observa que también es de tipo IV con ciclo H2, pero la meseta se presenta a presiones relativas mas altas que la anterior (a partir de 0.8) y por esto es mas corta. La línea de desorción presenta un pequeño cambio de pendiente a la mitad, todo esto hace ver al ciclo más angosto que en el ciclo anterior.

Para la isoterma de Al-Zr(0.50) ya no se observa ninguna meseta, es mucho más angosto el ciclo y aunque como isoterma sigue perteneciendo al tipo IV, su tipo de histéresis ha cambiado casi a H3.

En las isotermas de los materiales Al-Zr(0.75) y Al-Zr(1.00) se observa definitivamente el cambio a un ciclo de histéresis H3.

Respecto al cambio de la proporción en los materiales se puede ver que hay una notoria baja en la cantidad de materia adsorbida a medida que aumenta el contenido de zirconia.

Con el mismo método de adsorción de nitrógeno, obtuvimos los gráficos de distribución de tamaño de poro mostrados en el anexo II. y se puede ver un gráfico representativo en la Figura 25.

En este diagrama se puede observar que la respuesta para el alúmina pura el tamaño de poro es pequeño, y a medida que aumenta la proporción de zirconia el tamaño de poro va en aumento hasta llegar a la zirconia pura que es la que tiene el mayor tamaño de poro.

Los materiales intermedios, que contienen diferentes proporciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  muestran distribuciones bimodales de tamaño de poro, reuniendo las características de los dos óxidos.

El análisis de las mediciones de tamaño de poro promedio y de área superficial se hará en el capítulo siguiente.

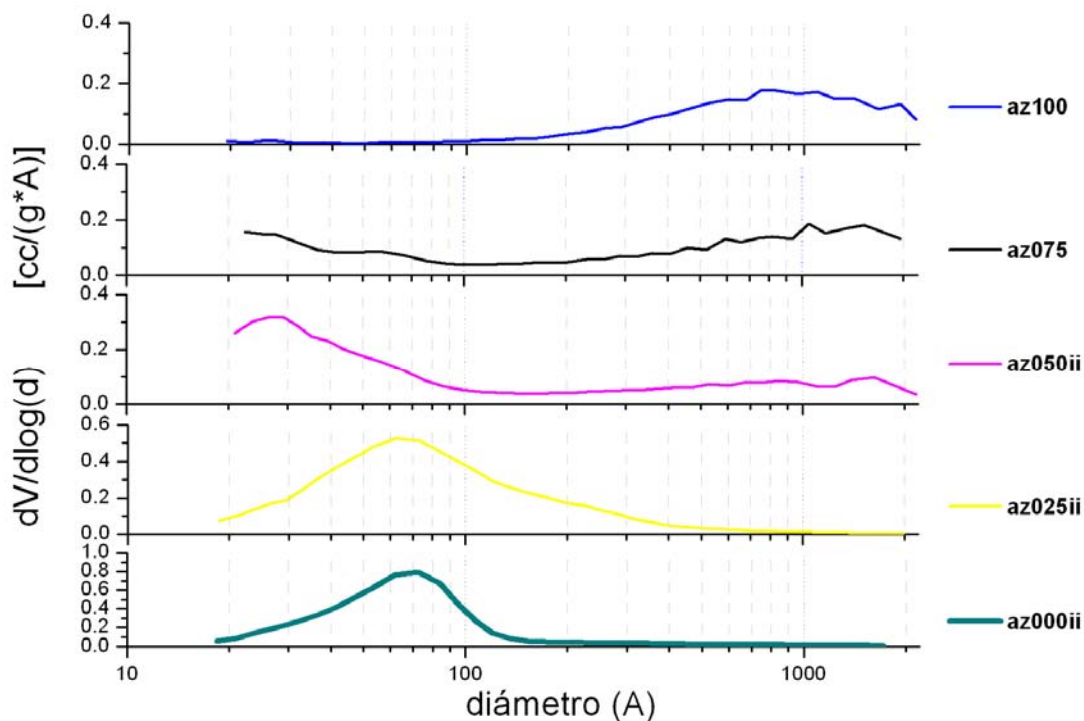


Figura 25. Distribución de tamaño de poro de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

La información del área superficial y diámetro de poro para cada tipo de material está registrada en la Tabla 5.

Tabla 5. Área superficial y diámetro de poro para materiales  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

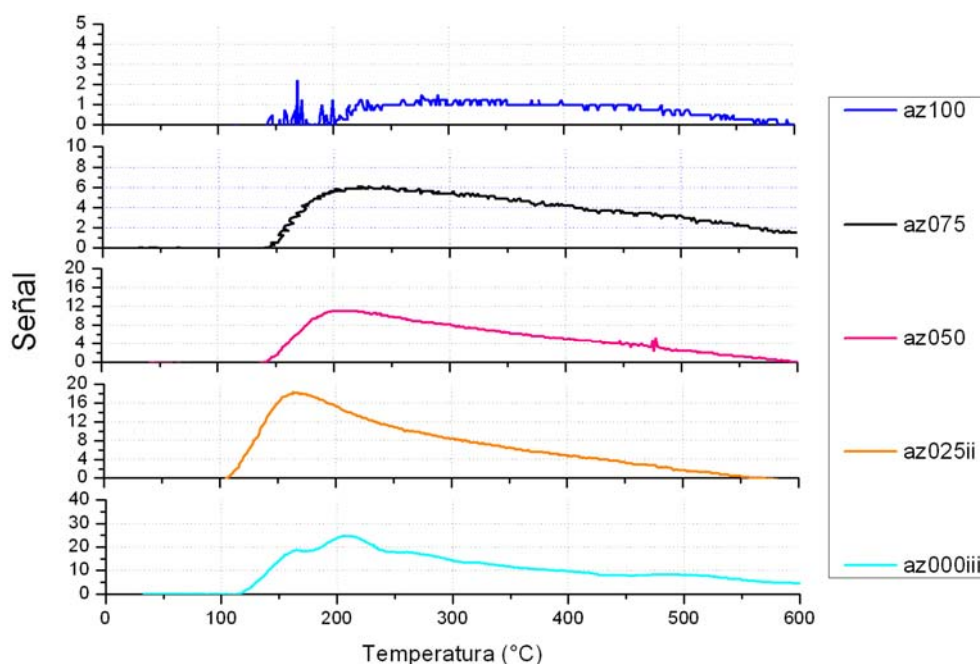
Nombre de la muestra	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de poro. ( $\text{Å}$ )
Al-Zr(0.00)	251.7558	45.9062
Al-Zr(0.00)-ii	215.0715	47.6202
Al-Zr(0.00)-ii	225.8807	48.8895
Al-Zr(0.00)-iii	191.6059	51.0190
Al-Zr(0.00)-iv	232.8267	65.0813
Al-Zr(0.25)	175.7878	73.9424
Al-Zr(0.25)-ii	195.2751	51.5276
Al-Zr(0.50)	137.5547	58.7446
Al-Zr(0.50)-ii	160.7409	49.1674
Al-Zr(0.75)	83.6330	96.1113
Al-Zr(0.75)-ii	102.2717	70.6085
Al-Zr(1.00)	15.3065	300.3253
Al-Zr(1.00)-ii	19.9737	203.7280
Al-Zr(1.00)-iii	17.4067	219.9002

**Acidez**

Del análisis TPD obtuvimos los gráficos que se muestran en el anexo III, la cantidad de muestra utilizada fue la que se muestra en la Tabla 6.

**Tabla 6. Peso muestras para TPD.**

Nombre de la muestra	Peso muestra (g)	Nombre de la muestra	Peso muestra (g)
Al-Zr(0.00)	0.21010	Al-Zr(0.50)	0.19740
Al-Zr(0.00)-ii	0.19210	Al-Zr(0.50)-ii	0.20260
Al-Zr(0.00)-iii	0.21840	Al-Zr(0.75)	0.21100
Al-Zr(0.00)-iv	0.22130	Al-Zr(0.75)-ii	0.20900
Al-Zr(0.25)	0.20400	Al-Zr(1.00)	0.19830
Al-Zr(0.25)-ii	0.19870	Al-Zr(1.00)-ii	0.20270
		Al-Zr(1.00)-iii	0.19680



**Figura 26. Curvas representativas de los resultados de TPD para diferentes proporciones.**

En la Figura 26 se muestran los resultados representativos de la desorción de amoníaco de los materiales con diferentes proporciones, donde se ve que a medida que se aumenta la alúmina se aumenta la señal y el área bajo la curva, lo que podría indicar mayor acidez, pero debido a que en realidad sólo debemos tener en cuenta el volumen desorbido de acuerdo al área superficial, los cálculos para comparar definitivamente estas cantidades se harán en el siguiente capítulo.



Por otra parte, en la muestra de alúmina pura (az000) se pueden apreciar tres picos diferentes que corresponden a sitios ácidos de distinta fuerza, mientras que en los otros materiales solo se aprecian curvas amplias que abarcan un intervalo considerable de temperatura, en el que no es posible distinguir sitios ácidos de distinta fuerza.

## Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos para cada material, se muestran detalladamente en el anexo IV de los cuales veremos lo representativo en la Figura 27.

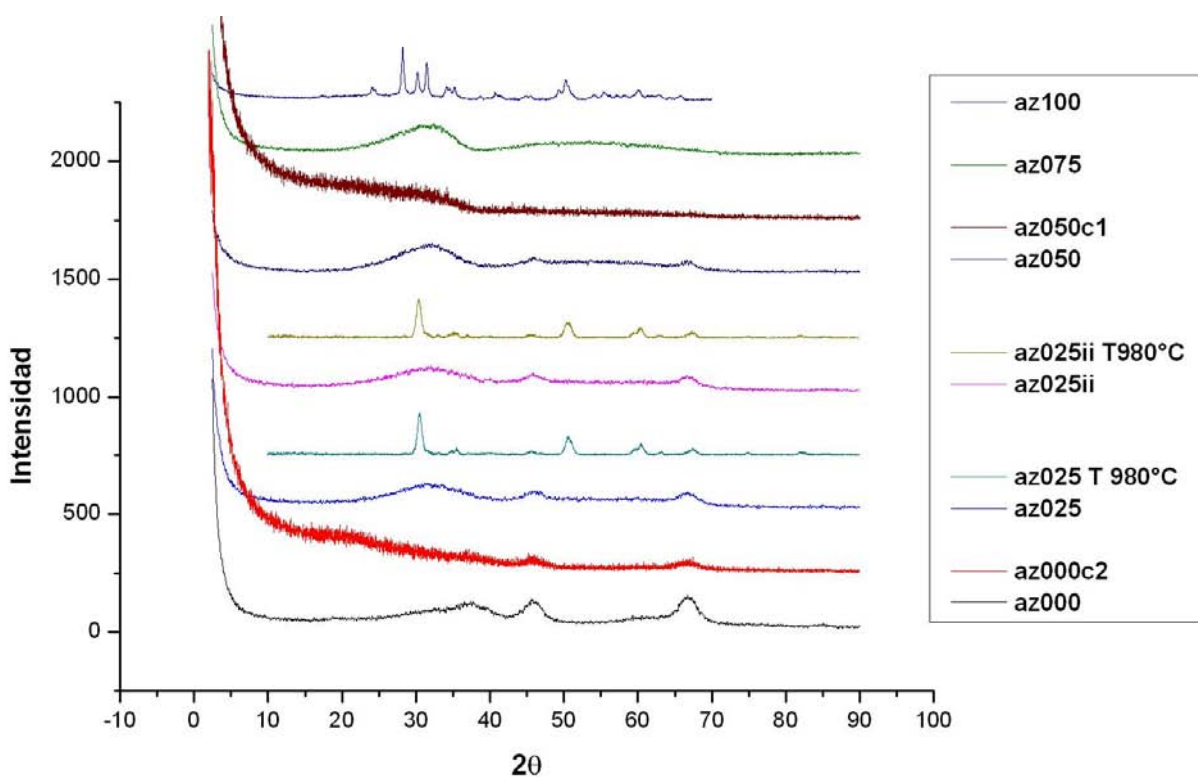


Figura 27. Resumen de los difractogramas para materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

De lo observado se puede concluir que para el material az(0.00) se forman los picos reportados para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los ángulos  $2\theta = 37, 46, 67$ ; y a medida que aumentamos la concentración de zirconia éstos van desapareciendo y van apareciendo los picos de la ZrO<sub>2</sub>(m) de  $2\theta = 28, 32, 35, 50$  y de ZrO<sub>2</sub>(t) en  $2\theta = 30, 60$ .

Sin embargo, la forma amorfa del material es un factor que no deja afirmar completamente la sola existencia de los compuestos alúmina-zirconia, por lo que se decidió hacer la calcinación de la muestra a una temperatura más alta (980°C) y así obtener un material más cristalino, y aunque este tipo de material no es

idóneo para trabajar en catálisis heterogénea clásica debido a su baja en área superficial, de cualquier forma, es útil para analizar la composición, los materiales seleccionados para este análisis son az025 y az025ii. También es importante hacer notar que, aunque la alumina sintetizada en este trabajo es amorfa, este material puede resultar de gran utilidad en aplicaciones electroquímicas, en las que el área superficial de los materiales suele no ser muy elevada.

Debido a que las muestras en la carbonización se someten a un proceso térmico se debió probar que no sufrieron ningún cambio estructural, por lo que se volvió a hacer análisis por rayos X a dos muestras seleccionadas al azar; esperando que se tuvieran los mismos picos y tal vez más ruido debido al carbón. En la Figura 27 se observa que para los materiales az000c2 y az050c1 los picos se conservan de forma muy similar, por lo que se concluye que no hay un efecto en la estructura debido a la carbonización.

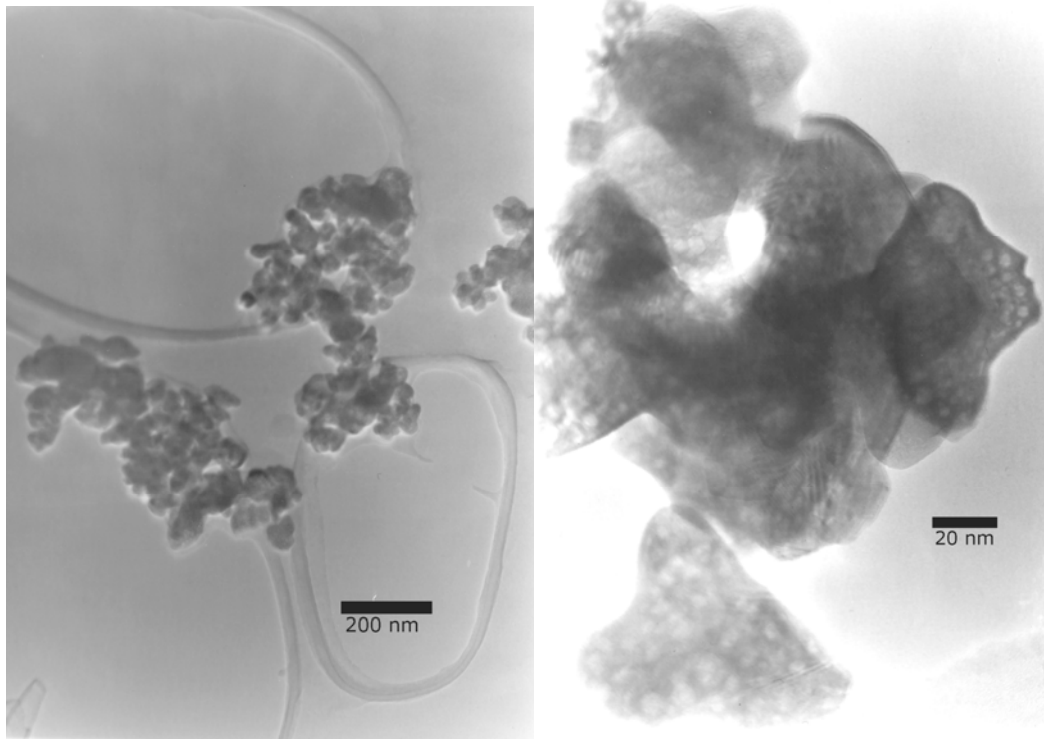
Para cada material se observó la existencia de las siguientes fases reportadas en la Tabla 7

**Tabla 7. Fases reportadas para materiales  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .**

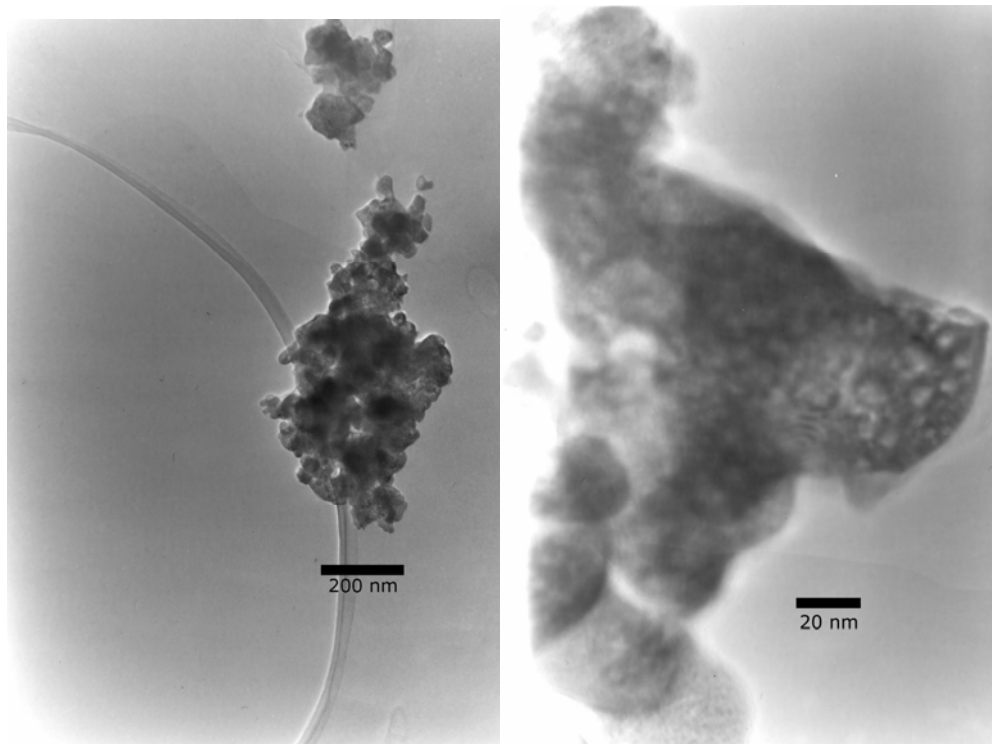
Nombre de la muestra	Nombre de las fases.	Nombre de la muestra	Nombre de las fases.
Al-Zr(0.00)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
Al-Zr(0.00)-ii	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al-Zr(0.50)-ii	$\text{ZrO}_2$ (m), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-Zr(0.00)-iii	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al-Zr(0.75)	$\text{ZrO}_2$ (m), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-Zr(0.00)-iv	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al-Zr(0.75)-ii	$\text{ZrO}_2$ (m), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al-Zr(0.25)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al-Zr(1.00)	$\text{ZrO}_2$ (m), $\text{ZrO}_2$ (t)
Al-Zr(0.25)-ii	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al-Zr(1.00)-ii	$\text{ZrO}_2$ (m), $\text{ZrO}_2$ (t)
Al-Zr(0.50)	$\text{ZrO}_2$ (m), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al-Zr(1.00)-iii	$\text{ZrO}_2$ (m), $\text{ZrO}_2$ (t)

## Microscopía

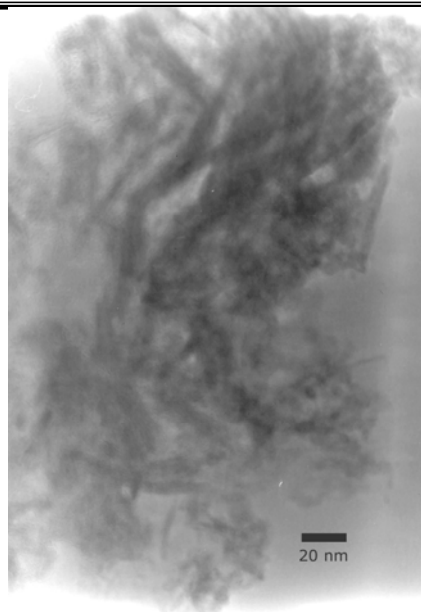
Las imágenes que se obtuvieron por Microscopía electrónica de transmisión son las siguientes:



**Figura 28. Microscopía del material Al-Zr (1.00) sin carbonización.**



**Figura 29. Microscopía del material Al-Zr (1.00) con 4 hrs. de carbonización.**



**Figura 30. Microscopía de material Al-Zr (0.025) con 1 hora de carbonización.**

En la zirconia sintetizada se aprecian poros pequeños y posiblemente poco profundos. Los poros de gran diámetro determinados mediante la fisisorción de nitrógeno, reportados en la Figura 25, pueden ser constituidos por los espacios entre partículas de  $ZrO_2$ . En la Figura 30 se aprecian formaciones en forma de filamentos que pueden estar constituidas por la estructura de la alúmina sobre la que se ha depositado el carbón.

### **Carbonización.**

Los materiales carbonizados adquirieron diferentes tonalidades de acuerdo al grado de carbonización, lo que se observa en la Figura 31



**Figura 31. Tonalidades de los materiales con diferentes grados de carbonización.**

De la Figura 31 se tiene en columnas de izquierda a derecha, la proporción de zirconia (0.00, 0.025, 0.50, 0.75, 1.00), en renglones de arriba abajo, las horas de carbonización (4, 2 y 0).

El peso de las muestras al final de la carbonización fue el que se ve en la Tabla 8.

**Tabla 8. Pesos muestras antes y después de la carbonización.**

horas de carbonización	Nombre	Peso mtra+C (después) (g)	Peso mtra (antes) (g)	C (g)
4	Al-Zr(0.00)iv	0.46770	0.37517	0.09253
	Al-Zr(0.25)	0.51000	0.37785	0.13215
	Al-Zr(0.50)ii	0.45980	0.38111	0.07869
	Al-Zr(0.75)ii	0.49020	0.38383	0.10637
	Al-Zr(1.00)iii	0.67370	0.37971	0.29399
2	Al-Zr(0.00)iii	0.48470	0.38765	0.09705
	Al-Zr(0.00)iv	0.51000	0.37399	0.13601
	Al-Zr(0.25)	0.48410	0.39720	0.08690
	Al-Zr(0.50)ii	0.42140	0.40985	0.01155
	Al-Zr(0.75)ii	0.38247	0.55590	-0.17343
	Al-Zr(1.00)ii	0.61320	0.37185	0.24135
1	Al-Zr(1.00)iii	0.71150	0.37665	0.33485
	Al-Zr(0.00)iv	0.47290	0.38145	0.09145
	Al-Zr(0.25)	0.69990	0.41188	0.28802
	Al-Zr(0.50)ii	0.47540	0.41068	0.06472
	Al-Zr(0.75)ii	0.45940	0.38195	0.07745
	Al-Zr(1.00)iiia	0.52040	0.38298	0.13742
	Al-Zr(1.00)iiib	0.52660	0.37173	0.15487

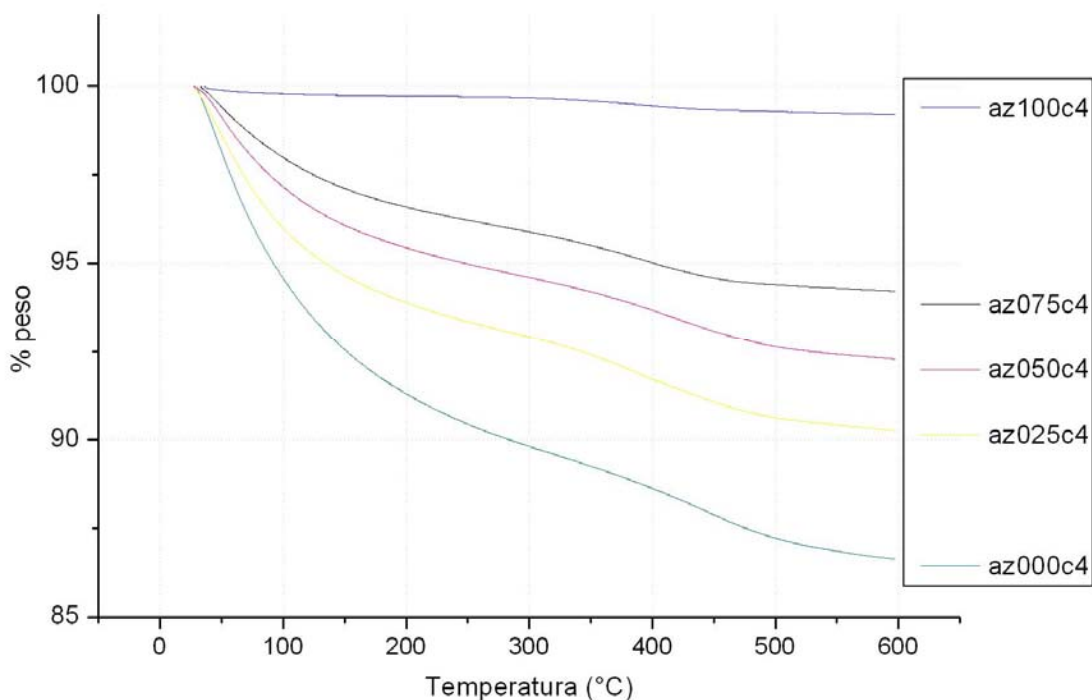
## TGA

Del análisis termogravimétrico, obtuvimos los diagramas que se muestran en el anexo V y en la Figura 32 un gráfico representativo:

En la Figura 32 se observa que para los materiales con 4 horas de carbonización hay una marcada definición de cada una de las proporciones. La que contuvo menos carbón es la zirconia pura y aumenta este contenido conforme disminuye la proporción de zirconia en los materiales.

Al observar los gráficos del anexo V, se ve que para las carbonizaciones pobres (1 hora o 2 horas) no se observa un cambio marcado entre las proporciones, pero como dijimos antes, cuando la carbonización es de 4 horas, ya se observa un marcado cambio dependiendo de la proporción.

Es necesario notar adicionalmente que no existe ningún cambio de pendiente (gráfico de derivadas); que sugiera pérdida de peso por alguna razón que no sea la pérdida de carbón.



**Figura 32. Diagrama TGA para los materiales carbonizados por 4 horas.**

Al conjugar esto con lo observado en el análisis de área superficial, diámetro de poro y acidez superficial, se ve que la diferencia entre las proporciones para la carbonización de cuatro horas se debe al área superficial y diámetro de poro.

Para materiales con diámetros de poro pequeños, porosidad interna, alta área superficial y con alto volumen de poros, hubo la mayor carbonización a partir de las 4 horas, como se ve en el diagrama; con la alúmina pura hasta abajo seguida en orden ascendente dependiendo del contenido de zirconia, hasta llegar a la zirconia pura que tenía baja área superficial, sin porosidad interna.

---

***Caracterización electroquímica***

---

Con los soportes elaborados se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas como se describió anteriormente, primero la prueba de potencial a circuito abierto OCP y posteriormente la voltametría cíclica VC.

***POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO***

De cada uno de los soportes se determinó el potencial a circuito abierto, y se muestran los resultados detallados en el anexo VI.

De forma representativa en la Figura 33 se observa un promedio del comportamiento para la carbonización de cuatro horas. Para dar una conclusión más detallada se hará un análisis de la última medición en el capítulo siguiente.

El valor final del OCP está relacionado con las propiedades redox de cada electrodo, pero no con su conductividad eléctrica. Sin embargo, el tiempo que toma la estabilización del OCP si depende de la conductividad. Un buen conductor debe alcanzar el valor final de OCP rápidamente. La Figura 33 muestra que la alumina pura es el peor conductor.

***VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA***

Para cualquiera de las rapidezces de barrido, el comportamiento fue muy similar, por lo que se seleccionaron tres soportes (de un total de 60) para mostrar el efecto de este parámetro experimental. Estos gráficos se muestran en el anexo VII

En el anexo VIII se muestra de cada uno de los materiales una curva representativa (se eligió la curva con pendiente más cercana al promedio y el segundo ciclo) para una rapidez de barrido de 5mV/s.

Para describir las características, tomaremos las curvas de voltamperometría de la Figura 34 y el análisis cuantitativo de las pendientes de estas, está en el capítulo de análisis de resultados.

En el ejemplo de la Figura 34 se puede ver que para la alumina pura no hay pendiente, lo que indica una alta conductividad y, a medida que aumenta el contenido en zirconia la capacitancia se vuelve más importante debido al aumento en la apertura de la curva y existe mayor resistencia ya que la pendiente va en aumento.

Para los materiales Al-Zr (0.75) y Al-Zr (1.00) se puede además observar dos picos A y B, señalados en la Figura 34 que corresponden a las corrientes faradaicas de una oxidación y reducción respectivamente.

En el anexo IX se registraron los cálculos de las pendientes que representan cada una de las curvas obtenidas por voltamperometría cíclica. y en el anexo X se observan las curvas de voltamperometría cíclica agrupadas para cada proporción

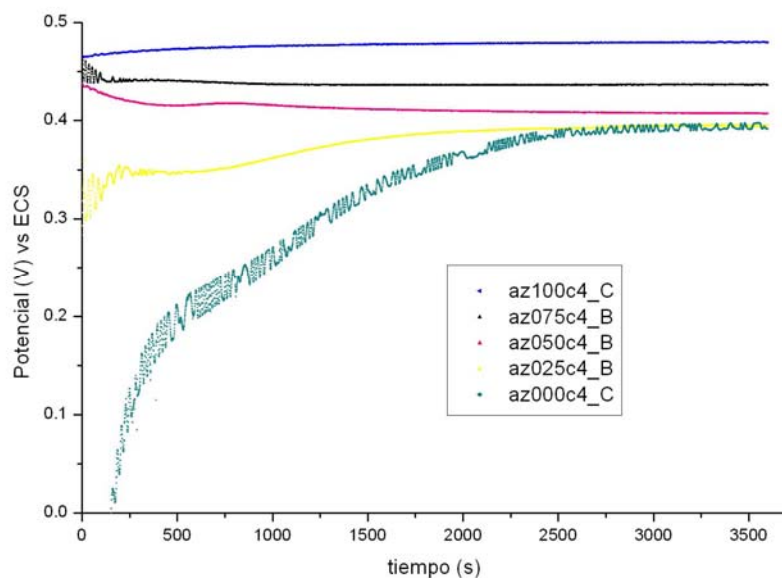


Figura 33. Potencial a circuito abierto medido para cada proporción de materiales con carbonización de 4 horas.

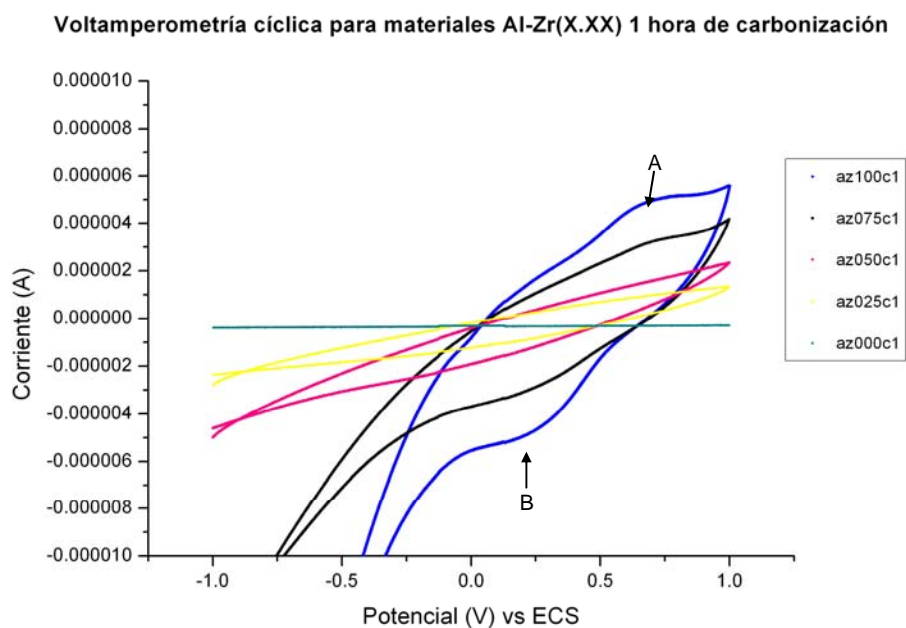


Figura 34. Curva de voltamperometría cíclica.



## Análisis de resultados

### Síntesis de los materiales.

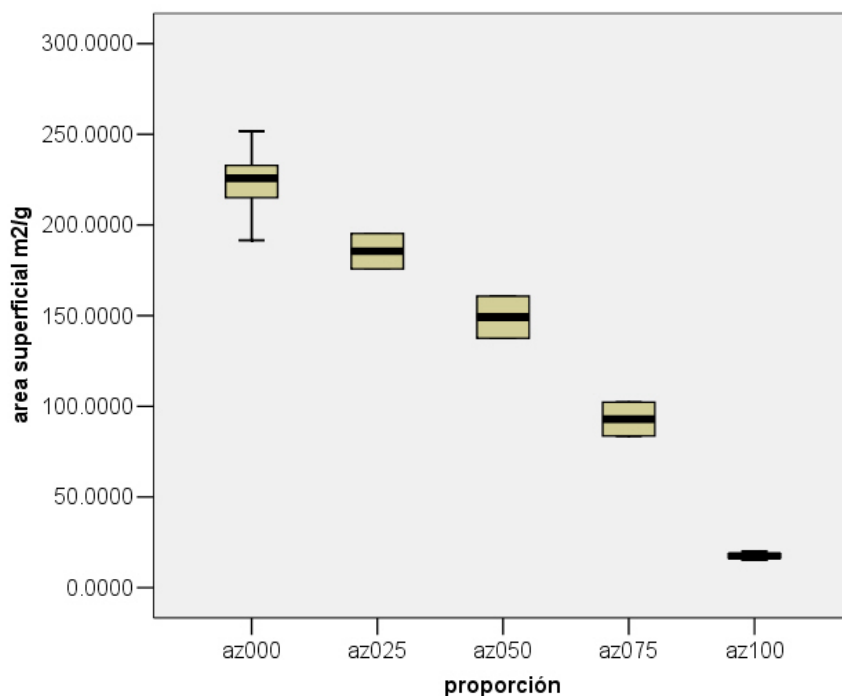
De los datos recolectados se calculó la eficiencia de esta etapa (Tabla 9)

**Tabla 9. Eficiencia de la síntesis del material.**

Nombre de la muestra	Eficiencia $\eta$	Nombre de la muestra	Eficiencia $\eta$
Al-Zr(0.00)-ii	83.72767	Al-Zr(0.50)-ii	85.69300
Al-Zr(0.00)-iii	90.04800	Al-Zr(0.75)	84.55167
Al-Zr(0.00)-iv	99.21600	Al-Zr(0.75)-ii	77.25333
Al-Zr(0.25)	78.85233	Al-Zr(1.00)	79.59367
Al-Zr(0.25)-ii	88.70133	Al-Zr(1.00)-ii	83.72767
Al-Zr(0.50)	78.23133	Al-Zr(1.00)-iii	70.75633

### Área superficial y porosidad

Los resultados presentados en la Tabla 5 para área superficial y área de poro se pueden observar gráficamente en la Figura 35 y Figura 36.



**Figura 35. Diagrama de cajas de área superficial BET.**

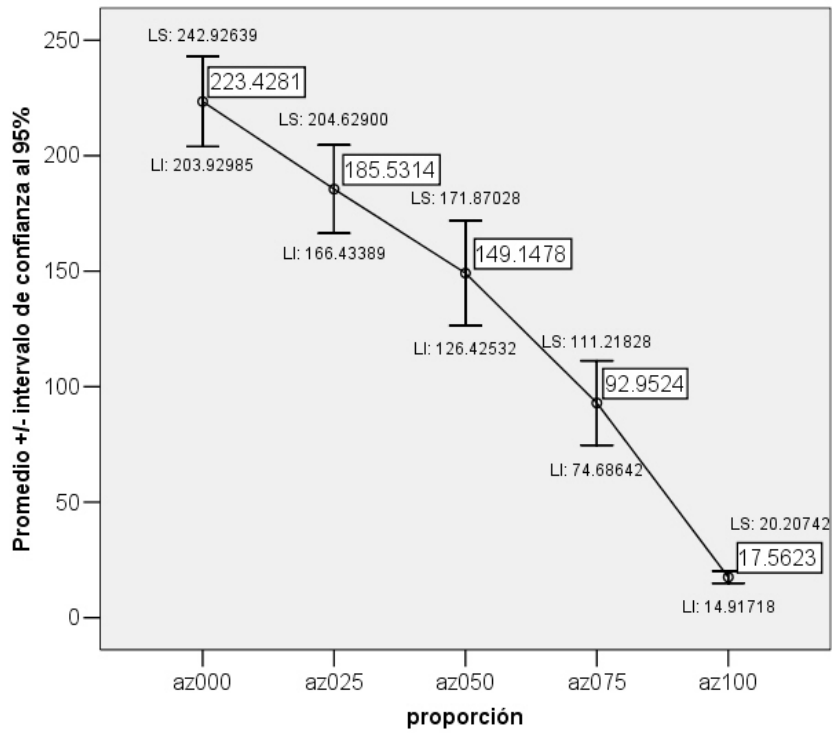


Figura 36. Promedios para área superficial BET para materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Para analizar si existe un cambio en el área debido a la proporción, se utilizará el modelo siguiente:

$$y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij}$$

Donde:  $y_{ij}$ : medición de área superficial con  $j=1, 2, \dots, 14$  unidades experimentales (u.e.),  
 en este caso muestras de polvos de materiales.

$\mu_i$ : media diferente para cada tratamiento (proporción)  $i=1, 2, \dots, 5$

Y lo que se probará es la hipótesis  $H_0$  contra una hipótesis alternativa  $H_a$ :

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = 0$$

$$H_a: \text{no } H_0.$$

Para iniciar la prueba de este modelo; antes, debe cumplirse con el supuesto de que la varianza del error es igual para todos los tratamientos, y por esto se usa la prueba de Levene de la Tabla 10.

Tabla 10. Prueba de Levene para área superficial.

F	gl1	gl2	Sig.
1.298	4	9	0.341

$H_0$ : la varianza del error entre grupos son iguales.

Si la significancia es mayor a 0.05 (y/o mayor a  $H_{00}$ ) no se rechaza  $H_0$ .

De acuerdo con la Tabla 10, la significancia es mayor a 0.05, por lo que se acepta  $H_{00}$  y se dice que la varianza del error es igual en todos los grupos.

La prueba del modelo consiste en elaborar una tabla de ANOVA (por las siglas en inglés de ANalysis Of VAriance).

**Tabla 11. ANOVA para área superficial.**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>grados de libertad</b>	<b>Media Cuadrática</b>	<b>F</b>	<b>Significancia.</b>
proporción	88212.152	4	22053.038	75.680	0.000
Error	2622.598	9	291.400		
Total	383762.775	13			

La significancia del tratamiento debe ser mayor a 0.05 para aceptar  $H_0$ .

En la Tabla 11, se observa que la significancia es menor a 0.05 por lo que se rechaza  $H_0$  y se dice que no existe una media común y por lo tanto existe un efecto debido a la proporción de los materiales en el área superficial.

Para saber cómo es el efecto de la proporción, se observa la Figura 36 y se hace la prueba de Tukey (Tabla 12), la cual sirve para comparar la diferencia entre promedios y ver qué tan diferentes son estos entre sí, y agrupar si es posible los materiales parecidos cuando es posible.

**Tabla 12. Prueba de Tukey para área superficial.**

<b>proporción</b>	<b>Subconjunto</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
az100	17.562300			
az075		92.952350		
az050			149.147800	
az025			185.531450	185.531450
az000				223.428120

Agrupar los tratamientos que muestran una diferencia significativa baja entre ellos:

De la Tabla 12 se puede ver que el área superficial aumenta con el contenido de alúmina y que la proporción 0.25 no está claramente diferenciada entre alúmina pura y alúmina zirconia 1:1.

Para la medición del diámetro de poro se utilizó el método BJH, la Figura 37 y la Figura 38 son la representación gráfica de los datos contenidos en la tabla 5.

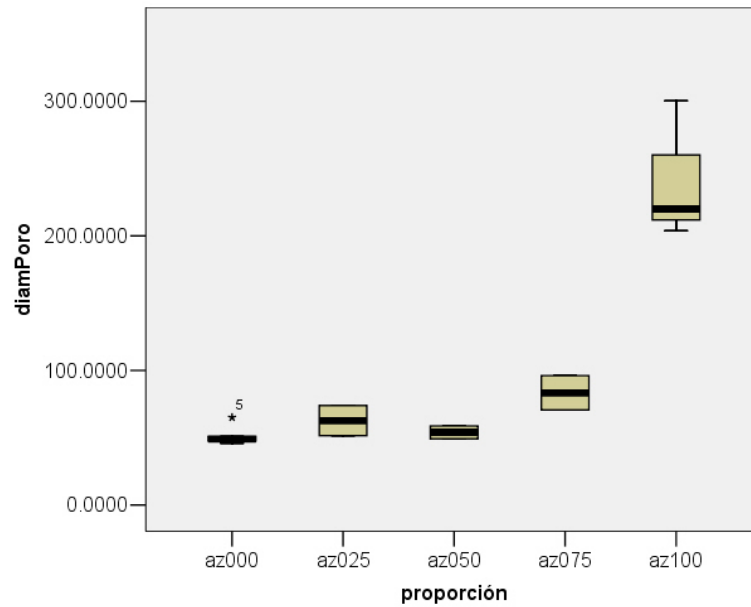


Figura 37. Diagrama de cajas para diámetro de poro BJH para materiales  $Al_2O_3-ZrO_2$ .

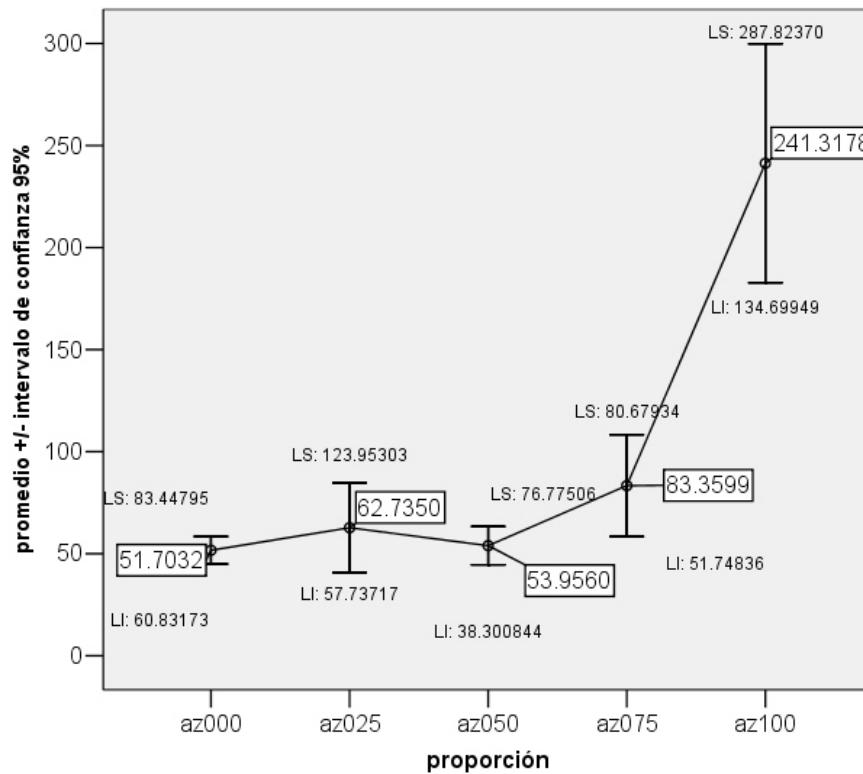


Figura 38. Promedios para diámetro de poro BJH para materiales  $Al_2O_3-ZrO_2$ .

Para analizar el cambio en el diámetro de poro se utiliza el mismo modelo que para el área superficial con:

$y_{ij}$ : medición de diámetro de poro con  $j=1, 2, \dots, 13$  u.e. (polvos de materiales)

$\mu_i$ : media diferente para cada tratamiento (proporción)  $i=1, 2, \dots, 5$

Se aplicará la misma hipótesis y los mismos supuestos ( $H_0$  y  $H_{00}$ ):

**Tabla 13. Prueba de Levene para diámetro de poro.**

F	gl1	gl2	Sig.
6.943	4	9	0.008

Al ser la significancia menor a 0.05, pero mayor a 0, se puede decir que hay duda de que la varianza del error sea igual en todos los grupos.

**Tabla 14. ANOVA para diámetro de poro.**

Fuente	Suma de Cuadrados	grados de libertad	Media Cuadrática	F	Significancia.
proporción	79124.625	4	19781.156	28.652	0.000
Error	6213.496	9	690.388		
Total	221874.117	13			

Al observar de la Tabla 14; que la significancia es menor a 0.05, se rechaza  $H_0$  y se dice que existe un efecto debido a la proporción de los materiales en el diámetro de poro. La prueba de Tukey (Tabla 15) permitirá saber cómo es este efecto.

**Tabla 15. Prueba de Tukey para diámetro de poro.**

proporción	subconjunto	
	1	2
az000	51.703240	
az050	53.956000	
az025	62.735000	
az075	83.359900	
az100		241.317833

Así, se observa que el diámetro de poro es el mismo (pequeño) mientras haya alúmina en el material, pero para la zirconia pura es mucho mayor, además, por lo que se sabe de la alúmina, esto refleja que existe porosidad interna, mientras que no en la zirconia.

Para la distribución de tamaño de poro (anexo II) se puede ver que para alúmina pura se concentra en el material un diámetro de poro pequeño (como también se vio anteriormente) y a medida que aumenta la concentración de zirconia se observa una porosidad con diámetro mayor.

Anteriormente se observa que la alúmina pura es el material que tiene la mayor medición de área superficial junto con el material az025, por esto se puede decir que debido a su mayor área tiene el mayor número de poros o que en volumen; la porosidad es mayor para la alúmina.

**Acidez**

Para los gráficos de TPD se calculó el área bajo la curva y se dividió en tres intervalos de acuerdo a la temperatura como se ve en la Tabla 16.

**Tabla 16. Área bajo la curva calculada del análisis TPD.**

muestra	señal máxima	área total (hasta 600°C)	área 25-200°C	área 200-400°C	área 400-600°C
Al-Zr(0.00)	15.625	4042.41323	276.98485	2565.70296	1199.72542
Al-Zr(0.00)-ii	27.588	5577.99394	1317.64006	3164.85322	1095.50066
Al-Zr(0.00)-iii	24.902	5700.52491	1188.92203	3064.03289	1447.56999
Al-Zr(0.00)-iv	26.123	5841.64102	1172.24892	3196.88822	1472.50388
Al-Zr(0.25)	13.428	3519.36723	509.93754	2066.97427	942.45542
Al-Zr(0.25)-ii	18.311	3259.0003	1119.37777	1769.03985	370.58268
Al-Zr(0.50)	10.986	2430.11122	313.42556	1611.94487	504.74079
Al-Zr(0.50)-ii	10.986	3043.76547	288.0994	1897.62756	858.03851
Al-Zr(0.75)	6.104	1788.81256	162.44976	1057.73338	568.62942
Al-Zr(0.75)-ii	8.789	1604.20131	450.64903	1012.84465	140.70763
Al-Zr(1.00)	1.221	161.53677	0	161.53677	0
Al-Zr(1.00)-ii	2.441	317.99312	0	201.09958	116.89354
Al-Zr(1.00)-iii	2.686	766.00662	154.2033	340.44793	271.35539

Si se esta hablando de características superficiales, se debe referir esta adsorción al área superficial obtenida anteriormente, por esto queda la relación siguiente en la Tabla 17

$$\left( \frac{\text{área\_TPD}}{\text{gramos\_de\_muestra}} \right) \times \left( \frac{\text{gramo\_de\_muestra}}{\text{área\_superficial}} \right)$$

**Tabla 17. Área por análisis TPD referida al área superficial.**

muestra	área total en TPD/ área superficial	área ~200°C en TPD/ área superficial	área 200-400°C en TPD/ área superficial	área 400-600°C en TPD/ área superficial
Al-Zr(0.00)	76.42495	5.23661	48.50660	22.68174
Al-Zr(0.00)-ii	135.01058	31.89235	76.60257	26.51566
Al-Zr(0.00)-iii	136.22391	28.41135	73.22037	34.59219
Al-Zr(0.00)-iv	113.37588	22.75127	62.04592	28.57869
Al-Zr(0.25)	98.13992	14.21995	57.63896	26.28100
Al-Zr(0.25)-ii	83.99234	28.84908	45.59244	9.55081
Al-Zr(0.50)	89.49599	11.54282	59.36461	18.58856
Al-Zr(0.50)-ii	93.46421	8.84660	58.27002	26.34759
Al-Zr(0.75)	101.36889	9.20575	59.93991	32.22324
Al-Zr(0.75)-ii	75.05111	21.08321	47.38502	6.58288
Al-Zr(1.00)	53.21974	0.00000	53.21974	0.00000
Al-Zr(1.00)-ii	78.54263	0.00000	49.67054	28.87209
Al-Zr(1.00)-iii	223.60988	45.01447	99.38233	79.21308

Gráficamente se observa para las 4 clasificaciones de la Figura 39 a la Figura 46.

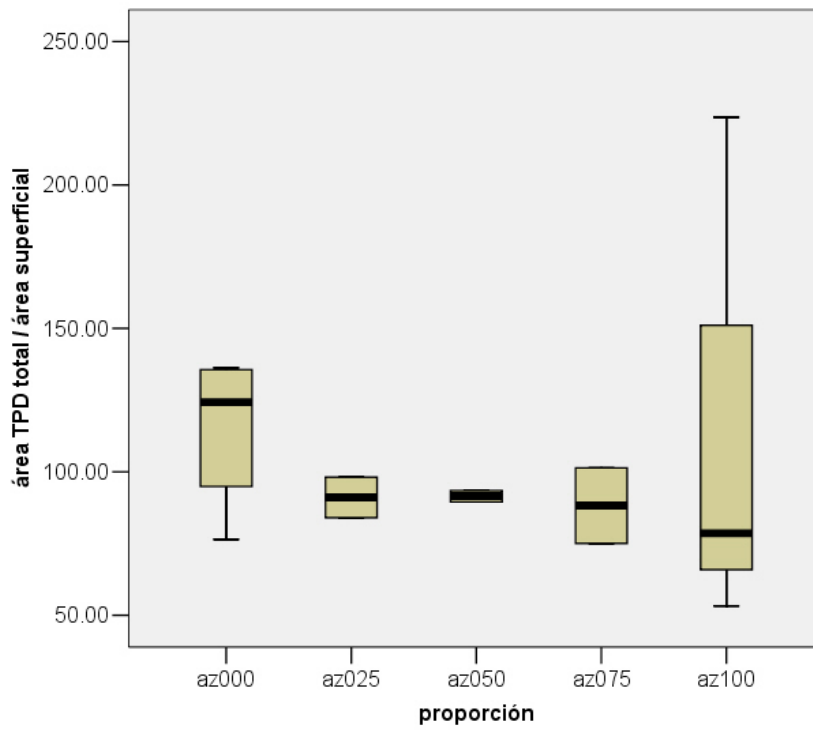


Figura 39. Diagrama de cajas área total TPD / área superficial.

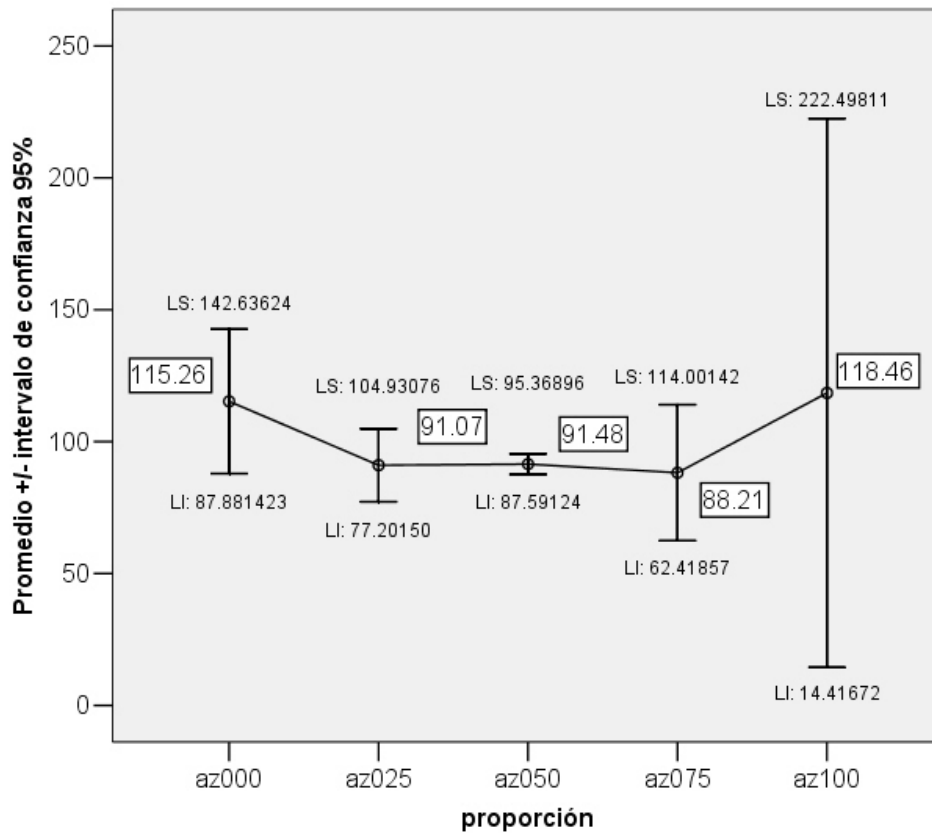


Figura 40. Promedios área total TPD / área superficial.

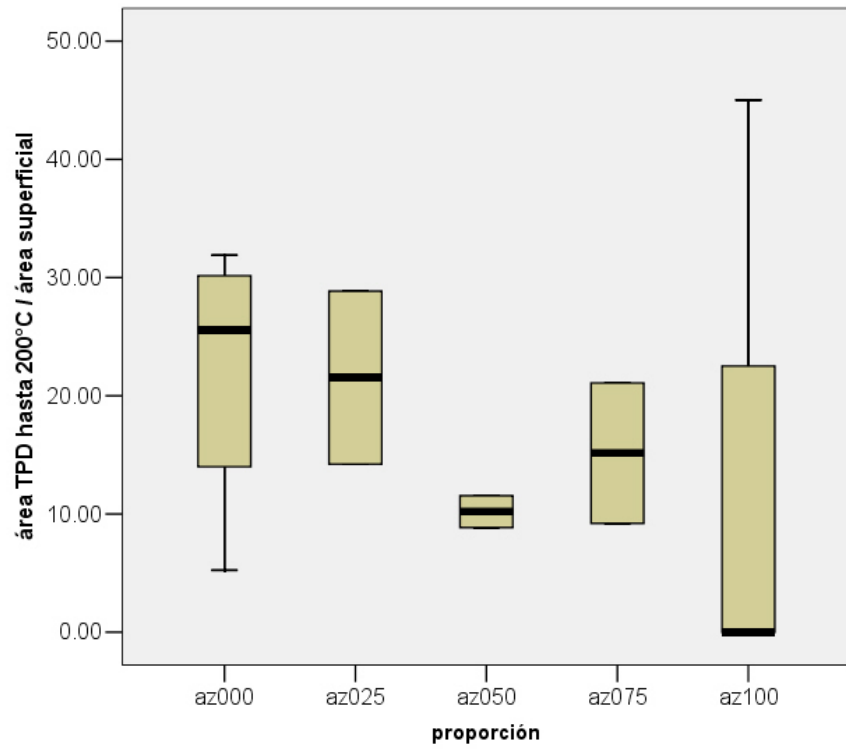


Figura 41. Diagrama de cajas para área TPD hasta 200°C / área superficial.

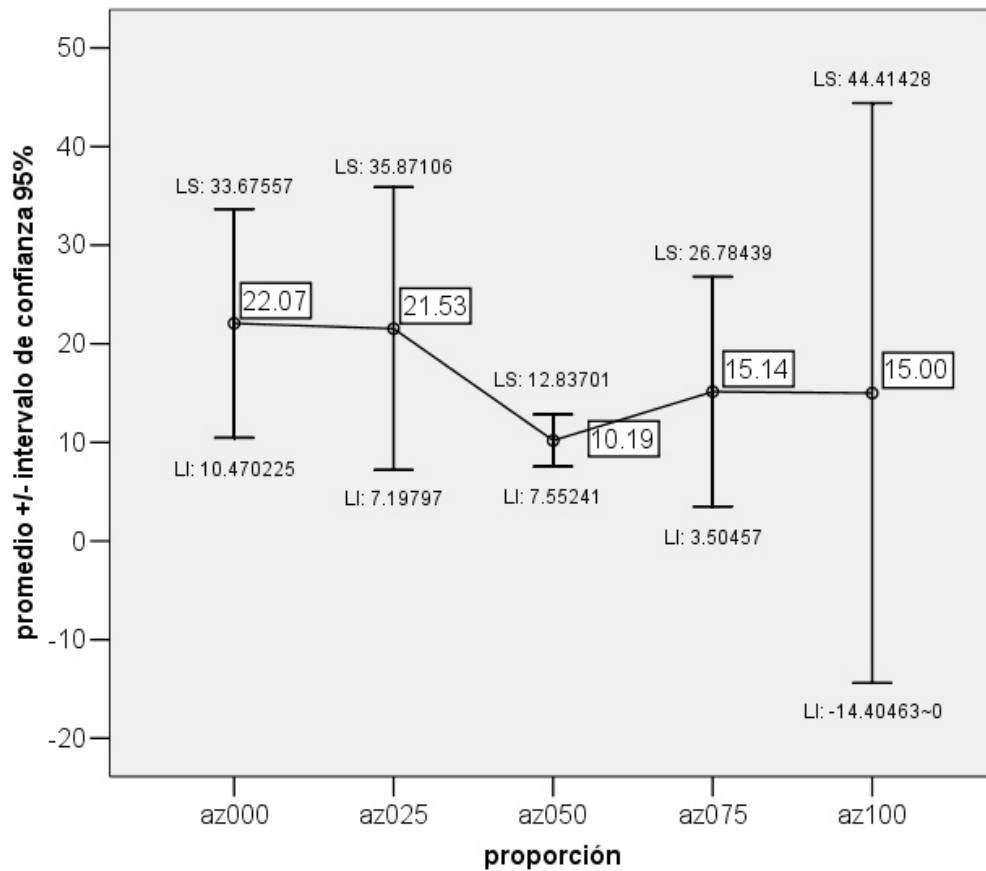


Figura 42. Promedios para área TPD hasta 200°C / área superficial.



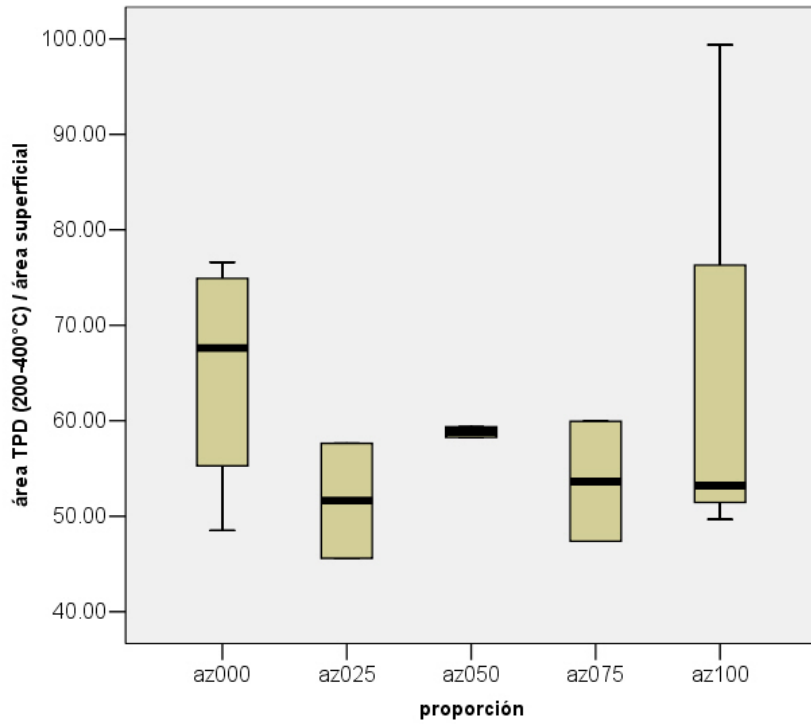


Figura 43. Diagrama de cajas para área TPD de 200 a 400°C / área superficial.

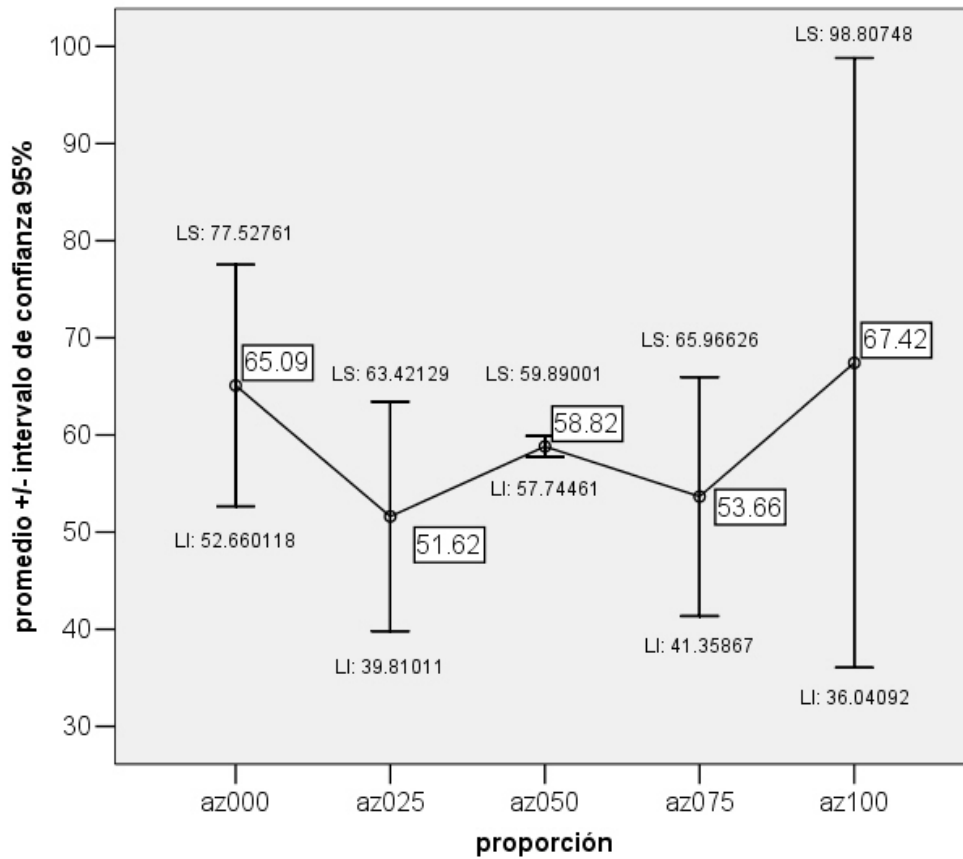


Figura 44. Promedios para área TPD de 200° a 400°C / área superficial.

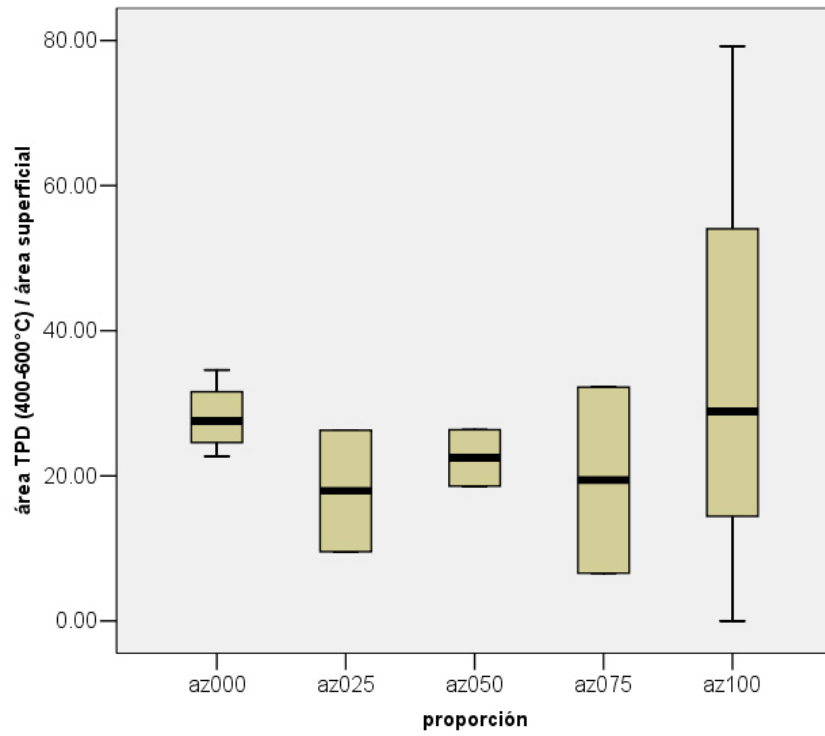


Figura 45. Diagrama de cajas para área TPD de 400° a 600°C / área superficial

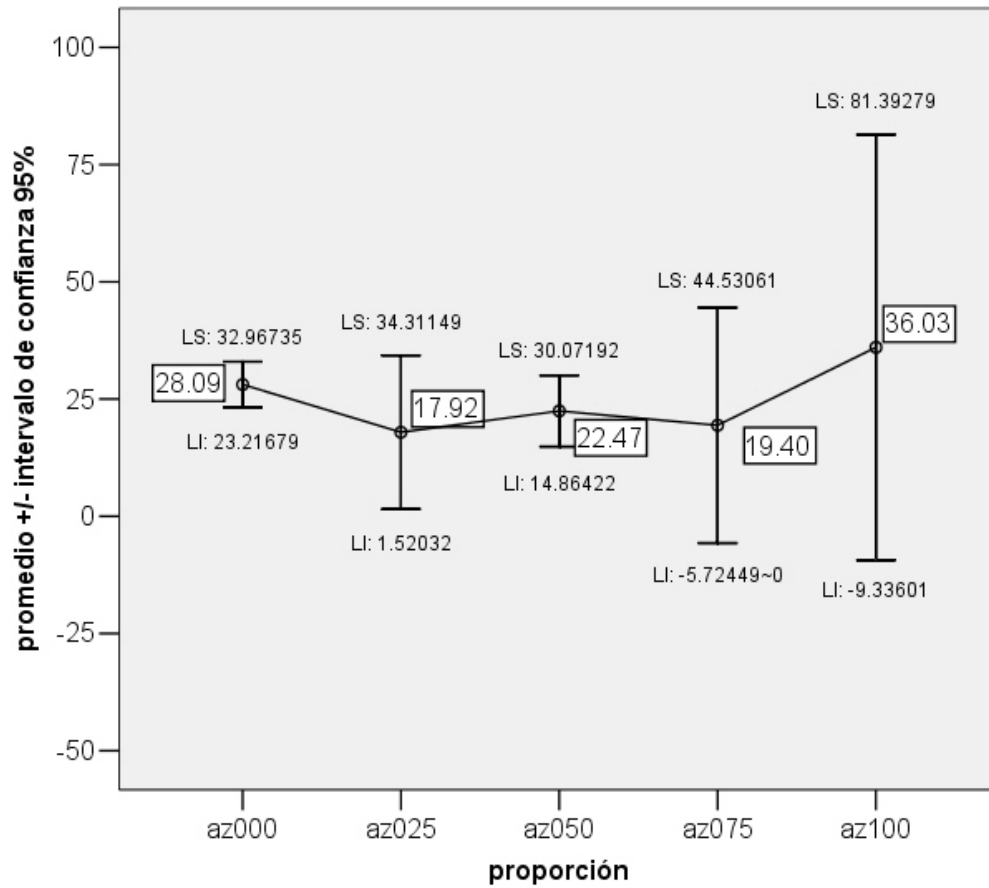


Figura 46. Promedios para área TPD de 400° a 600°C / área superficial.

Con estos datos, ahora es posible hacer el análisis, (de la misma forma como se ha venido haciendo) y determinar si existe o no un efecto de la proporción en lo que se llamará “acidez superficial” (área TPD/área superficial) para el total de la medición y por cada parte (25-600°C, 25-200°C, 200-400°C, 400-600°C)

Se utilizará el mismo modelo que anteriormente y se analizará el cambio en la acidez debido a la proporción, así ahora las variables en dicho modelo serán:

$y_{ij}$ : medición de acidez superficial con  $j=1, 2, \dots, 13$  u.e. (polvos de materiales).

$\mu_i$ : media diferente para cada tratamiento (proporción)  $i=1, 2, \dots, 5$

Nuevamente se usará la hipótesis de igualdad de medias de todos los tratamientos a cero; ( $H_0$ ), y el mismo supuesto  $H_{00}$ .

**Tabla 18. Pruebas de Levene para acidez superficial.**

rango de temperatura	F	gl1	gl2	Sig.
25-600	5.734	4	8	0.018
25-200	3.508	4	8	0.062
200-400	4.538	4	8	0.033
400-600	3.433	4	8	0.065

De las pruebas de Levene en la Tabla 18, al ser la significancia menor a 0.05 (pero mayor a cero), para los intervalos total: 25 - 600°C y 200 - 400°C; se dice que hay duda de que la varianza del error sea igual en todos los grupos. Para los intervalos 25-200 y 400 - 600 se acepta  $H_{00}$  y se dice que la varianza del error es igual en todos los tratamientos.

**Tabla 19. ANOVA para acidez superficial total.**

Fuente	Suma de Cuadrados	grados de libertad	Media Cuadrática	F	Significancia.
proporción	2278.114	4	569.528	0.231	0.913
Error	19701.730	8	2462.716		
Total	21979.844	12			

**Tabla 20. ANOVA para acidez superficial hasta 200°C**

Fuente	Suma de Cuadrados	grados de libertad	Media Cuadrática	F	Significancia.
proporción	252.694	4	63.173	0.259	0.896
Error	1952.564	8	244.071		
Total	2205.258	12			

**Tabla 21. ANOVA para acidez superficial de 200° a 400°C**

Fuente	Suma de Cuadrados	grados de libertad	Media Cuadrática	F	Significancia.
proporción	483.828	4	120.957	0.445	0.773
Error	2173.170	8	271.646		
Total	2656.998	12			

**Tabla 22. ANOVA para acidez superficial de 400° a 600°C.**

Fuente	Suma de Cuadrados	grados de libertad	Media Cuadrática	F	Significancia.
proporción	561.590	4	140.398	0.297	0.872
Error	3787.185	8	473.398		
Total	4348.775	12			

Al observar de la Tabla 19 a la Tabla 22 que la significancia en todos los casos es mayor a 0.05, se acepta  $H_0$  y se dice que no existe un efecto debido a la proporción de los materiales en el la medición de área TPD/área superficial, por lo que no hay agrupaciones tampoco.

### Carbonización.

Durante el proceso de carbonización hubo escape de material con el flujo de gas nitrógeno por lo que el peso de las muestras después de la carbonización no puede dar un criterio de comparación correcto.

### Caracterización electroquímica

#### **POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO**

De los gráficos presentados en el anexo VI se tomó el último valor o valor estable (Tabla 23).

**Tabla 23. Valor en el equilibrio de la medición OCP.**

muestra	4 horas	2 horas	1 hora	Sin carbonizar
az000	0.42394	0.28082	0.35925	0.42588
az000	0.40544	0.35263	0.37700	0.34769
az000	0.39225	0.34375	0.39413	0.36207
az025	0.41550	0.40982	0.40244	0.38113
az025	0.39457	0.41013	0.38832	0.39894
az025	0.42188	0.39175	0.40382	0.40907
az050	0.37969	0.36819	0.37563	0.38838
az050	0.40713	0.42088	0.39969	0.44013
az050	0.39175	0.43663	0.40207	0.44119
az075	0.40657	0.42419	0.40994	0.42107
az075	0.43632	0.43775	0.40363	0.47044
az075	0.43519	0.42294	0.44544	0.46438
az100	0.51269	0.47244	0.48657	0.57132
az100	0.52057	0.48694	0.43650	0.62682
az100	0.48000	0.47444	0.49257	0.55519

Para este análisis lo que se desea saber, es si hay un efecto debido a la proporción y/o por el tiempo de carbonización, o ambos en la medición del potencial a circuito abierto, y para analizar esto se requirió del siguiente modelo:

$$y_{ijk} = \mu + \zeta_i + \beta_j + \varepsilon_{ijk}$$

Donde  $y_{ijk}$  es la medición OCP y  $k=1, 2, \dots, 60$

$\mu$ : Media general común a todas las u.e. (soportes)

$\zeta$ : Efecto debido a la proporción del material, e  $i=1, 2, 3, 4, 5$

$\beta$ : Efecto debido al tiempo de carbonización y  $j=1, 2, 3, 4$

Lo que se quiere probar entonces es:

$$H_{01}: \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_4 = \zeta_5 = 0$$

$H_{a1}$ : no  $H_{01}$

$$H_{02}: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0$$

$H_{a2}$ : no  $H_{02}$

$$H_{03}: (\zeta\beta)_{11} = (\zeta\beta)_{12} = (\zeta\beta)_{13} = \dots = (\zeta\beta)_{54} = 0$$

$H_{a3}$ : no  $H_{03}$

Para poder utilizar este modelo antes se debe asegurar que se cumple también con los supuestos descritos anteriormente (Tabla 24).

**Tabla 24. Prueba de Levene para OCP.**

<b>F</b>	<b>gl1</b>	<b>gl2</b>	<b>Sig.</b>
1.679	19	41	0.082

Que da una significancia mayor a 0.05 por lo que se acepta  $H_0$  y se dice que la varianza del error es igual en todos los grupos.

Para saber si existen los efectos mencionados (probar las hipótesis  $H_{01}$ ,  $H_{02}$   $H_{03}$ ) en los datos, se observa la tabla de ANOVA (Tabla 25)

**Tabla 25. ANOVA para OCP.**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>grados de libertad</b>	<b>Media Cuadrática</b>	<b>F</b>	<b>Significancia.</b>
proporción	0.128	4	.032	49.767	0.000
tiempo	0.013	3	.004	6.482	0.001
proporción * tiempo	0.023	12	.002	2.917	0.005
Error	0.026	41	.001		
Total	0.194	60			

Como se ve en la Tabla 25; la significancia es menor o igual a 0.05 en todos los casos por lo que se rechazan las hipótesis y se dice que existen los efectos de proporción, tiempo de carbonización y el efecto conjunto de tiempo de carbonización y proporción.

Ahora se necesita saber como se observan estos efectos, por lo que se verán los promedios marginales en la Figura 47 y Figura 48; y además, al utilizar la prueba de Tukey en la Tabla 26 y Tabla 27 para comparar la diferencia entre los promedios y determinar como se agrupan.

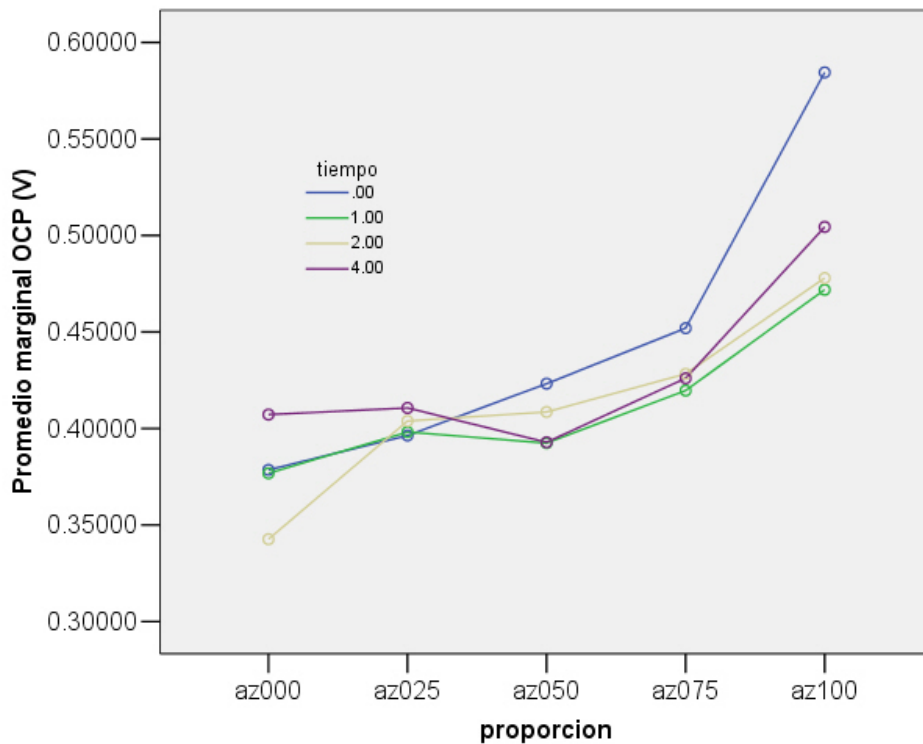


Figura 47. Promedios marginales para OCP a diferentes proporciones.

Tabla 26. Prueba de Tukey para OCP por proporciones

proporción	subconjunto		
	1	2	3
az000	0.3737192		
az025	0.4022808	0.4022808	
az050		0.4042800	
az075		0.4314883	
az100			0.5096708

Como se puede observar en la Tabla 26, para el cambio respecto a la proporción; se hacen tres subconjuntos, y, evidentemente la zirconia pura tiene mayor conductividad en general y decrece con la adición de alúmina, que es no conductora. Al observar la agrupación de materiales con ambos materiales, se observa que hay un cambio al adicionar la zirconia.

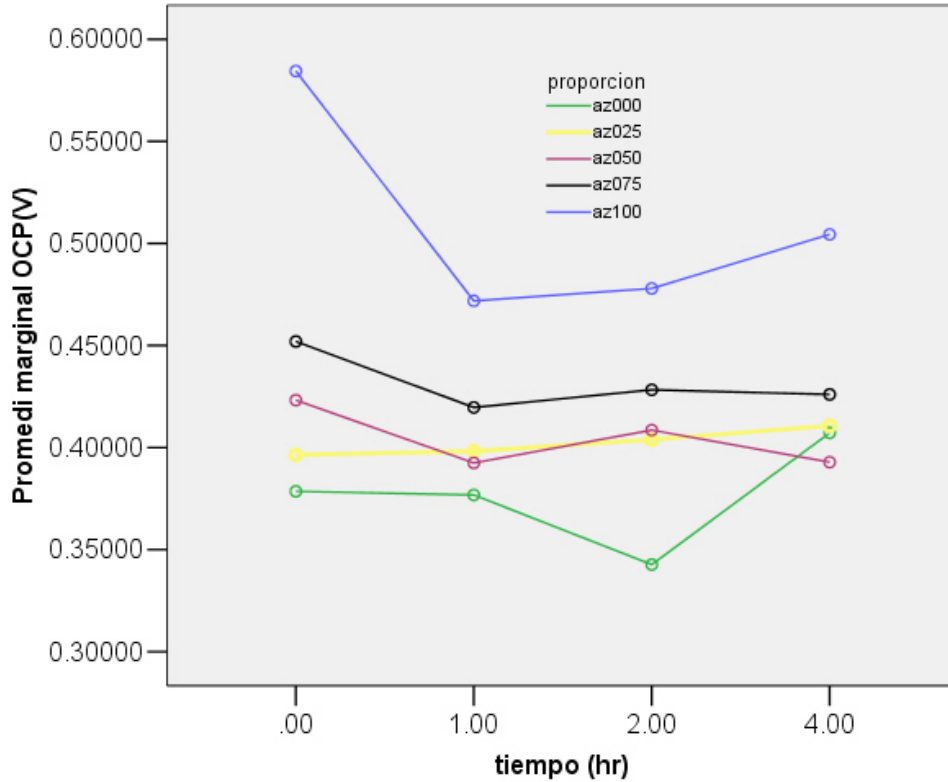


Figura 48. Promedios marginales para OCP a diferentes tiempos

Tabla 27. Prueba de Tukey para OCP por tiempos.

tiempo de carbonización	subconjunto	
	1	2
2	0.4079250	
1	0.4118000	
4	0.4282327	0.4282327
0		0.4469133

Para los diferentes tiempos de carbonización, se ve en la Tabla 27, que el potencial de circuito abierto es mayor cuando los materiales no están carbonizados, sin embargo; se puede ver también, que este potencial va aumentando conforme aumenta la carbonización.

**VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA**

De los gráficos del anexo VIII se analizarán las pendientes de cada una de las curvas registradas en las tablas de datos del anexo IX y graficadas por líneas en el anexo XI.

Para este análisis también se determinará si hay un efecto por la proporción y/o por el tiempo de carbonización en la pendiente de la curva de la voltametría cíclica; por lo tanto se aplicará el mismo modelo anterior con:

$y_{ijk}$  como las mediciones de pendiente y  $k=1, 2, \dots, 180$ .

$\mu$  : Media general común a todas las u.e. (pendiente de líneas)

$\zeta$ : Efecto debido a la proporción del material, e  $i=1, 2, 3, 4, 5$

$\beta$ : Efecto debido al tiempo de carbonización y  $j=1, 2, 3, 4$

Así, lo que se busca es probar las mismas hipótesis que el caso anterior (dos efectos y el efecto conjunto) y también la prueba de Levene (Tabla 28).

**Tabla 28. Prueba de Levene para pendientes de VC.**

<b>F</b>	<b>gl1</b>	<b>gl2</b>	<b>Sig.</b>
25.021	19	199	0.000

Al ser la significancia menor a 0.05, se rechaza  $H_{00}$  y se dice que no hay igualdad del error entre los grupos y que la herramienta estadística queda limitada.

Para probar las hipótesis de existencia de efectos se usa la tabla de ANOVA (Tabla 29)

**Tabla 29. ANOVA para pendientes de VC.**

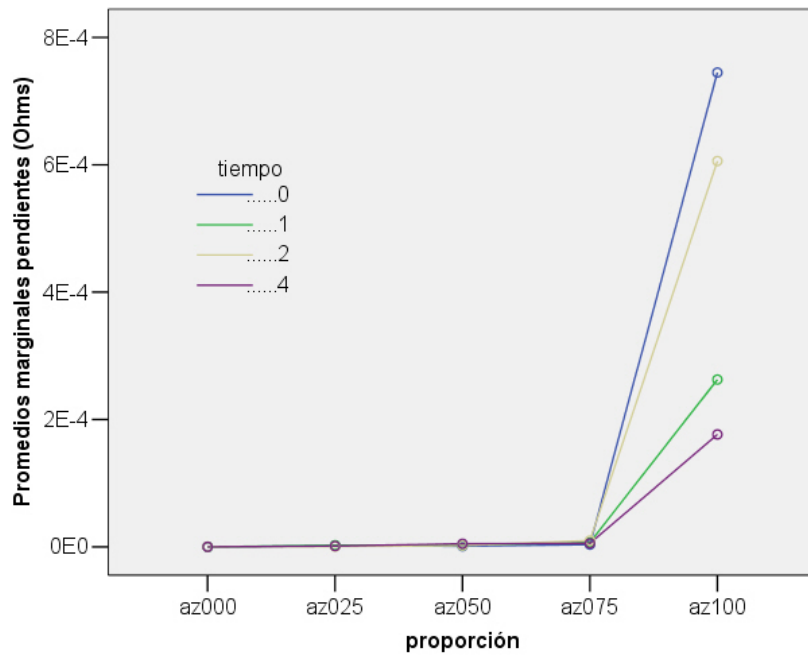
<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>grados de libertad</b>	<b>Media Cuadrática</b>	<b>F</b>	<b>Significancia.</b>
proporción	9.55E-006	4	2.39E-006	21.567	0.000
tiempo	4.39E-007	3	1.46E-007	1.322	0.269
proporción * tiempo	2.67E-006	12	2.22E-007	2.009	0.025
Error	2.20E-005	199	1.11E-007		
Total	3.56E-005	218			



Al ser mayor a 0.05 la significancia en el caso del tiempo se rechazan las hipótesis  $H_{02}$  y  $H_{03}$  por lo que se dice que hay un efecto de la proporción, pero no hay un efecto del tiempo, ni mucho menos un efecto conjunto.

**Tabla 30. Prueba de Tukey para pendientes de VC por proporción.**

proporción	Subconjunto	
	1	2
az000	1.5080128E-007	
az050	1.5422344E-006	
az025	2.7476578E-006	
az075	6.5699719E-006	
az100		4.4754461E-004



**Figura 49. Promedios marginales de pendientes de curvas VC para proporción.**

De acuerdo con el criterio estadístico, la pendiente no varía con las proporciones donde esta la presente la alúmina y sólo hay una separación de la zirconia pura (Figura 50).

En la Figura 50, se ve de nuevo que para todos los tiempos; lo más notorio es la separación del valor de la pendiente de la zirconia pura; y debido a esto no se observa la variación del tiempo en las demás proporciones.

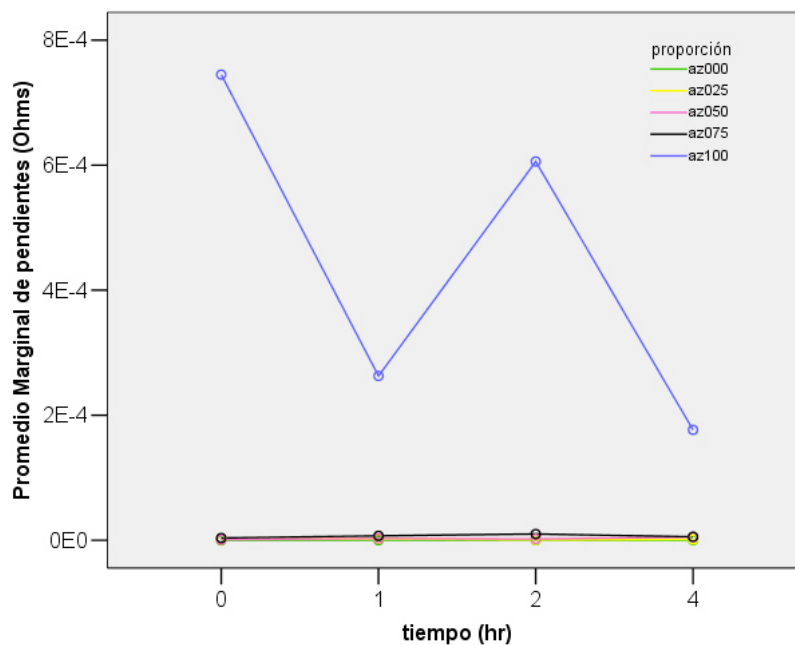


Figura 50. Promedios marginales de las pendientes de las curvas VC a diferentes tiempos.

Debido a que la prueba de Levene de la Tabla 28 muestra que el error de los datos no se distribuye homogéneamente y entonces el criterio estadístico no es decisivo, así visualmente se puede decir que se escogería como pendiente alta de la zirconio carbonizada 12 horas y 0sion carbonizar y con una hora de carbonización y 4 horas de carbonización se obtienen las pendientes mas bajas.

Sin embargo de acuerdo a los resultados en el anexo IX para zirconia 100%, observamos que la carbonización de 2 horas es un poco mas alta.

---

***Discusión de Resultados.***

---

Se encontró que los materiales AlZr(0.00) y AlZr(0.25) son los materiales con mayor área superficial, y que en los demás van decreciendo a medida que disminuye la cantidad de alúmina y aumenta la cantidad de zirconia. En conjunción con los gráficos de las isothermas se dice que se debe a que la alúmina posee porosidad interna, la cual también disminuye con el aumento de zirconia. El diámetro de poro es diferente entre la zirconia pura y los materiales con alguna proporción de alúmina.

Las diferentes proporciones de alúmina o zirconia no son un factor que afecte la acidez.

Con el análisis TGA se observa graficamente que la carbonización afecta a los materiales hasta alcanzar la 4 hora.

El tiempo de carbonización y la proporción tienen un efecto conjunto en la medición de potencial a circuito abierto. Para las proporciones; la medición de OCP mas baja es para AlZr(0.00) y para AlZr(0.025) y aumenta con el contenido de zirconia como lo registrado para la medición del parrea superficial. Para el tiempo de carbonización lo que sucede es la segregación de las 0 horas de carbonización debido a su alta medición. Específicamente, para la composición de 25% de zirconia en la 4<sup>a</sup> hora de carbonización se observa el potencial más bajo.

En la medición de la resistencia a la conductividad a través de la pendiente de las curvas, se detecta un efecto por la proporción que separa la zirconia pura AlZr(1.00) como el material mas conductivo del resto de los materiales, como en la medición de diámetro de poro. En los materiales restantes se observa una disminución de la pendiente a medida que disminuye la cantidad de zirconia.

Se puede decir que para el mayor diámetro de poro disminuye la pendiente y que la mayor área superficial registra el menor potencial a circuito abierto.

El soporte requerido para el trabajo posterior a este (que consistirá en la adición del catalizador) requiere que el catalizador que registre el menor potencial a circuito abierto y el que baje su resistencia a la conductividad (y por lo tanto mayor pendiente). Por esto se recomienda el uso del material zirconia pura con 2 horas de carbonización.

## Conclusiones

El material seleccionado como el mejor material soporte para el futuro desarrollo de electrocatalizadores es el que contiene zirconia 100% con 2 horas de tiempo de carbonización.

Las determinaciones de fisisorción de nitrógeno permitieron establecer que la alúmina obtenida presenta un diámetro promedio de poro pequeño ( $\sim 70\text{\AA}$ ) mientras que la zirconia presenta poros grandes ( $\sim 100\text{nm}$ ). Los materiales sintetizados con ambos óxidos tienen distribuciones bimodales en que se combinan los dos tamaños de poro de los óxidos puros.

En general todos los materiales revelan una acidez superficial similar. En la alúmina es posible distinguir diferentes tipos de sitio de distinta fuerza. La acidez de los soportes, cuantificada como número de sitios ácidos por unidad de área superficial, no reveló tener un efecto importante en el grado de carbonización.

Los análisis de difracción de rayos X mostraron materiales en que se combinan la zirconia cristalina con alúmina amorfa. El depósito de carbón no tiene efecto sobre la estructura cristalina o amorfa de los soportes.

En el caso de estos materiales (alumina-zirconia) se observa que la resistencia eléctrica se incrementa con diámetro de poro pequeño.

El grado de carbonización depende del aumento en el área superficial. La carbonización del material es mayor en materiales con área superficial alta. El área superficial, depende del contenido de zirconia. A menor contenido de zirconia mayor área superficial, y por lo tanto; mayor carbonización.

Para la combinación de estos compuestos, se observa que el potencial de circuito abierto disminuye en los materiales con mayor área superficial y menor diámetro de poro y esta observación no tiene una justificación clara, puesto que el potencial eléctrico es una propiedad intensiva y no debe depender del tamaño del sistema, sin embargo, en este caso la tendencia observada puede deberse a la capacitancia de la doble capa eléctrica.

Las pruebas electroquímicas y el análisis termogravimétrico muestran que controlando la cantidad de alúmina en el material es posible tener un ajuste adecuado de la cantidad de carbón depositada, y por lo tanto de la respuesta electroquímica de los electrodos elaborados. El carbón se deposita con mayor facilidad en la alúmina que en la zirconia. Los materiales obtenidos con bajas proporciones de alúmina son los que presentan una menor resistencia eléctrica, y son los que parecen más viables para el futuro desarrollo de electrocatalizadores.

## Bibliografía

1. Hoogers G, Fuel cell technology Handbook, CRC press
2. [www.electrochemistrydictionary.com](http://www.electrochemistrydictionary.com)
3. William E Lee, Mark Rainford; Ceramic Microstructures; Chapman & Hall, Londres, 1994.
4. Mondolfo, L.F. Aluminum Alloys: Structure and Properties, Butter Worths, Londres, 1976.
5. <http://home3.netcarrier.com/~chan/SOLIDSTATE/CRYSTAL/>
6. Rouquerol F, Sing K, Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications; Academic press, San Diego, 1999.
7. Cotton, A. Química Inorgánica Avanzada; Limusa-Wiley, México, 1973.
8. Sohlberg K, Pennycook S J, Pantelides S T, Hydrogen and the Structure of the Transition Aluminas; J.Am.Chem.Soc, (121), 7493-7499, (1999).
9. Ruberto C, Metastable alumina from theory: Bulk, surface and growth of  $\kappa\text{Al}_2\text{O}_3$ , Thesis for degree of doctor of philosophy; Department of applied physics Chalmers University of technology and Göteborg University, Göteborg Sweden, 2001.
10. Levin I, Brandon D. Metastable Alumina Polymor-. phs: Crystal. Structures and Transition Sequences J.Am.Ceram.Soc., 81(8), 1995-2012, (1998)
11. Paglia G, Determination of the structure of  $\gamma$ - Alumina using empirical and first principles calculations combined with supporting experiments; Department of applied physics and Department of applied chemistry; Curtin University of Technology; Bentley, Australia, 2004.
12. Cai SH, Rashkeev S N, Pantelides S T, Sohlberg K, Atomic Scale Mechanism of the Transformation of  $\gamma$ -Alumina to  $\theta$ -Alumina, Phys. Rev. Lett, 89,235501-1, 2002
13. Yourdshahyan Y, Ruberto C, Halvarsson M, Bengtsson L, Langer V, Lundqvist B, Theoretical structure determination of a complex material  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ , J. Am Ceramic Soc; 82(6); 1365-1378, 1999.
14. Kisi E; Zirconia Engineering Ceramics, Old challenges-New ideas; Key Engineering Materials, Trans Tech Publications; Vols 153-154, Suiza, 1998.
15. Tanabe K, New solids and bases: Their catalytic properties, Elsevier, Amsterdam, 1989.
16. Massalski T B, Binary alloy phase diagrams, vol2, American Society for metals, Columbus Ohio, 1986.
17. Burelli M, Maschio S, Meriani, Mechanical properties of flo-deflocculated and milled powders in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$  system; Journal of materials science, 33, 441-444, (1998).
18. Fortulan C A, De Souza D; Microstructural Evolution of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  composite and its correlation with electrical conductivity; Materials research vol2 no.3 205, 1999

19. A. M. Alper, R. N. McNally, and R. C. Doman, Amer. Ceram. Soc. Bull., 43(9) 643 (1964)
20. L. Gao, Q.Liu, J.S. Hong; Phase transformation in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  system; Journal of materials science, 33, 1399-1403, (1998).
21. Klimova T, Rojas M L, Castillo P, Cuevas R, Ramirez J, Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method; Microporous and mesoporous materials, 20, 293-306, (1998).
22. Brinker J, Sol-gel science, the physics & chemistry of the sol-gel processing; Boston Academic, Boston, 1990.
23. [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
24. [www.dictionary.com](http://www.dictionary.com)
25. Arvía A J, Giordano M C, Introducción a la electrocatálisis; monografía no.27, serie de química, Secretaría general de la organización de los estados Americanos, Washington D.C; 1983.
26. Stanley H, What is “BET Surface area” and how does it affect the performance of a battery; Micromeritics Instrument Corporation, Norcross Georgia; 2002.
27. Gutiérrez O, Nuevos materiales Ti y Zr-SBA-15, preparados por injerto químico, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS; Tesis de Maestría UNAM, México D.F, 2005.
28. SA 3100 Gas adsorption analyzer, Advertisement; Beckman Coulter; EUA; 2000.
29. [www.millipore.com](http://www.millipore.com)
30. Romm F; Microporous Media, Synthesis, properties, and modeling; surfactant science series vol 120; Marcel Dekker; Sta. Barbara Cal; 2004.
31. Thomas J. M.; Principles and practice of heterogeneous catalysis; VCH; 1997; Weinheim.
32. <http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1475>
33. <http://www.uksaf.org/tech/tpd.html>
34. <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~pcprakt/tds.pdf>
35. [http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5\\_6.htm](http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_6.htm)
36. Wold A, Solid State Chemistry, Synthesis, structure and properties of selected oxides and sulfides; Chapman & Hall, New York, 1993.
37. <http://www.mri.psu.edu/mcl/techniques/thermal.asp>
38. Instrumental methods in electrochemistry, Southampton Electrochemistry group, 1990
39. West A R, Basic solid state chemistry, 2a edición, John Wiley & sons, Inglaterra, 1999.
40. West A R, Solid state chemistry and its applications, John Wiley & sons, Inglaterra, 1984.

## Índice de figuras.

Figura 1. Esquema de una celda de combustible de metanol directo. ....	5
Figura 2. Demostración de estructura rombohédrica.....	8
Figura 3. Secuencias y estructuras cristalinas de los polimorfos metaestables de la alúmina. [10], [9] .....	10
Figura 4. Diagrama Temperatura Presión de óxido de zirconio. [14] .....	13
Figura 5. Diagrama Temperatura-Composición de Oxígeno-Zirconio. [16].....	14
Figura 6. Estructura del Nafión. [23].....	21
Figura 7. Ejemplo de isoterma de adsorción. [26].....	23
Figura 8. Clasificación de isotermas de adsorción. [6].....	24
Figura 9. Ciclos de condensación capilar para diferentes formas de poro. [27].....	27
Figura 10. Clasificación de ciclos de histéresis. [6] .....	28
Figura 11. Esquema del equipo para TPD. [35].....	30
Figura 12. Ejemplo de gráfico por TPD: Adsorción de CO en Pd a 300°K. [35] .....	31
Figura 13. Diagrama difracción de rayos X.....	33
Figura 14. Difracción de un monocristal. ....	34
Figura 15. Difracción de polvos .....	34
Figura 16. Tapa de cono generado por difracción .....	35
Figura 17. Diagrama de potencióstato. [38] .....	38
Figura 18. Perfil Potencial-Tiempo para voltamperometría cíclica.....	39
Figura 19. Ejemplo de curva de Voltametría cíclica .....	39
Figura 20. Ejemplo de ventana de trabajo para curvas VC.....	40
Figura 21. Instalación del equipo para el proceso de carbonización. ....	50
Figura 22. Diagrama de flujo del proceso de carbonización. ....	50
Figura 23. Ejemplo de soporte terminado.....	52
Figura 24. Isotermas de adsorción para diferentes proporciones de alúmina-zirconia.....	53
Figura 25. Distribución de tamaño de poro de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	55
Figura 26. Curvas representativas de los resultados de TPD para diferentes proporciones. ....	56
Figura 27. Resumen de los difractogramas para materiales Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> . ....	57
Figura 28. Microscopía del material Al-Zr (1.00) sin carbonización. ....	59
Figura 29. Microscopía del material Al-Zr (1.00) con 4 hrs. de carbonización. ....	59
Figura 30. Microscopía de material Al-Zr (0.025) con 1 hora de carbonización. ....	60

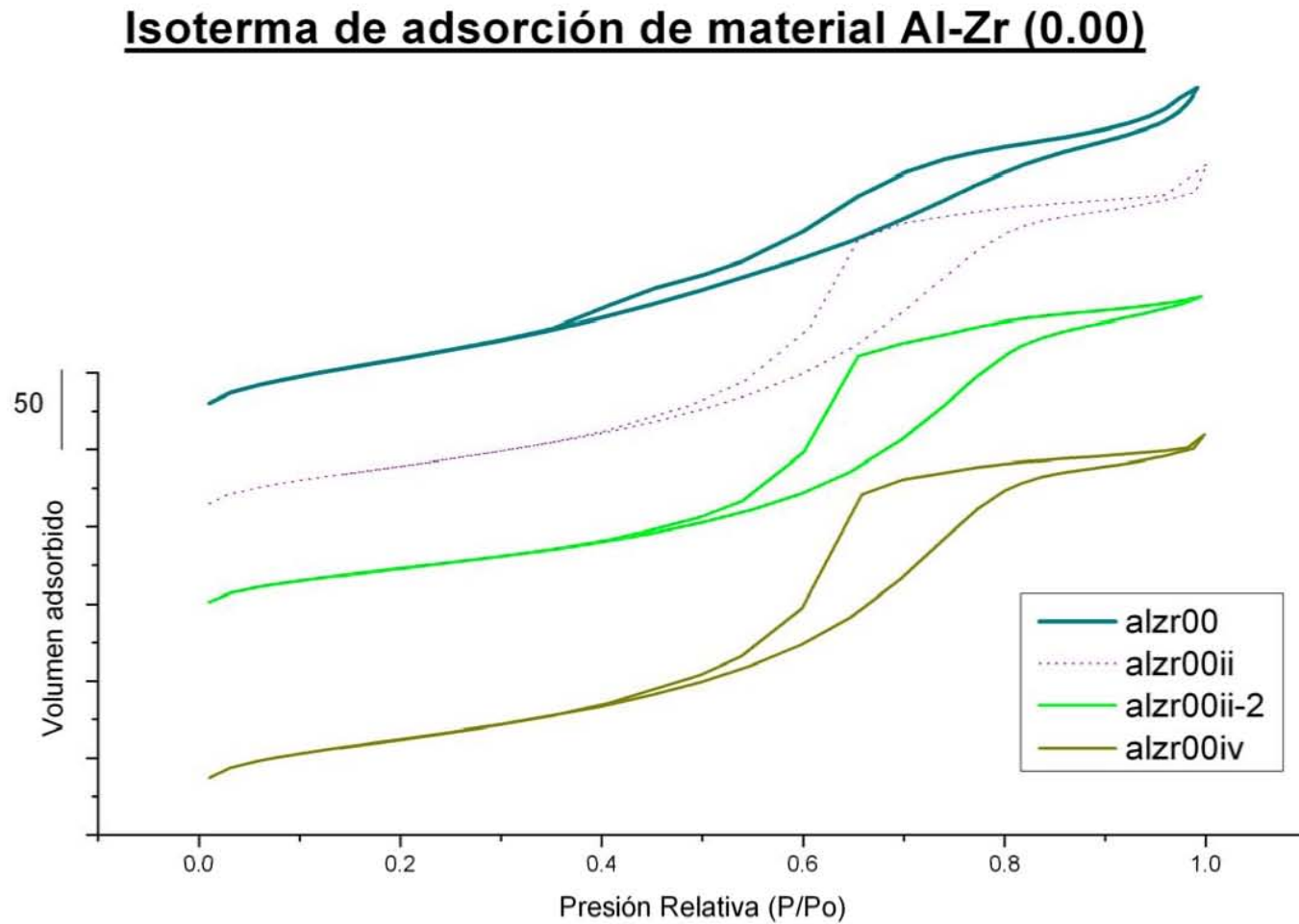
Figura 31. Tonalidades de los materiales con diferentes grados de carbonización. ....	60
Figura 32. Diagrama TGA para los materiales carbonizados por 4 horas. ....	62
Figura 33. Potencial a circuito abierto medido para cada proporción de materiales con carbonización de 4 horas. ....	64
Figura 34. Curva de voltamperometría cíclica. ....	64
Figura 35. Diagrama de cajas de área superficial BET. ....	66
Figura 36. Promedios para área superficial BET para materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . ....	67
Figura 37. Diagrama de cajas para diámetro de poro BJH para materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . ....	69
Figura 38. Promedios para diámetro de poro BJH para materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . ....	69
Figura 39. Diagrama de cajas área total TPD / área superficial. ....	72
Figura 40. Promedios área total TPD / área superficial. ....	72
Figura 41. Diagrama de cajas para área TPD hasta $200^\circ\text{C}$ / área superficial. ....	73
Figura 42. Promedios para área TPD hasta $200^\circ\text{C}$ / área superficial. ....	73
Figura 43. Diagrama de cajas para área TPD de $200$ a $400^\circ\text{C}$ / área superficial. ....	74
Figura 44. Promedios para área TPD de $200^\circ$ a $400^\circ\text{C}$ / área superficial. ....	74
Figura 45. Diagrama de cajas para área TPD de $400^\circ$ a $600^\circ\text{C}$ / área superficial. ....	75
Figura 46. Promedios para área TPD de $400^\circ$ a $600^\circ\text{C}$ / área superficial. ....	75
Figura 47. Promedios marginales para OCP a diferentes proporciones. ....	79
Figura 48. Promedios marginales para OCP a diferentes tiempos. ....	80
Figura 49. Promedios marginales de pendientes de curvas VC para proporción. ....	82
Figura 50. Promedios marginales de las pendientes de las curvas VC a diferentes tiempos. ....	83

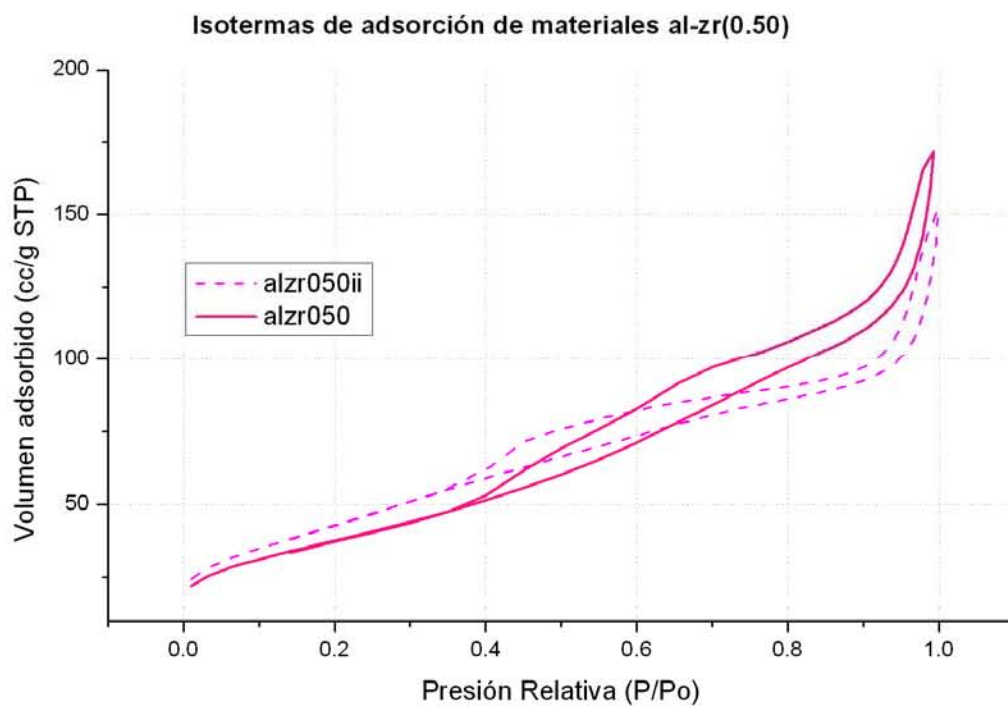
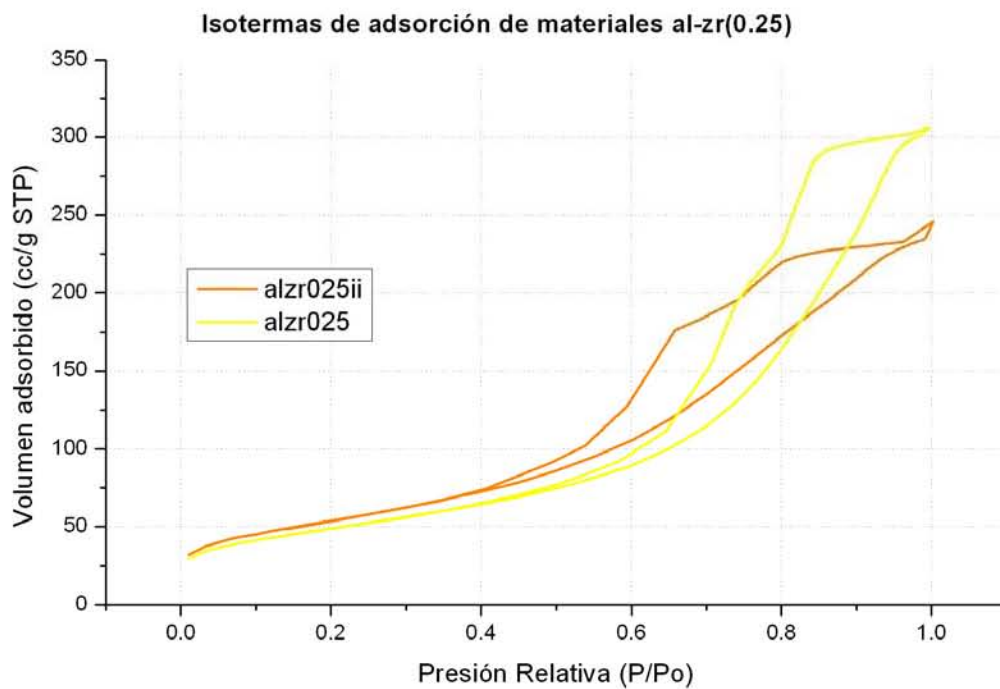


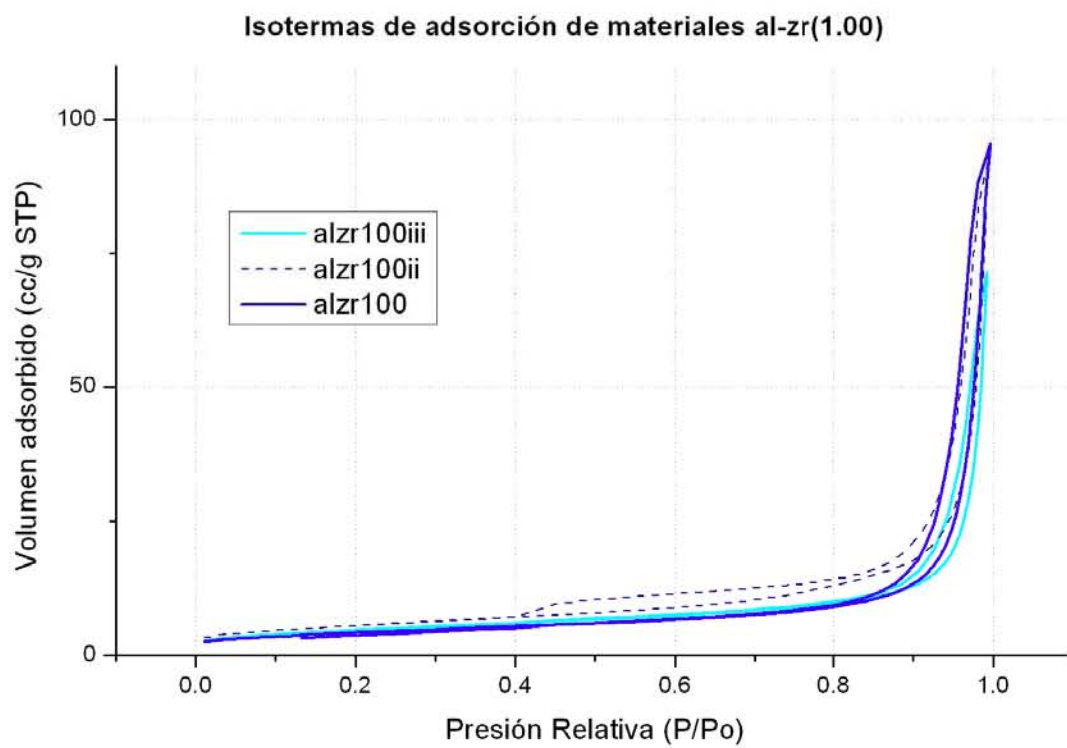
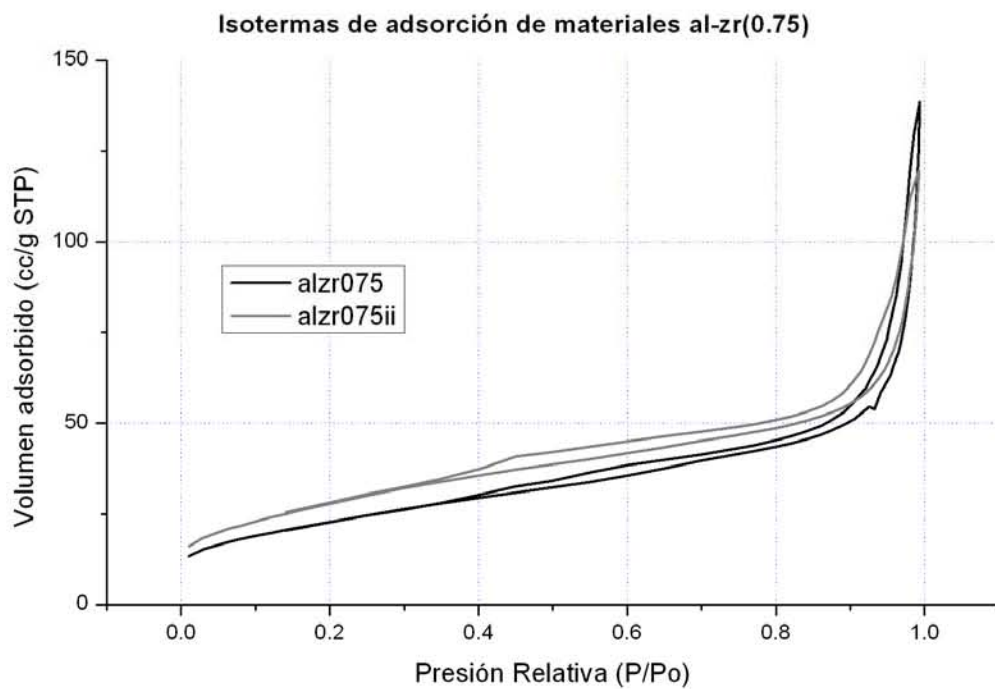
## Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de sólidos de acuerdo a acidez.....	29
Tabla 2. Clasificación de sólidos ácidos.....	32
Tabla 3. Cálculos para la preparación de materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .....	48
Tabla 4. Peso de materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .....	53
Tabla 5. Área superficial y diámetro de poro para materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .....	55
Tabla 6. Peso muestras para TPD.....	56
Tabla 7. Fases reportadas para materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .....	58
Tabla 8. Pesos muestras antes y después de la carbonización.....	61
Tabla 9. Eficiencia de la síntesis del material.....	66
Tabla 10. Prueba de Levene para área superficial.....	67
Tabla 11. ANOVA para área superficial.....	68
Tabla 12. Prueba de Tukey para área superficial.....	68
Tabla 13. Prueba de Levene para diámetro de poro.....	70
Tabla 14. ANOVA para diámetro de poro.....	70
Tabla 15. Prueba de Tukey para diámetro de poro.....	70
Tabla 16. Área bajo la curva calculada del análisis TPD.....	71
Tabla 17. Área por análisis TPD referida al área superficial.....	71
Tabla 18. Pruebas de Levene para acidez superficial.....	76
Tabla 19. ANOVA para acidez superficial total.....	76
Tabla 20. ANOVA para acidez superficial hasta $200^\circ\text{C}$ .....	76
Tabla 21. ANOVA para acidez superficial de $200^\circ$ a $400^\circ\text{C}$ .....	77
Tabla 22. ANOVA para acidez superficial de $400^\circ$ a $600^\circ\text{C}$ .....	77
Tabla 23. Valor en el equilibrio de la medición OCP.....	77
Tabla 24. Prueba de Levene para OCP.....	78
Tabla 25. ANOVA para OCP.....	78
Tabla 26. Prueba de Tukey para OCP por proporciones.....	79
Tabla 27. Prueba de Tukey para OCP por tiempos.....	80
Tabla 28. Prueba de Levene para pendientes de VC.....	81
Tabla 29. ANOVA para pendientes de VC.....	81
Tabla 30. Prueba de Tukey para pendientes de VC por proporción.....	82

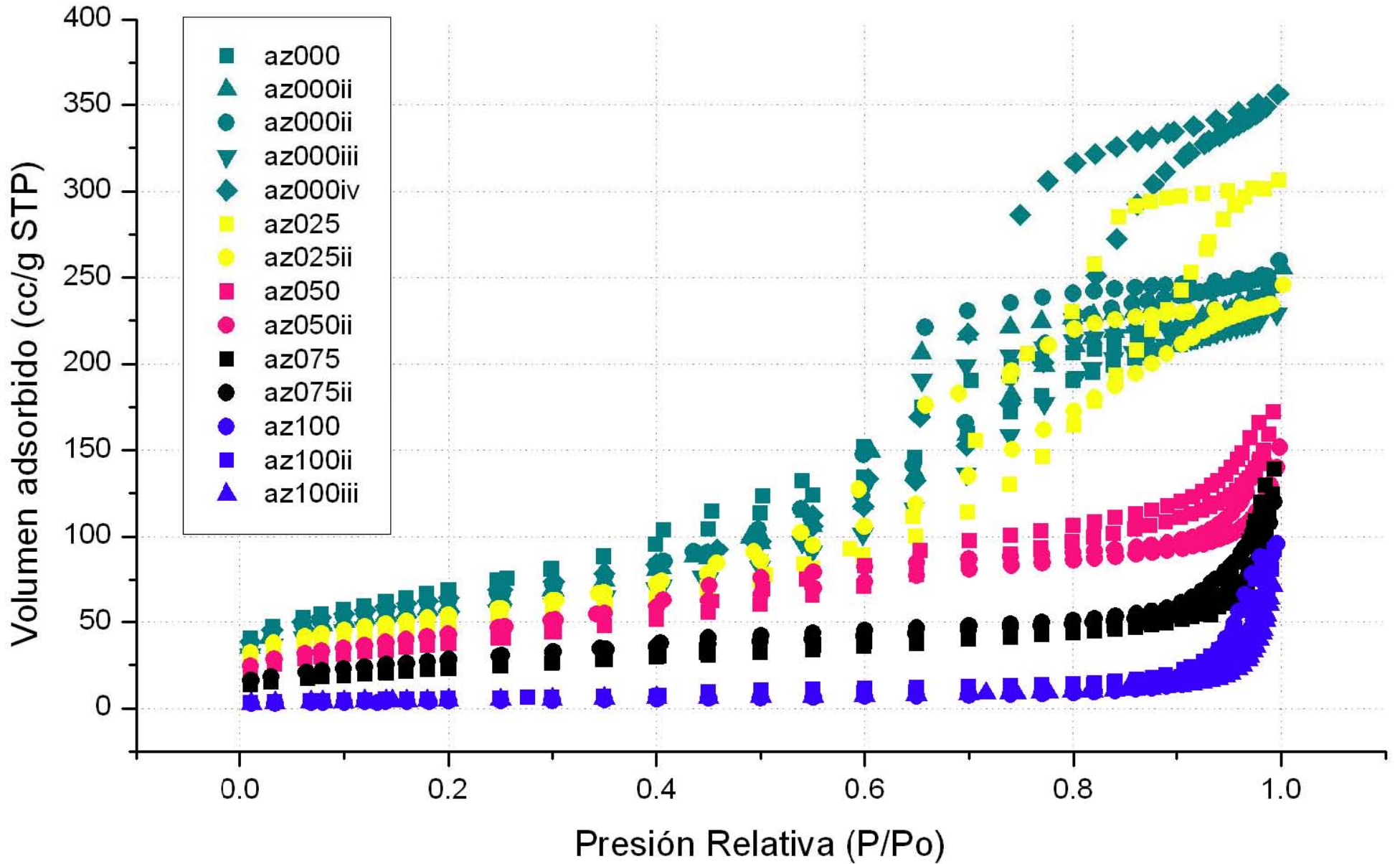
## Anexo I. Isotermas de adsorción.



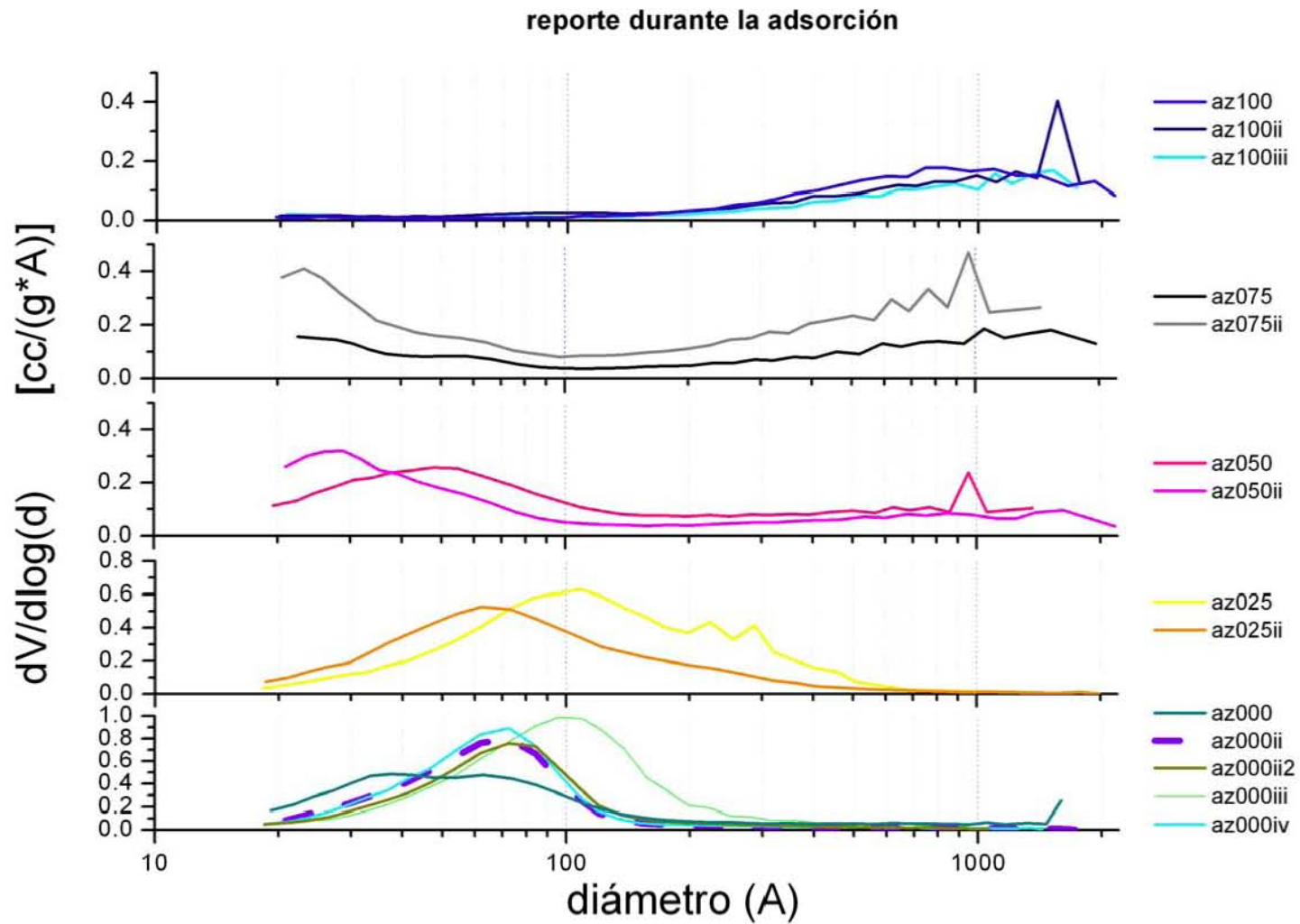




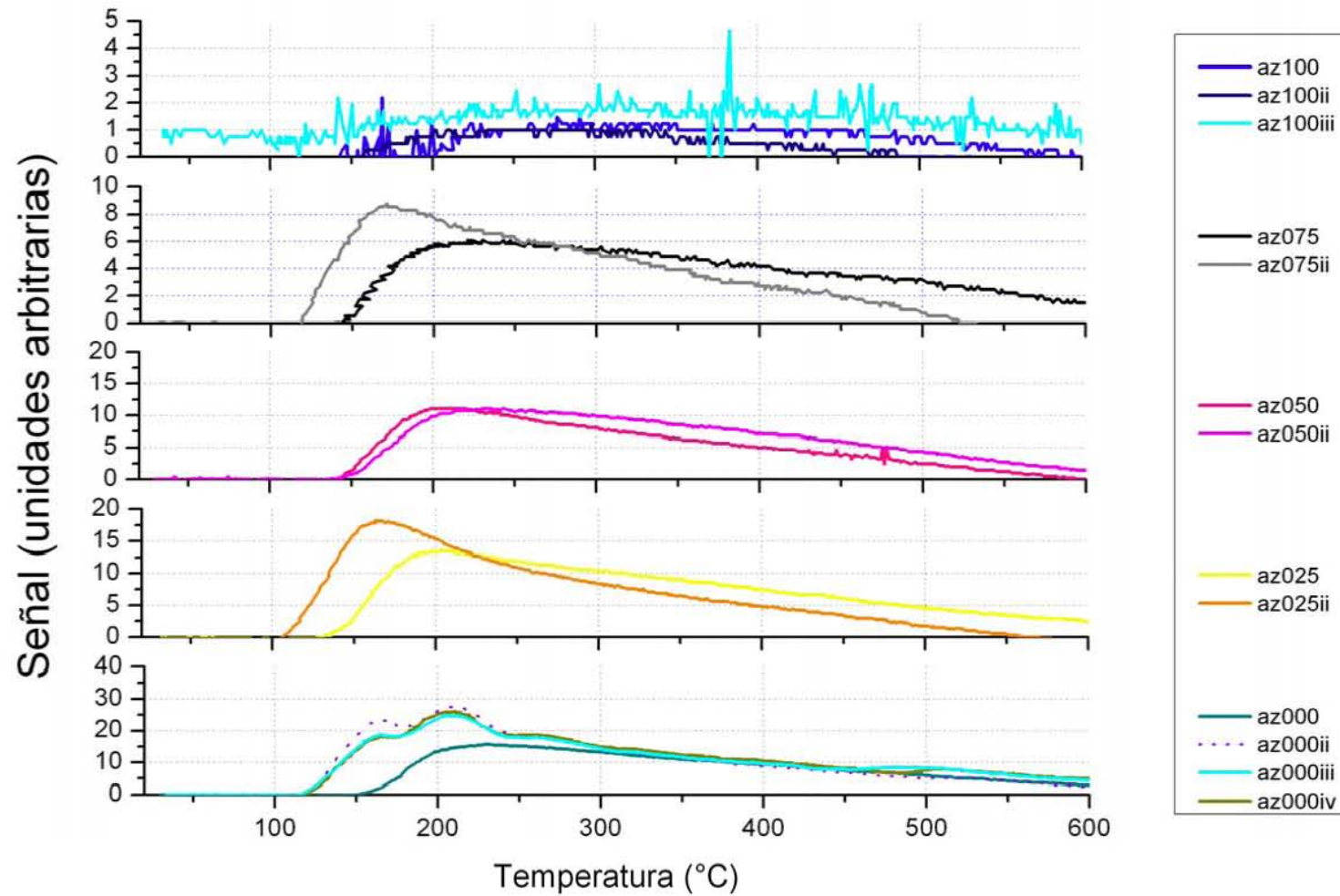
## Isotermas de adsorción de materiales alumina-zirconia



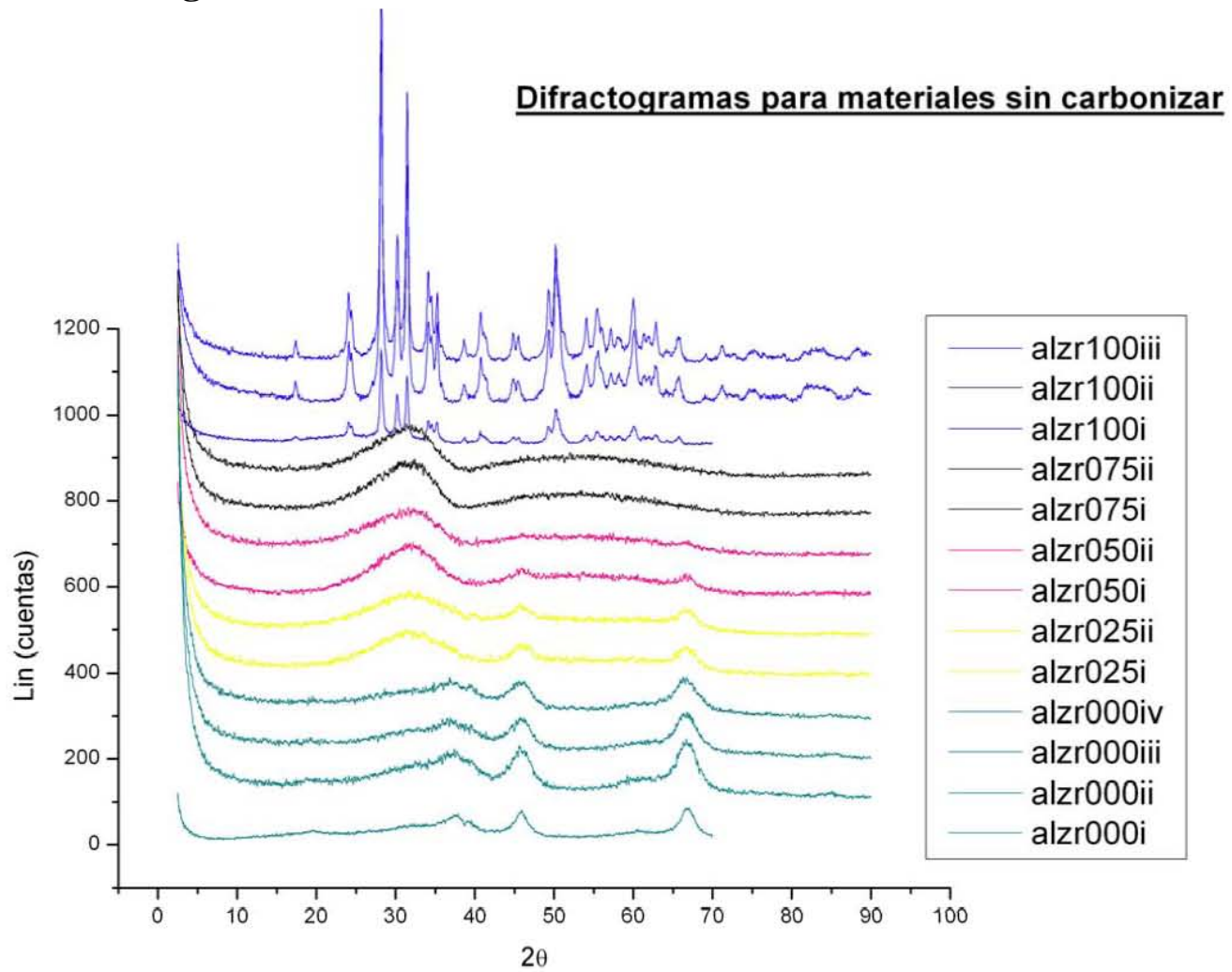
## Anexo II. Distribución de tamaño de poro.



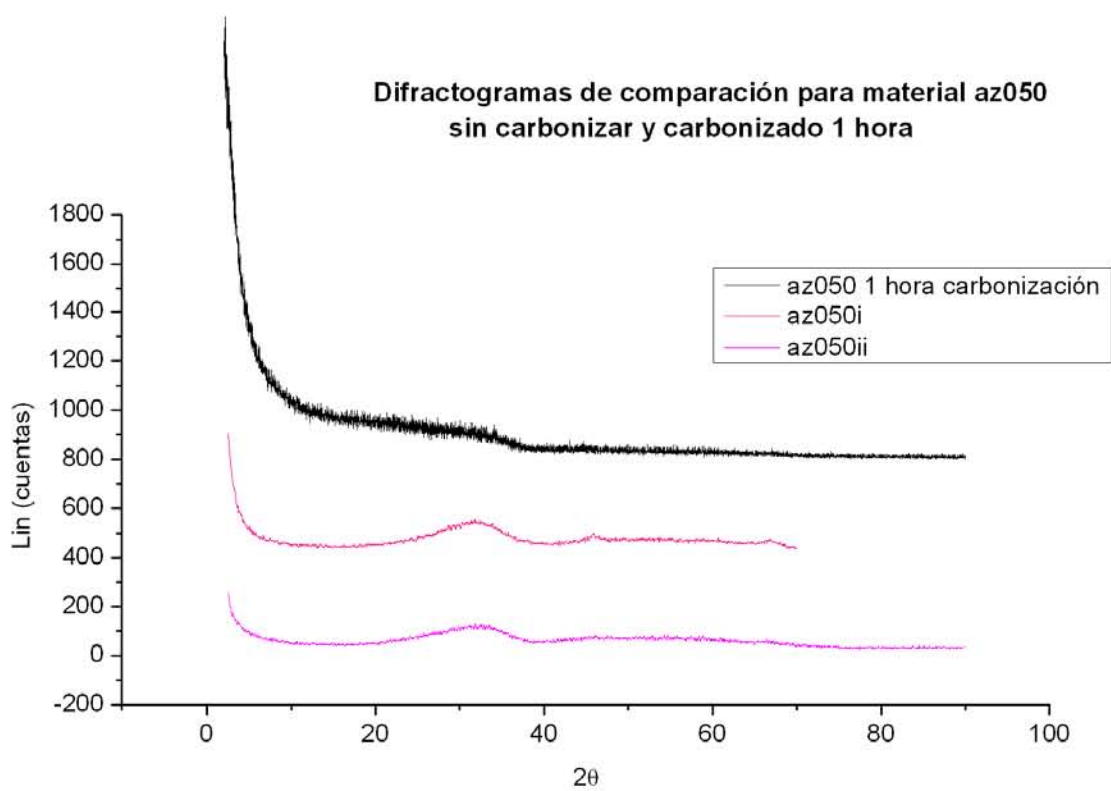
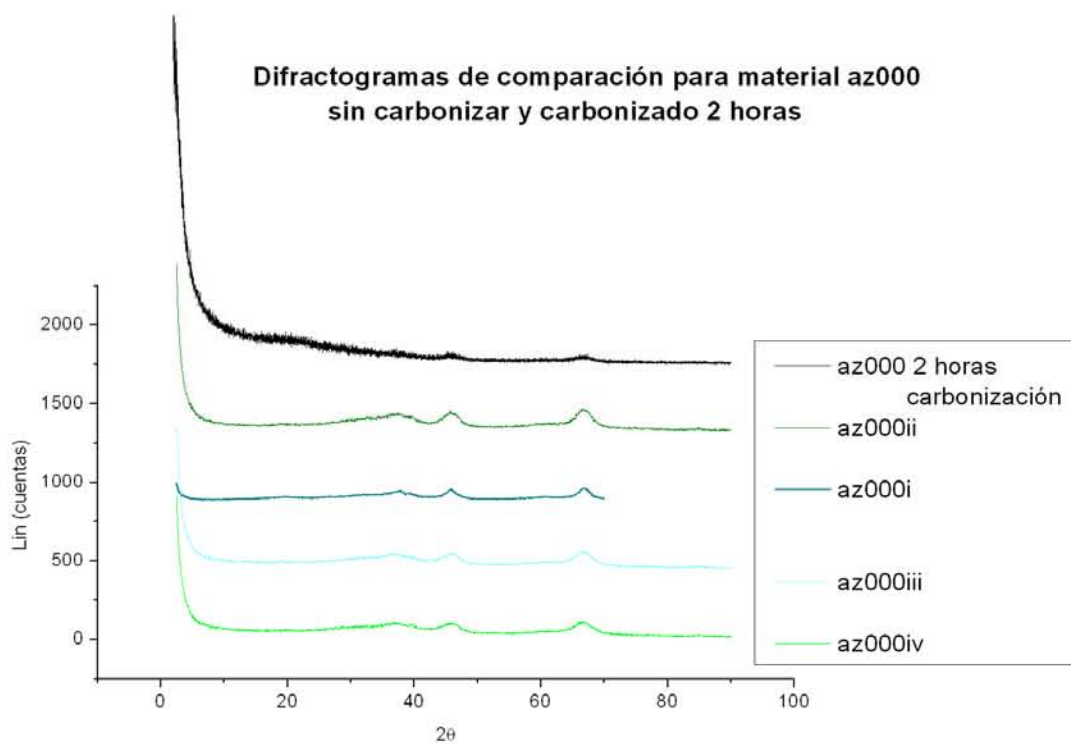
### Anexo III. Análisis por desorción térmica programada (TPD)

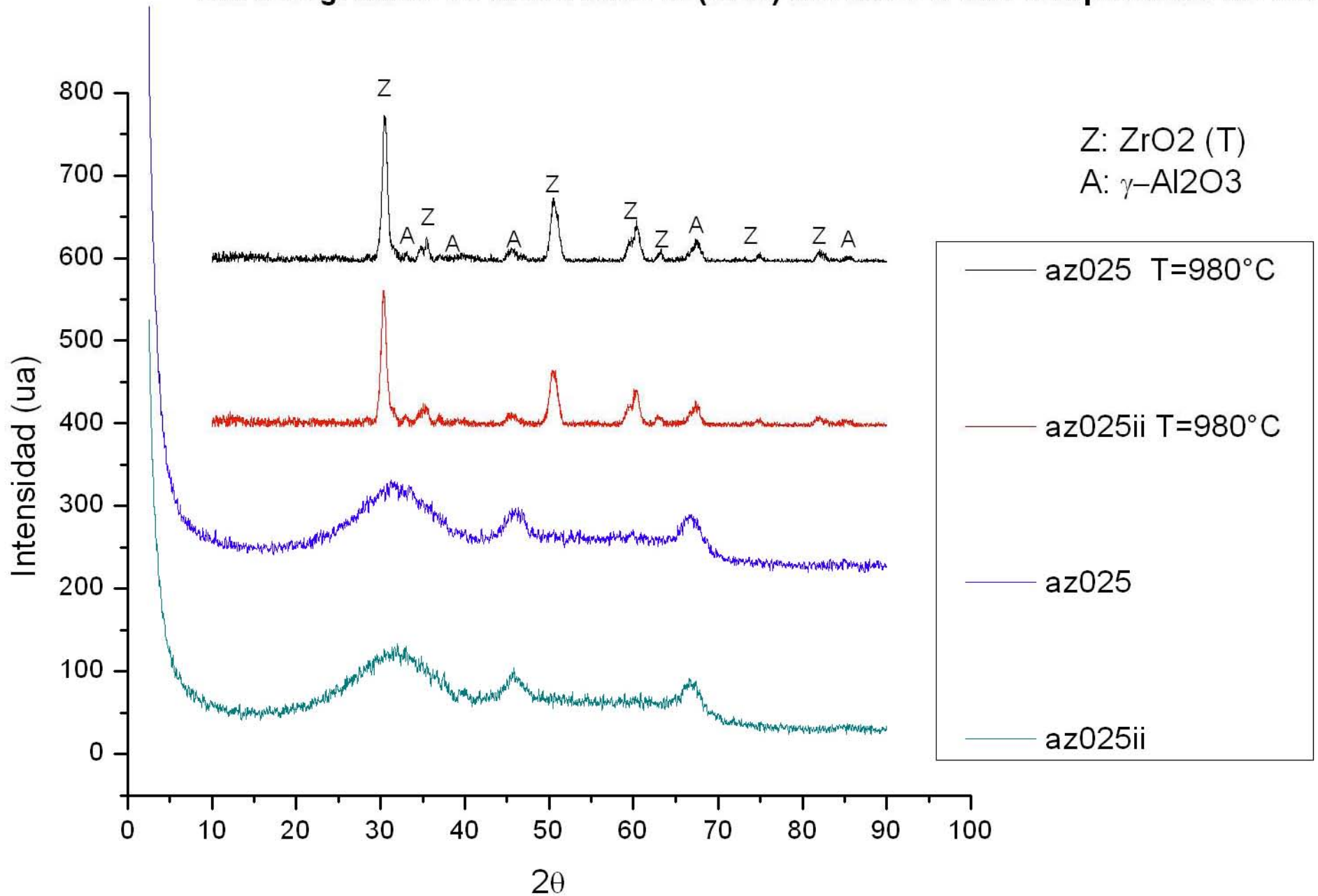


## Anexo IV. Difractogramas.

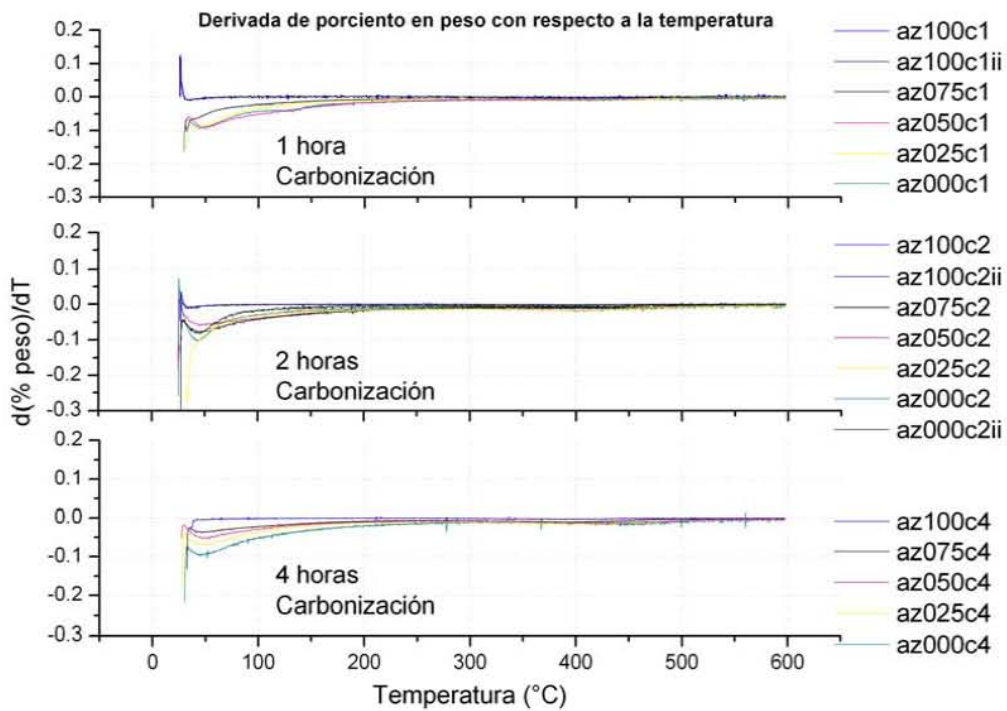
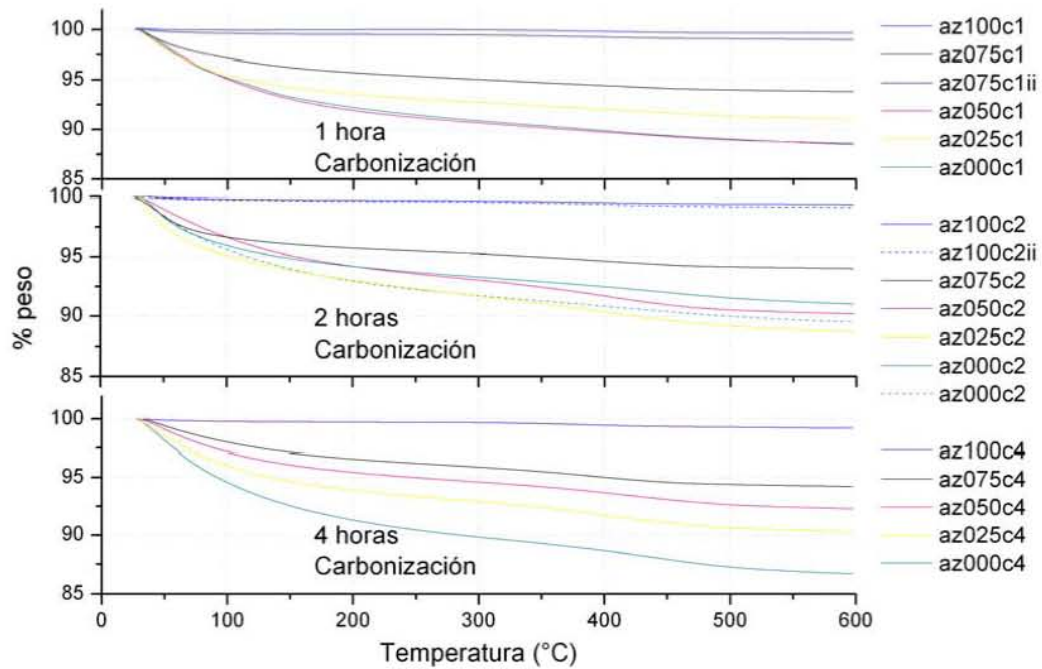




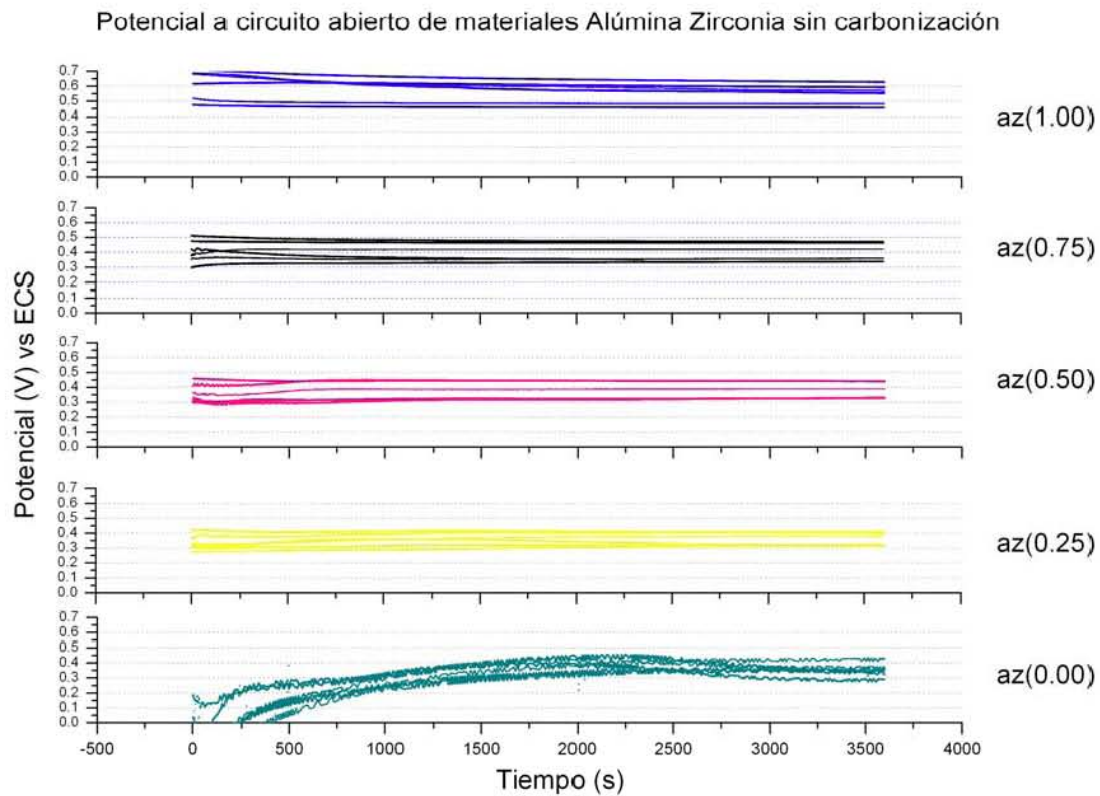


**Difractogramas de materiales az(0.25) llevados a una temperatura de 980°C**

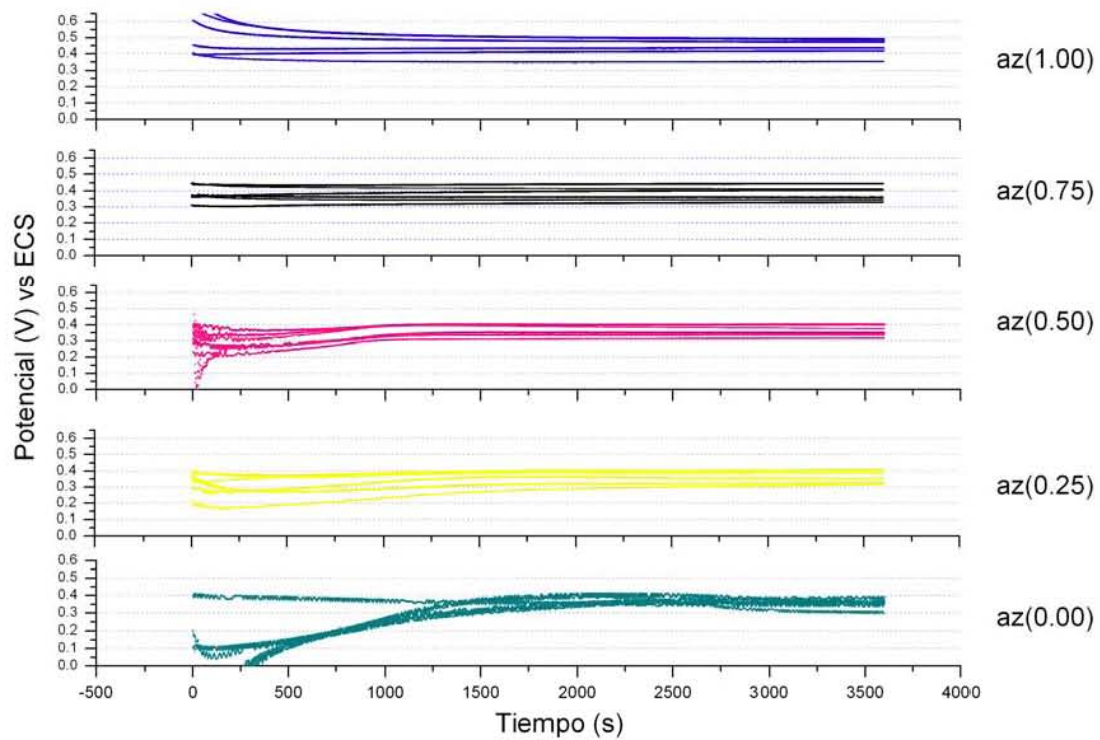
## Anexo V. Análisis Termogravimétrico.



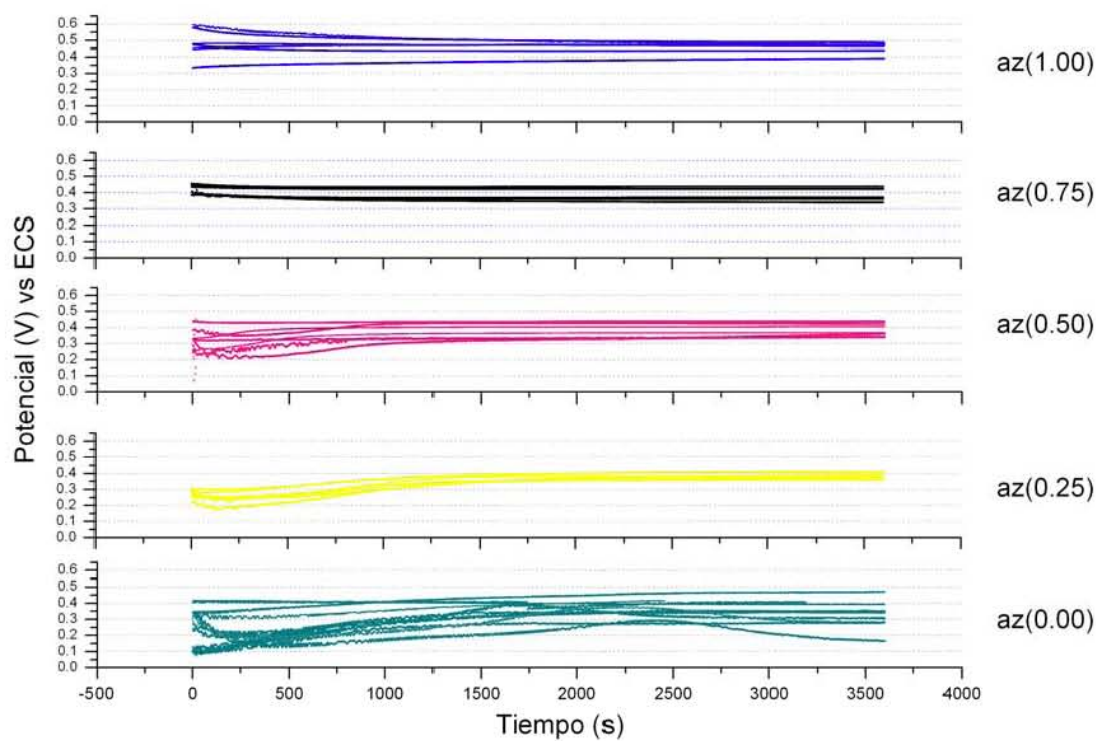
## Anexo VI. Potencial a circuito abierto.



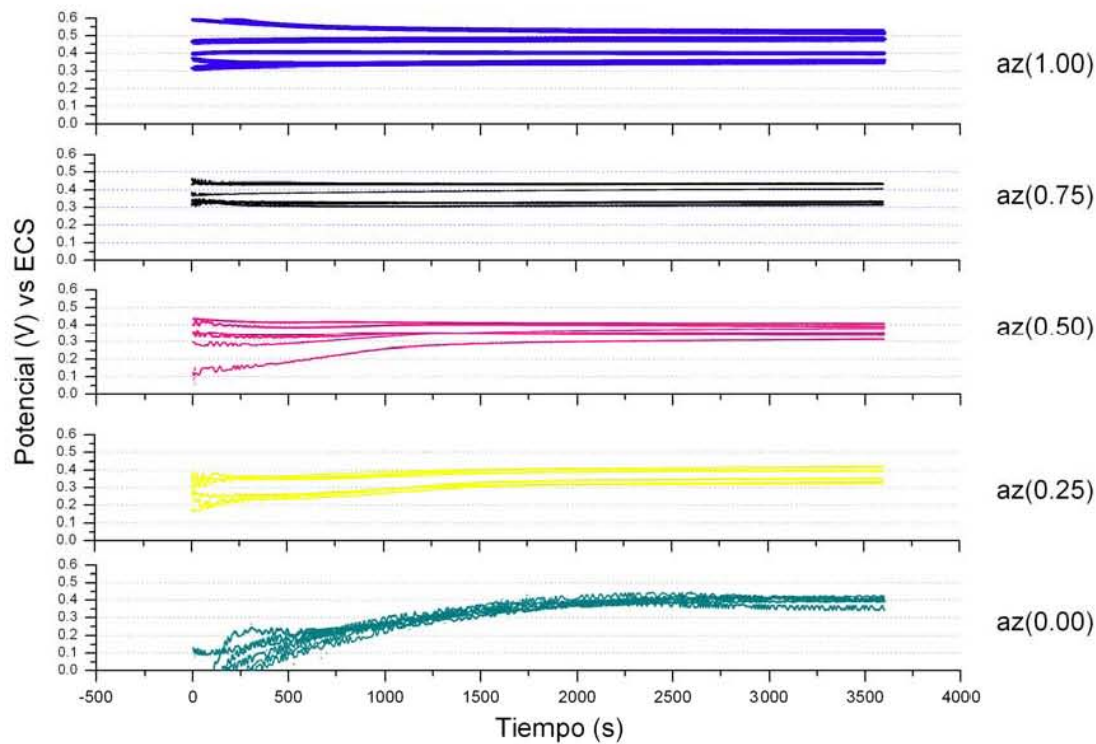
Potencial a circuito abierto de materiales Alúmina Zirconia con 1 hora de carbonización



Potencial a circuito abierto de materiales Alúmina Zirconia con 2 horas de carbonización

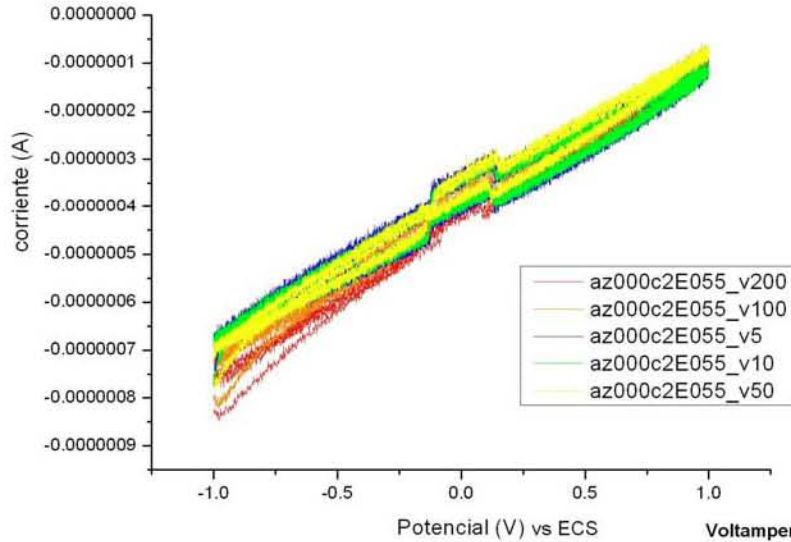


Potencial a circuito abierto de materiales Alúmina Zirconia con 4 horas de carbonización

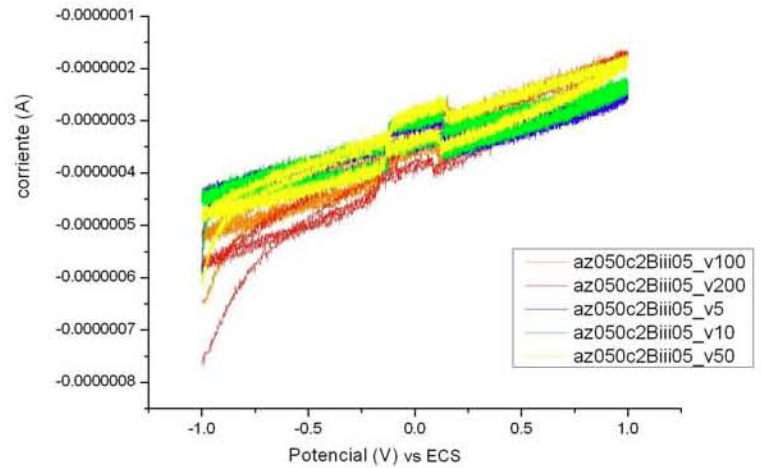


## Anexo VII. Voltamperometría cíclica (diferentes rapidezces).

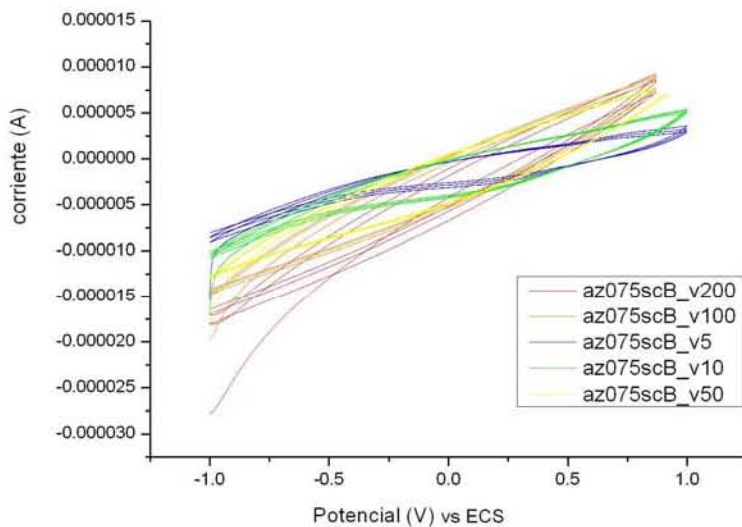
Voltamperometría cíclica a diferentes rapidezces de barrido para Al-Zr(0.00) con 2 horas de carbonización



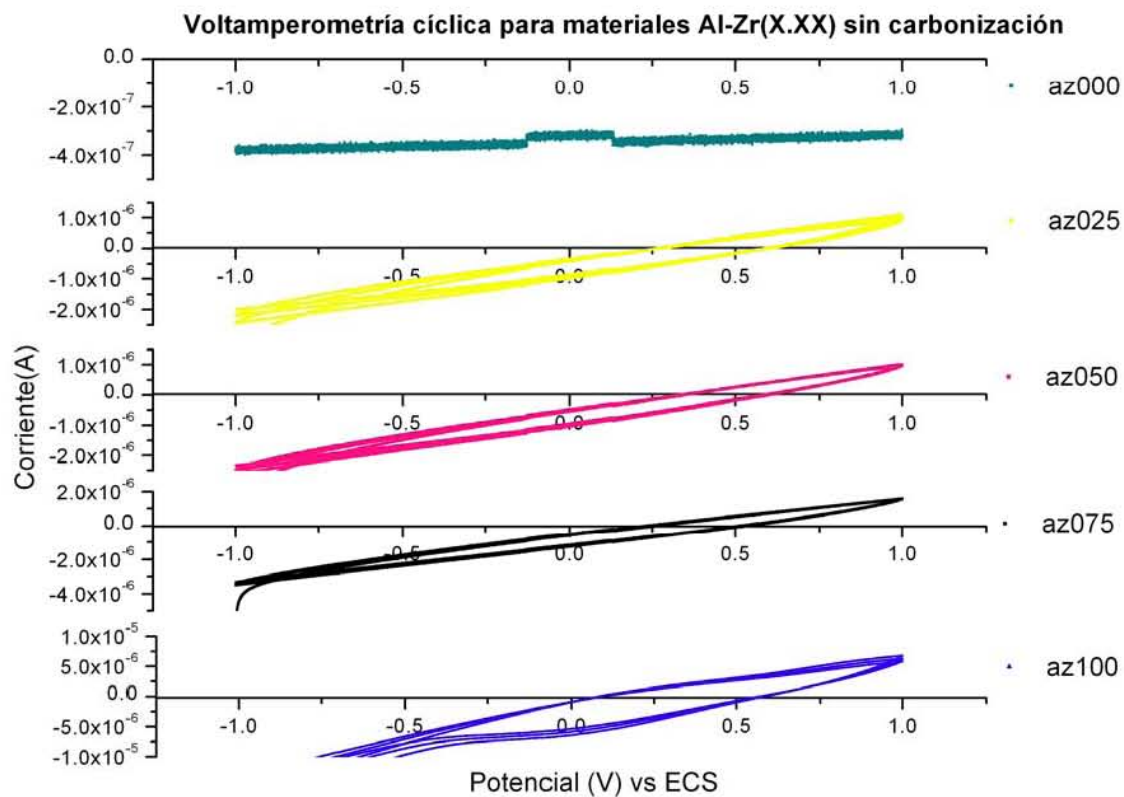
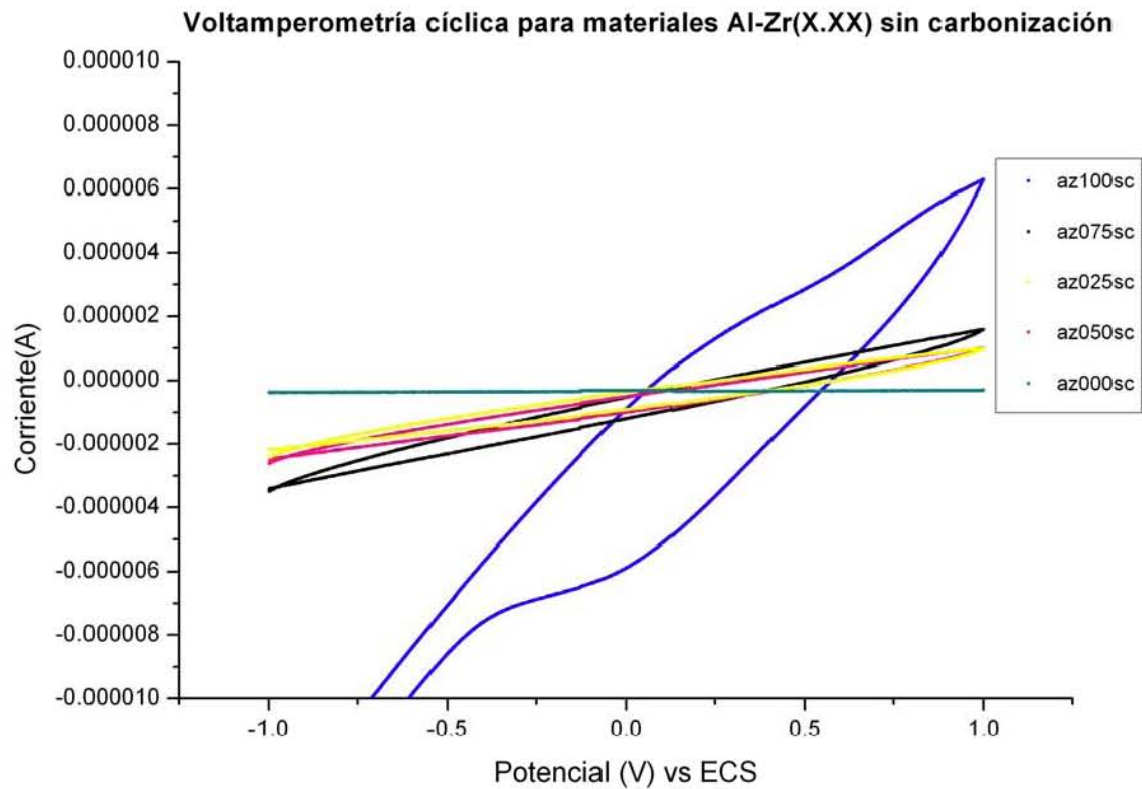
Voltamperometría cíclica a diferentes rapidezces de barrido para Al-Zr(0.50) con 2 horas de carbonización



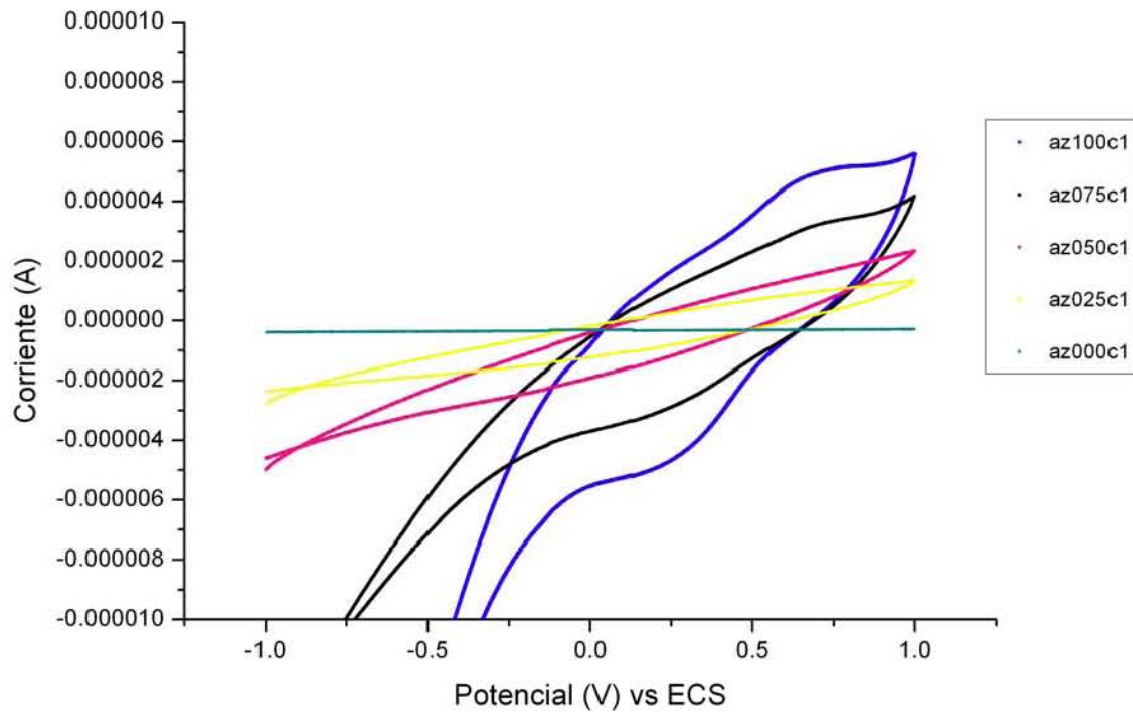
Voltamperometría cíclica a diferentes rapidezces de barrido para Al-Zr(0.75) sin carbonizar



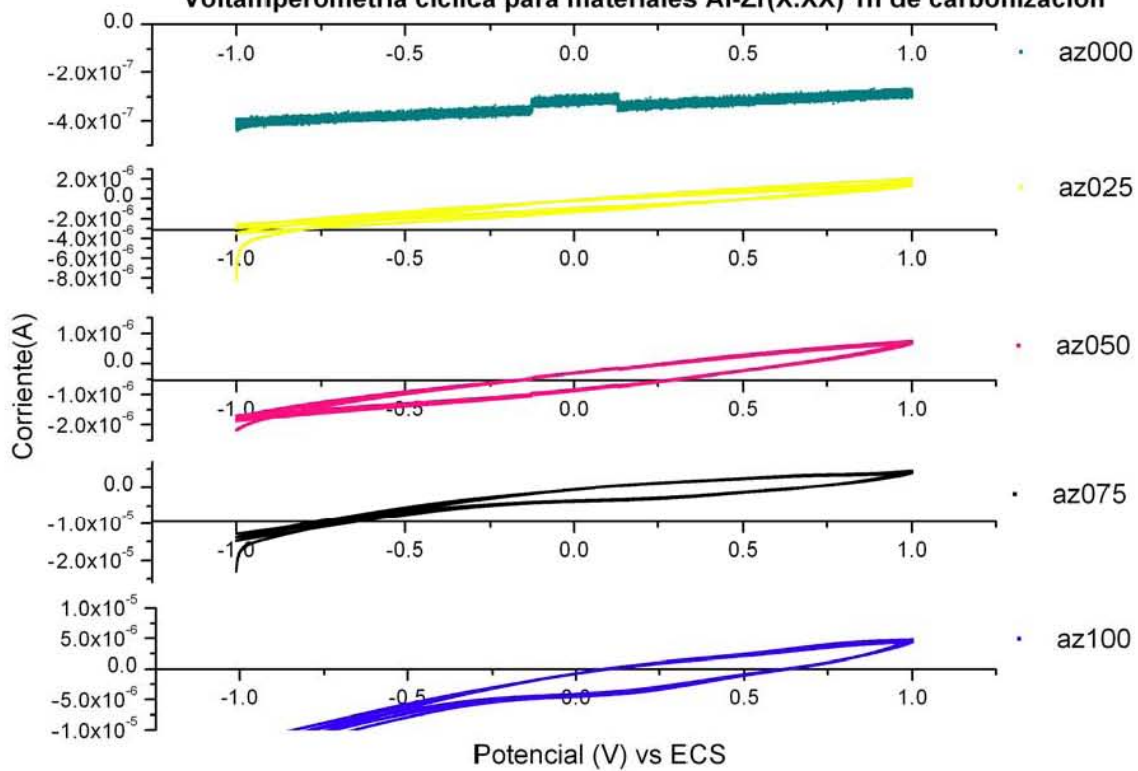
## Anexo VIII. Voltamperometría cíclica (diferentes materiales)



### Voltamperometría cíclica para materiales Al-Zr(X.XX) 1 hora de carbonización

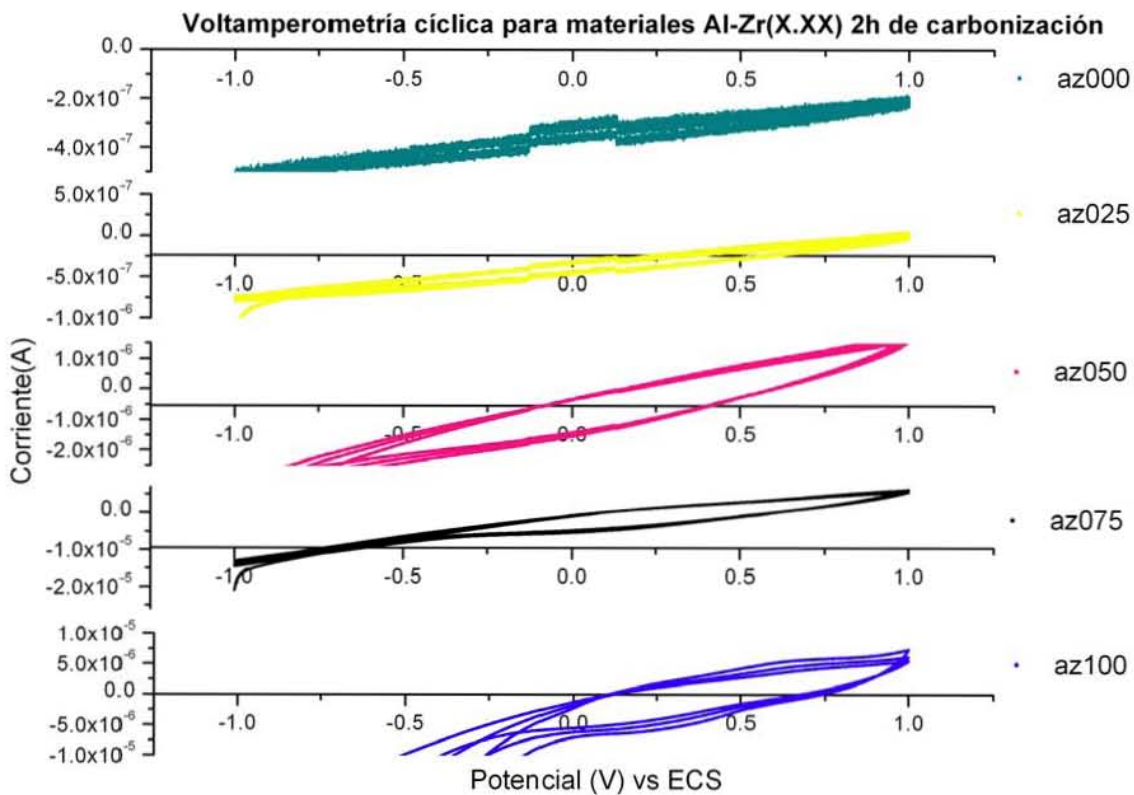
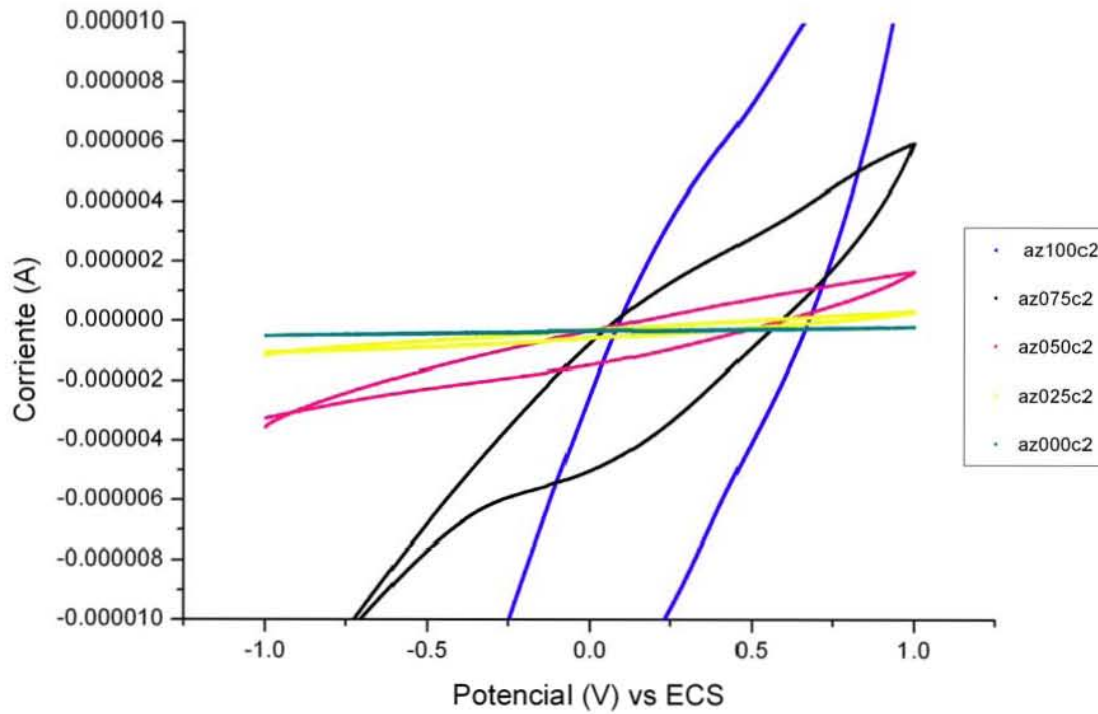


### Voltamperometría cíclica para materiales Al-Zr(X.XX) 1h de carbonización

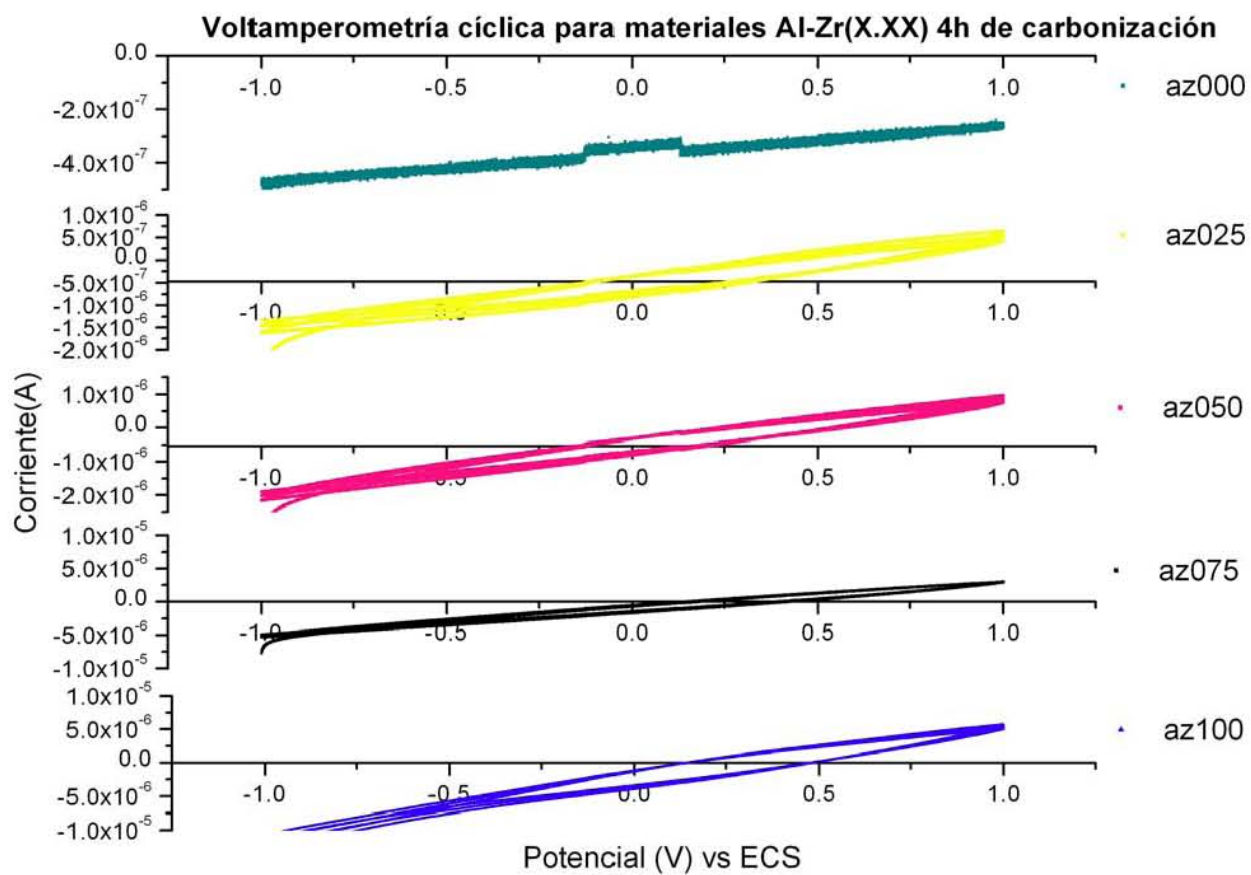
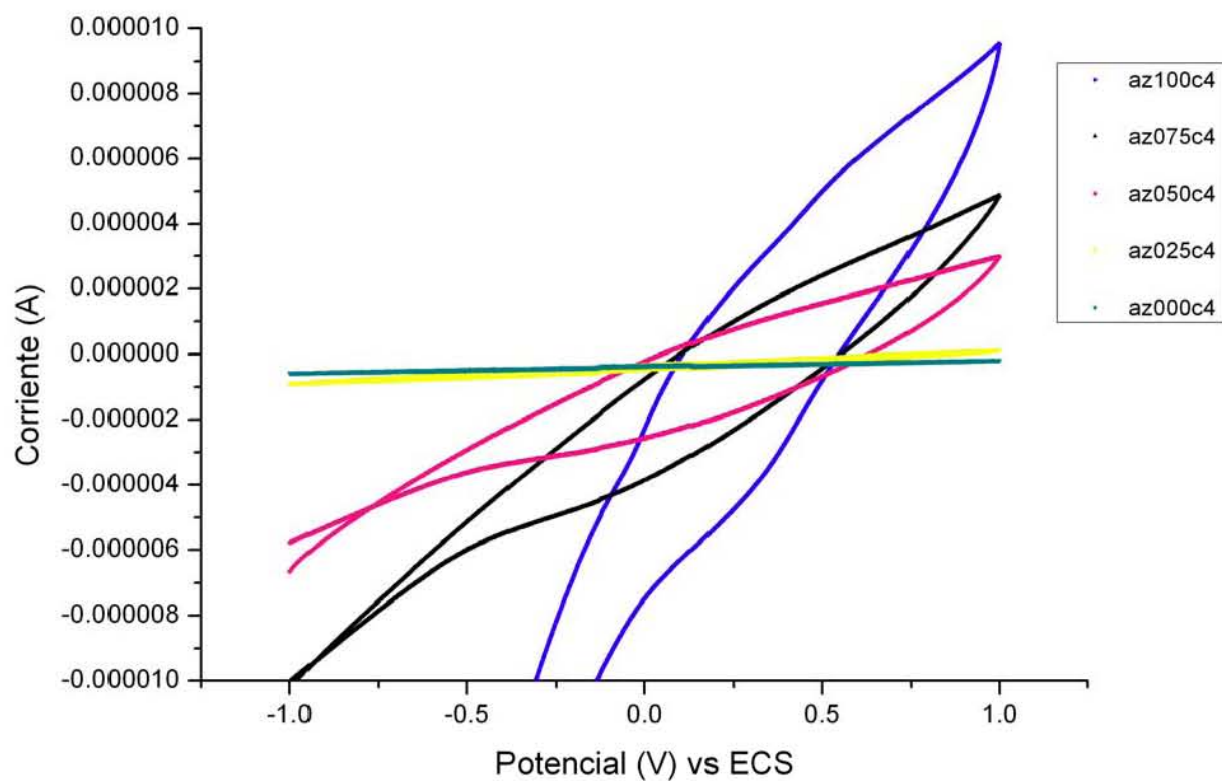




### Voltamperometría cíclica para materiales Al-Zr(X.XX) 2 horas de carbonización



### Voltamperometría cíclica para materiales Al-Zr(X.XX) 4 horas de carbonización



## Anexo IX. Datos de cálculos de pendientes de curvas de VC.

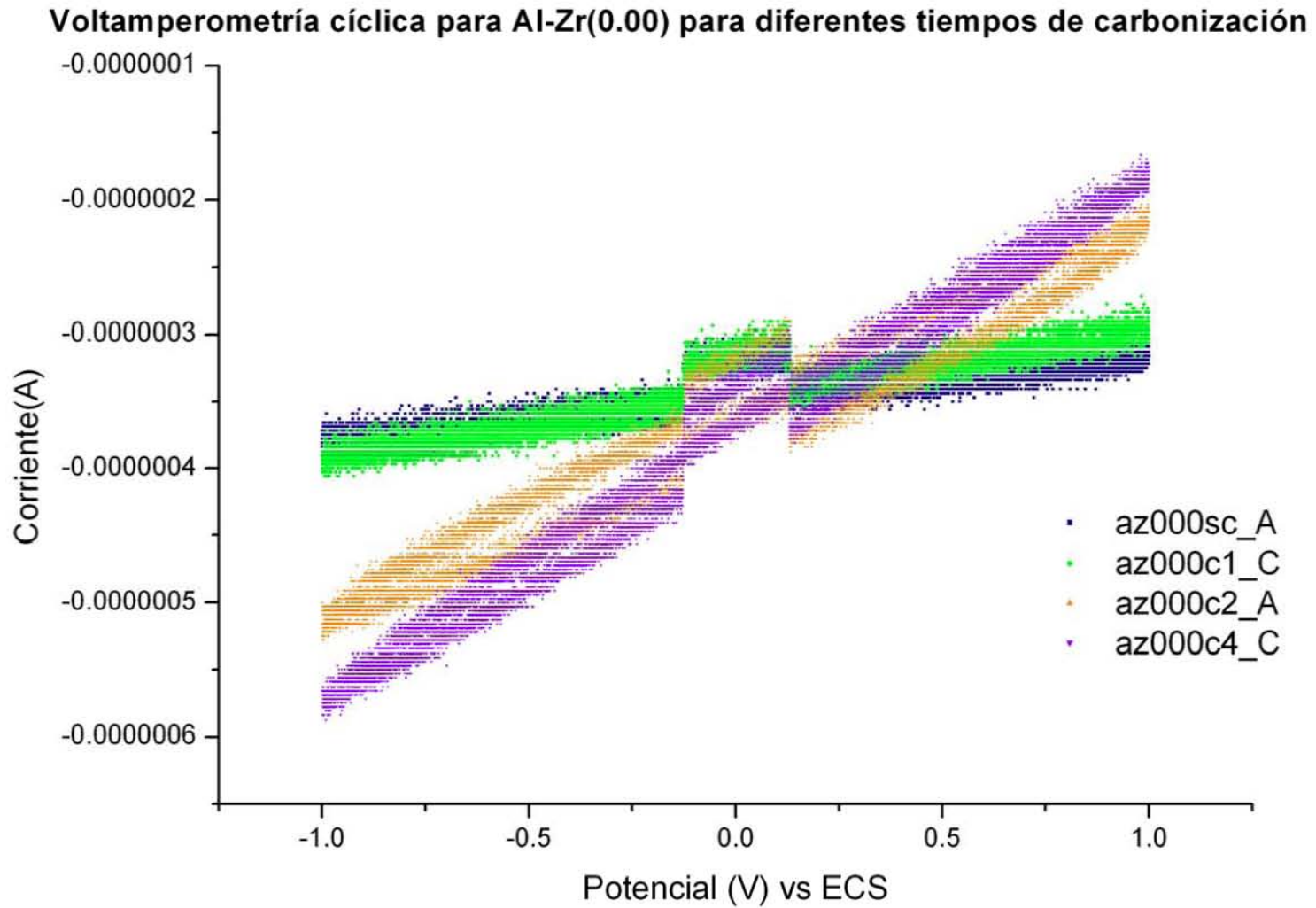
Muestra		CV v=5mV/s			
tiempo de carbonización	electrodo	Corriente en 1 V (A)	Corriente en -0.9V (A)	pendiente ( $\Omega$ )	proporción
4C	A	-2.66E-07	-4.72E-07	1.03125E-07	az000
		-2.53E-07	-4.63E-07	1.0469E-07	
		-2.59E-07	-4.53E-07	9.6875E-08	
	B	-2.97E-07	-3.94E-07	4.844E-08	
		-2.84E-07	-3.91E-07	5.3125E-08	
		-3.00E-07	-3.88E-07	4.375E-08	
	C	-1.69E-07	-5.59E-07	1.9531E-07	
		-1.78E-07	-5.50E-07	1.8594E-07	
		-1.78E-07	-5.53E-07	1.875E-07	
	A	6.28E-07	-1.70E-06	1.16563E-06	az025
		5.16E-07	-1.40E-06	9.57815E-07	
		4.50E-07	-1.29E-06	8.70315E-07	
	B	1.55E-06	-2.98E-06	2.26251E-06	
		1.30E-06	-2.30E-06	1.80001E-06	
		1.10E-06	-2.05E-06	1.57188E-06	
	C	8.69E-07	-2.00E-06	1.43438E-06	
		6.66E-07	-1.57E-06	1.11563E-06	
		5.34E-07	-1.41E-06	9.7344E-07	
	A	9.59E-07	-2.14E-06	0.00000155	az050
		8.66E-07	-1.89E-06	1.37969E-06	
		7.53E-07	-1.78E-06	1.26719E-06	
	B	6.41E-06	-1.58E-05	1.1125E-05	
		5.80E-06	-1.20E-05	8.92187E-06	
		5.16E-06	-1.04E-05	7.76874E-06	
	C	3.32E-06	-7.21E-06	5.26563E-06	
		2.98E-06	-5.30E-06	4.1375E-06	
		2.57E-06	-4.59E-06	3.57969E-06	
	A	2.93E-06	-5.20E-06	4.06563E-06	az075
		2.96E-06	-4.77E-06	3.86719E-06	
		2.91E-06	-4.58E-06	3.74531E-06	
	B	4.97E-06	-7.18E-06	6.07344E-06	
		4.87E-06	-6.52E-06	5.69375E-06	
		4.77E-06	-6.33E-06	5.54844E-06	
	C	4.78E-06	-9.78E-06	7.28125E-06	
		4.70E-06	-9.32E-06	7.00938E-06	
		4.58E-06	-8.97E-06	0.000006775	
A	1.66E-06	-3.71E-06	2.68469E-06	az100	
	1.74E-06	-3.96E-06	2.84969E-06		
	1.81E-06	-4.12E-06	2.96438E-06		
B	1.92E-06	-4.22E-06	3.07094E-06		
	2.03E-06	-4.51E-06	3.27125E-06		
	2.11E-06	-4.70E-06	3.40656E-06		
C	5.05E-06	-9.57E-06	7.30938E-06		
	5.38E-06	-1.09E-05	8.15095E-06		
	5.73E-06	-1.18E-05	8.76345E-06		
Aii	1.81E-05	-1.88E-03	0.00094905		
	1.94E-05	-2.02E-03	0.0010197		
	1.97E-05	-2.05E-03	0.00103485		
Bii	2.53E-06	-5.66E-06	4.09313E-06		
	2.72E-06	-6.50E-06	4.61156E-06		
	2.90E-06	-7.12E-06	5.01094E-06		
Cii	8.33E-06	-2.72E-05	1.77447E-05		
	9.53E-06	-6.74E-05	0.00003844		
	1.10E-05	-1.14E-04	0.000062547		

Muestra		CV v=5mV/s			proporción	
tiempo de carbonización	electrodo	Corriente en 1V (A)	Corriente en -0.9V (A)	pendiente ( $\Omega$ )		
2C	A	-2.06E-07	-5.34E-07	1.6406E-07	az000	
		-2.16E-07	-5.09E-07	1.46875E-07		
		-2.28E-07	-4.97E-07	1.34375E-07		
	B	3.59E-07	-1.48E-06	9.21875E-07		
		2.88E-07	-1.22E-06	7.54685E-07		
		2.44E-07	-1.14E-06	6.92185E-07		
	C	-1.34E-07	-5.78E-07	2.21875E-07		
		-1.31E-07	-5.94E-07	2.3125E-07		
		-1.38E-07	-6.09E-07	2.35935E-07		
	D	-1.97E-07	-6.44E-07	2.2344E-07		
		-2.13E-07	-6.72E-07	2.29685E-07		
		-2.09E-07	-5.72E-07	1.8125E-07		
	A	3.44E-08	-8.0625E-07	4.20315E-07	az025	
		-3.12E-09	-7.4062E-07	3.6875E-07		
		-2.19E-08	-0.000000725	3.51565E-07		
	B	3.88E-07	-1.2375E-06	8.12505E-07		
		2.94E-07	-1.05625E-06	0.000000675		
		2.19E-07	-9.9375E-07	6.0625E-07		
	C	3.97E-07	-1.41562E-06	9.0625E-07		
		3.03E-07	-1.16562E-06	7.34375E-07		
		2.25E-07	-1.08437E-06	6.5469E-07		
	A	1.78E-06	-3.51E-06	2.64219E-06		az050
		1.65E-06	-3.04E-06	2.34688E-06		
		1.57E-06	-2.82E-06	2.19063E-06		
	B	9.63E-07	-2.07E-06	1.51406E-06		
		8.91E-07	-1.83E-06	1.3625E-06		
		8.34E-07	-1.70E-06	1.26875E-06		
	C	1.87E-06	-3.62E-06	2.74219E-06		
		1.83E-06	-3.31E-06	2.56875E-06		
		1.78E-06	-3.18E-06	2.47657E-06		
	A	6.24E-06	-1.40E-05	1.01E-05	az075	
		5.93E-06	-1.25E-05	9.20002E-06		
		5.65E-06	-1.18E-05	8.71719E-06		
	B	7.91E-06	-1.60E-05	1.19563E-05		
		7.64E-06	-1.47E-05	1.11438E-05		
		7.33E-06	-1.38E-05	1.05844E-05		
	C	6.86E-06	-1.33E-05	1.00687E-05		
		6.65E-06	-1.23E-05	9.47032E-06		
		6.40E-06	-1.17E-05	9.04845E-06		
	A	2.35E-06	-4.28E-05	2.25735E-05		az100
		2.72E-06	-4.89E-04	0.00024561		
		8.78E-06	-9.35E-04	0.00047164		
B	5.44E-06	-1.84E-05	0.00001192			
	6.09E-06	-7.96E-05	4.28435E-05			
	7.34E-06	-2.05E-04	0.00010592			
C	1.03E-05	-1.84E-05	1.43485E-05			
	1.43E-05	-8.08E-05	4.75407E-05			
	1.91E-05	-2.14E-04	0.000116378			
Aii	1.84E-05	-1.90E-03	0.0009592			
	2.19E-05	-2.18E-03	0.00110095			
	2.34E-05	-2.22E-03	0.0011217			
Bii	8.44E-06	-1.68E-03	0.00084422			
	1.16E-05	-2.24E-03	0.0011258			
	1.47E-05	-2.38E-03	0.00119735			
Cii	1.78E-05	-1.81E-03	0.0009139			
	2.28E-05	-2.48E-03	0.0012514			
	2.53E-05	-2.60E-03	0.00131265			

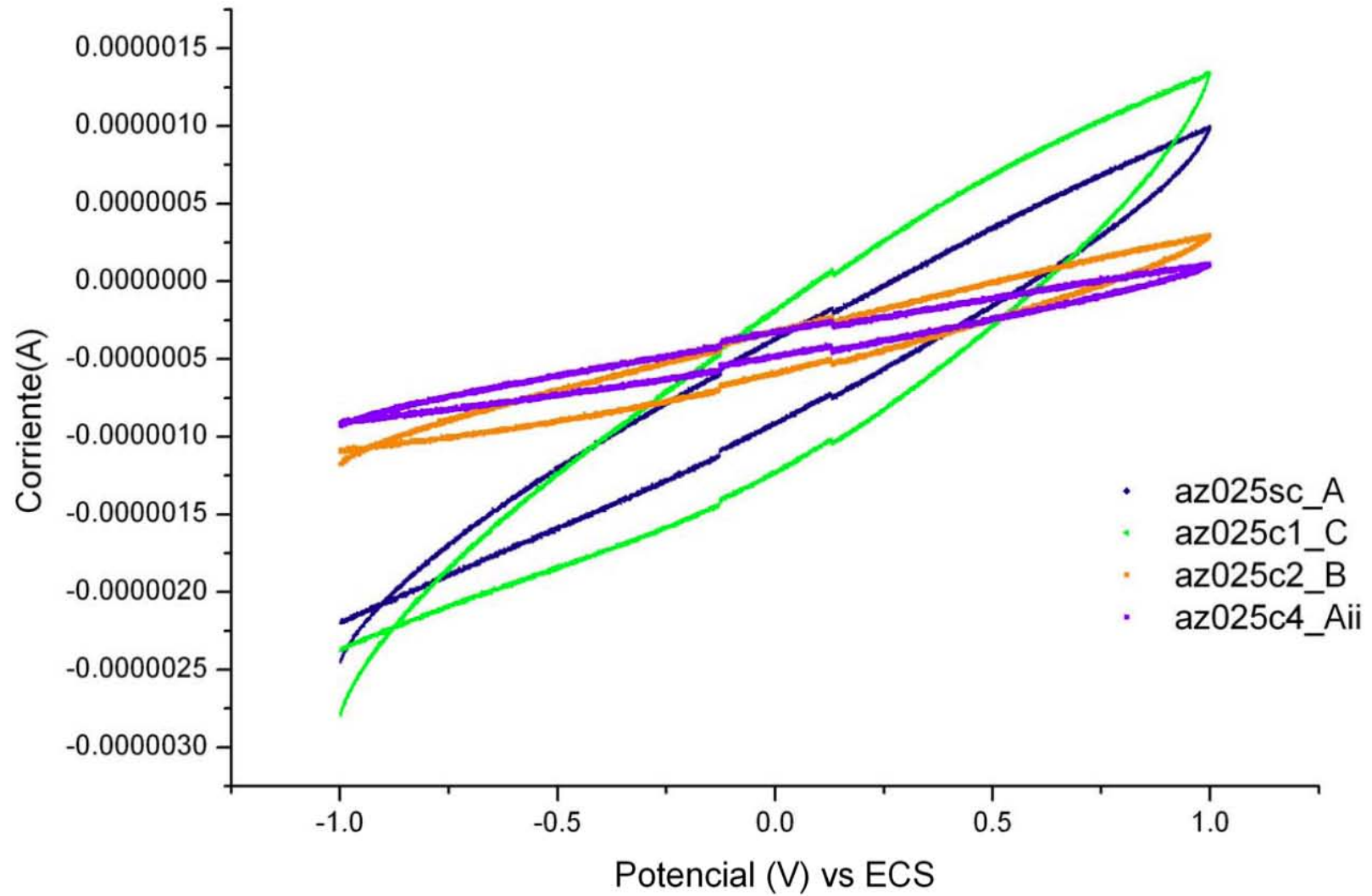
Muestra		CV v=5mV/s			
tiempo de carbonización	electrodo	Corriente en 1V (A)	Corriente en -0.9V (A)	pendiente ( $\Omega$ )	proporción
1C	A	-2.84E-07	-4.03E-07	5.9375E-08	az000
		-2.94E-07	-4.09E-07	5.781E-08	
		-2.97E-07	-4.00E-07	5.1565E-08	
	B	-2.97E-07	-3.72E-07	3.75E-08	
		-3.03E-07	-3.78E-07	3.75E-08	
		-2.97E-07	-3.78E-07	4.0625E-08	
	C	-2.97E-07	-3.91E-07	4.6875E-08	
		-2.88E-07	-3.84E-07	4.8435E-08	
		-2.97E-07	-3.84E-07	4.375E-08	
	A	2.01E-06	-3.69E-06	2.85313E-06	az025
		1.63E-06	-2.77E-06	0.0000022	
		1.35E-06	-2.41E-06	1.87657E-06	
	B	2.91E-06	-5.43E-06	4.16719E-06	
		2.33E-06	-3.65E-06	2.98907E-06	
		2.08E-06	-3.33E-06	2.70626E-06	
	C	1.63E-06	-3.21E-06	2.42344E-06	
		1.34E-06	-2.26E-06	1.80156E-06	
		1.17E-06	-2.03E-06	0.0000016	
	A	7.44E-07	-1.77E-06	1.25469E-06	az050
		7.16E-07	-1.53E-06	1.12344E-06	
		6.72E-07	-1.63E-06	0.00000115	
	B	2.56E-06	-4.93E-06	3.74375E-06	
		2.35E-06	-3.93E-06	3.1375E-06	
		2.22E-06	-3.97E-06	3.09219E-06	
	C	2.99E-06	-5.82E-06	4.40313E-06	
		2.67E-06	-4.45E-06	3.55782E-06	
		2.38E-06	-4.35E-06	3.36094E-06	
	A	4.50E-06	-1.40E-05	9.26249E-06	az075
		4.18E-06	-1.18E-05	8.01095E-06	
		3.88E-06	-1.16E-05	7.74847E-06	
	B	6.61E-06	-1.27E-05	9.63905E-06	
		6.48E-06	-1.19E-05	9.21564E-06	
		6.37E-06	-1.20E-05	9.16097E-06	
	C	2.78E-06	-5.05E-06	3.91094E-06	
		2.57E-06	-4.09E-06	3.33125E-06	
		2.34E-06	-4.06E-06	3.19688E-06	
	A	1.01E-06	-2.53E-06	1.7675E-06	az100
		1.10E-06	-2.76E-06	1.92813E-06	
		1.17E-06	-2.91E-06	2.03813E-06	
	B	5.29E-06	-8.50E-06	6.89656E-06	
		6.72E-06	-1.32E-05	9.98345E-06	
		8.78E-06	-2.35E-05	1.61244E-05	
C	4.39E-06	-1.08E-05	7.58095E-06		
	4.60E-06	-1.26E-05	8.57815E-06		
	4.78E-06	-1.38E-05	9.3119E-06		
Aii	1.99E-06	-4.88E-06	3.43406E-06		
	2.28E-06	-7.42E-06	4.84781E-06		
	2.65E-06	-1.11E-05	6.8672E-06		
Bii	7.06E-05	-2.61E-03	0.0013403		
	7.41E-05	-3.11E-03	0.00159205		
	7.59E-05	-3.21E-03	0.00164295		
Cii	5.27E-06	-2.43E-05	1.47897E-05		
	5.59E-06	-4.40E-05	2.48013E-05		
	5.95E-06	-6.64E-05	3.61563E-05		

Muestra		CV v=5mV/s			proporción
tiempo de carbonización	electrodo	Corriente en 1V (A)	Corriente en -0.9V (A)	pendiente(Ω)	
0C	A	-3.22E-07	-3.81E-07	2.969E-08	az000
		-3.16E-07	-3.69E-07	2.6565E-08	
		-3.09E-07	-3.75E-07	3.2815E-08	
	B	-3.06E-07	-3.97E-07	4.531E-08	
		-2.97E-07	-4.03E-07	5.3125E-08	
		-3.09E-07	-4.00E-07	4.5315E-08	
	C	-3.28E-07	-3.66E-07	1.875E-08	
		-3.16E-07	-3.72E-07	2.8125E-08	
		-3.22E-07	-3.66E-07	2.1875E-08	
	A	1.09E-06	-2.57E-06	1.82969E-06	az025
		9.81E-07	-2.30E-06	1.64219E-06	
		9.22E-07	-2.08E-06	1.50313E-06	
	B	1.35E-06	-2.35E-06	1.84688E-06	
		1.22E-06	-2.34E-06	1.77969E-06	
		1.09E-06	-2.16E-06	1.62501E-06	
	C	1.18E-06	-2.44E-06	1.80938E-06	
		1.07E-06	-2.27E-06	1.66719E-06	
		9.72E-07	-2.07E-06	1.51875E-06	
	A	1.01E-06	-2.70E-06	1.85469E-06	az050
		1.01E-06	-2.45E-06	1.72969E-06	
		9.88E-07	-2.22E-06	1.60157E-06	
	B	2.78E-07	-1.19E-06	7.34375E-07	
		2.47E-07	-1.10E-06	0.00000675	
		2.34E-07	-1.02E-06	6.26565E-07	
	C	5.06E-07	-1.52E-06	1.01406E-06	
		4.56E-07	-1.43E-06	9.4375E-07	
		3.84E-07	-1.23E-06	8.0469E-07	
	A	1.56E-06	-3.31E-06	2.43594E-06	az075
		1.59E-06	-3.27E-06	2.42657E-06	
		1.58E-06	-3.11E-06	2.34375E-06	
	B	3.61E-06	-8.54E-06	0.00000675	
		3.27E-06	-8.16E-06	5.71563E-06	
		2.98E-06	-7.22E-06	5.09844E-06	
	C	2.10E-06	-3.88E-06	2.98907E-06	
		2.01E-06	-3.79E-06	2.89844E-06	
		1.92E-06	-3.51E-06	2.71094E-06	
	A	1.36E-06	-4.45E-06	0.000002905	az100
		2.32E-06	-2.52E-05	1.37835E-05	
		9.69E-07	-2.48E-04	0.00012461	
	B	5.87E-06	-1.20E-05	8.93345E-06	
		6.29E-06	-1.29E-05	9.6028E-06	
		6.78E-06	-1.63E-05	1.15572E-05	
C	1.22E-05	-2.47E-03	0.0012411		
	2.59E-05	-2.89E-03	0.00145795		
	3.53E-05	-3.17E-03	0.00160265		
Aii	2.81E-06	-1.68E-03	0.000841405		
	7.81E-06	-2.27E-03	0.001138905		
	1.19E-05	-2.54E-03	0.00127595		
Bii	6.84E-06	-7.91E-05	4.29513E-05		
	8.03E-06	-2.81E-04	0.00014475		
	9.38E-06	-4.95E-04	0.00025194		
Cii	1.78E-05	-0.00324	0.0016289		
	2.06E-05	-0.00359	0.0018053		
	2.03E-05	-0.00359	0.00180515		

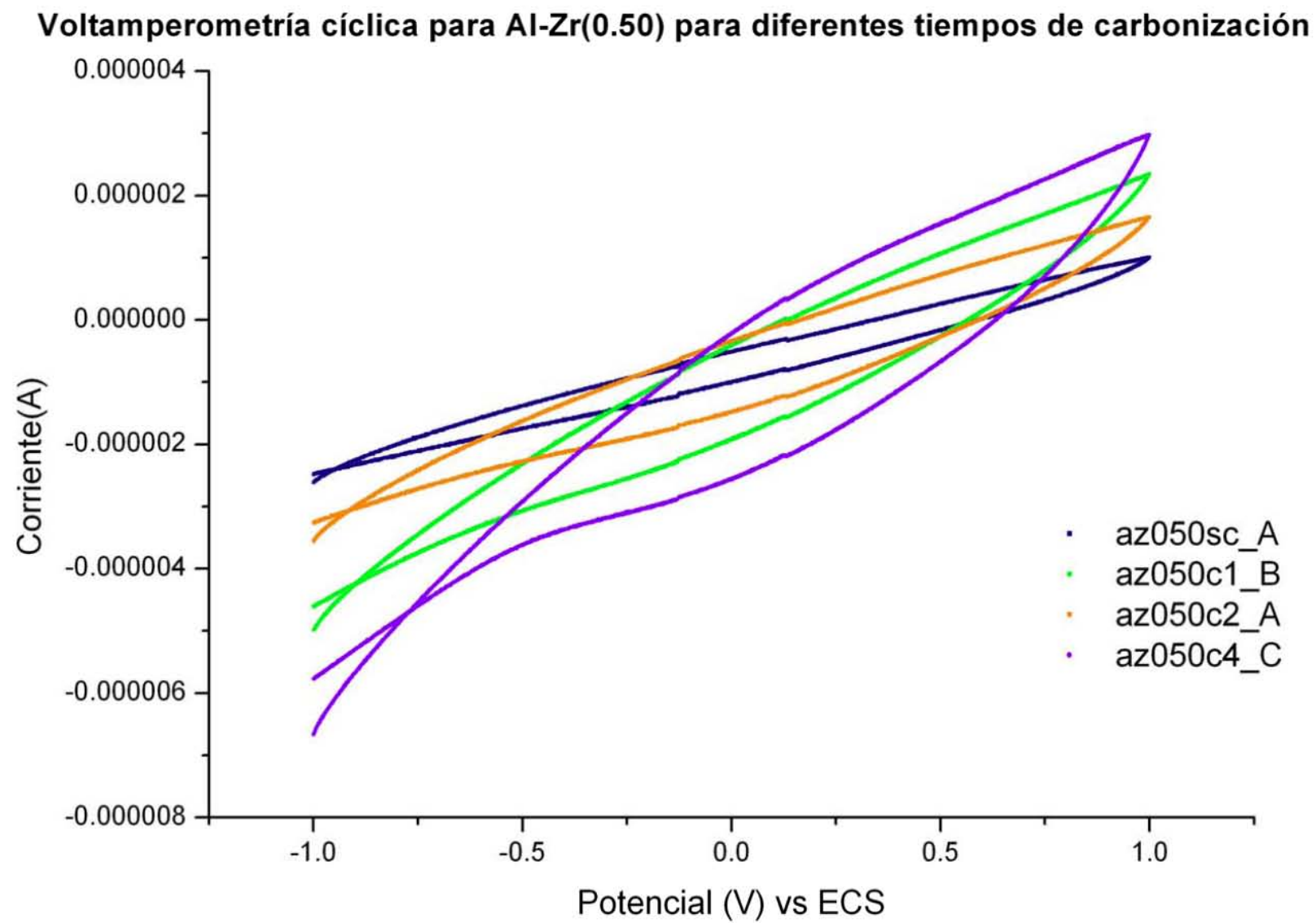
## Anexo X. Voltamperometría Cíclica (diferentes tiempos de carbonización).

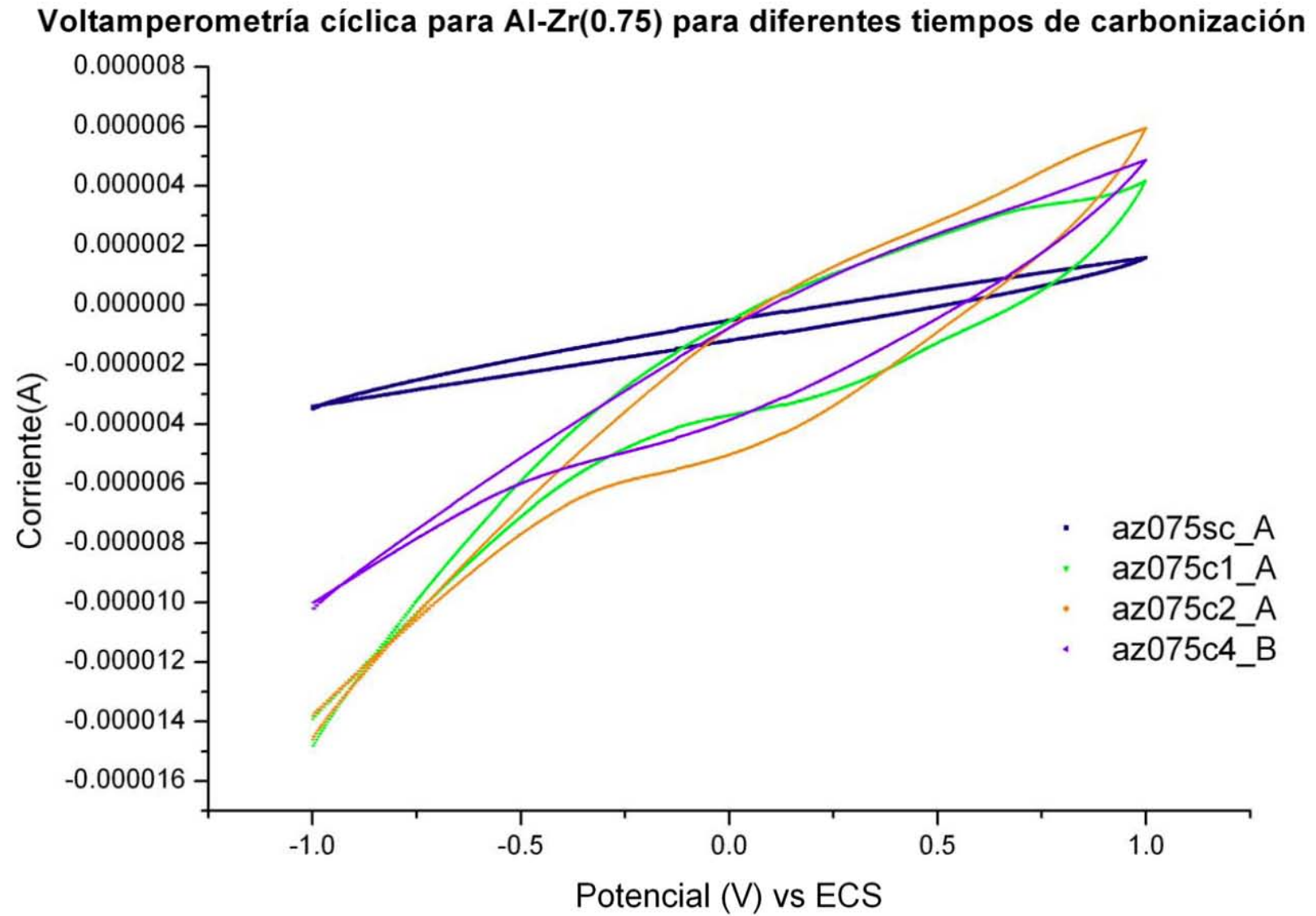


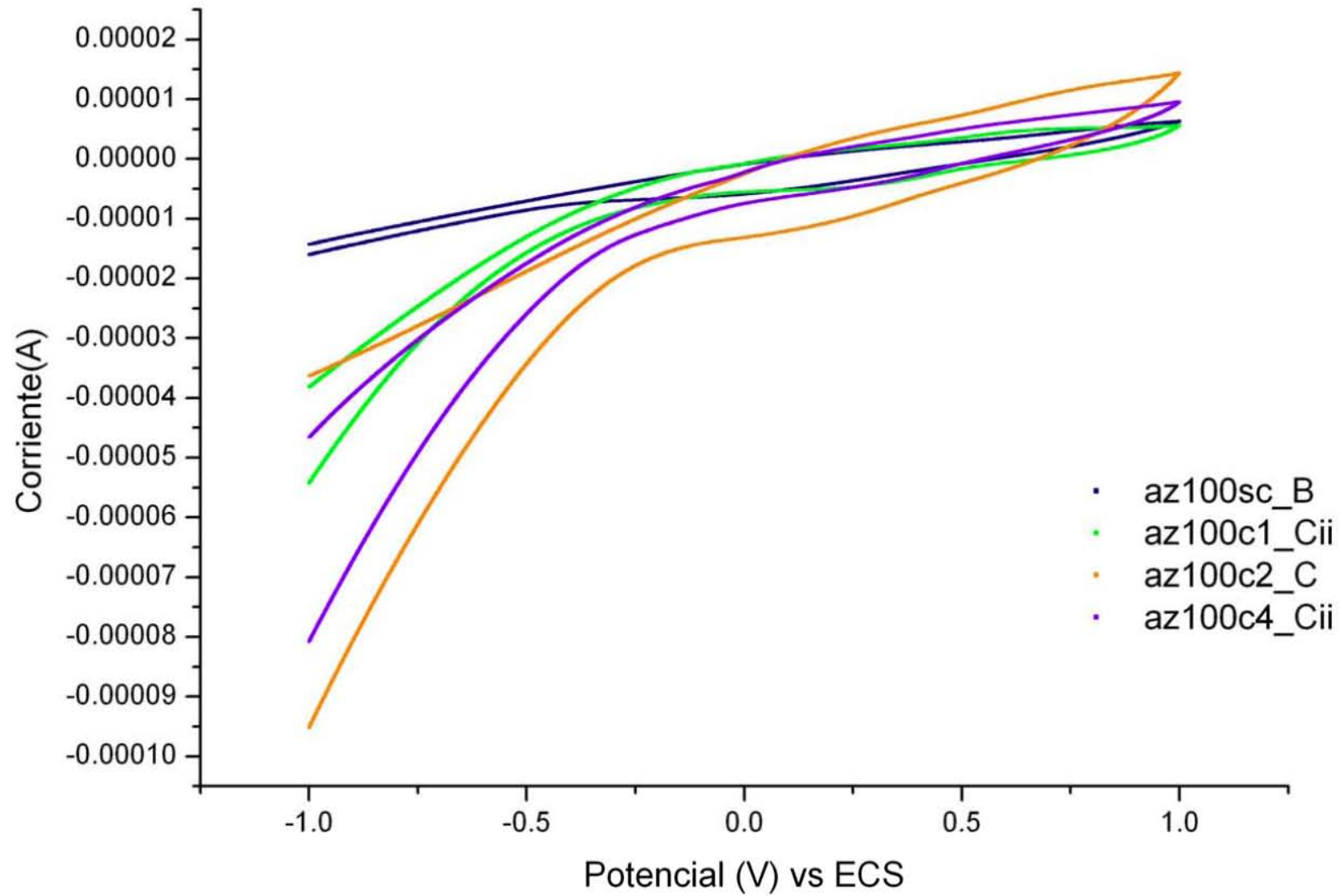
### Voltamperometría cíclica para Al-Zr(0.25) para diferentes tiempos de carbonización

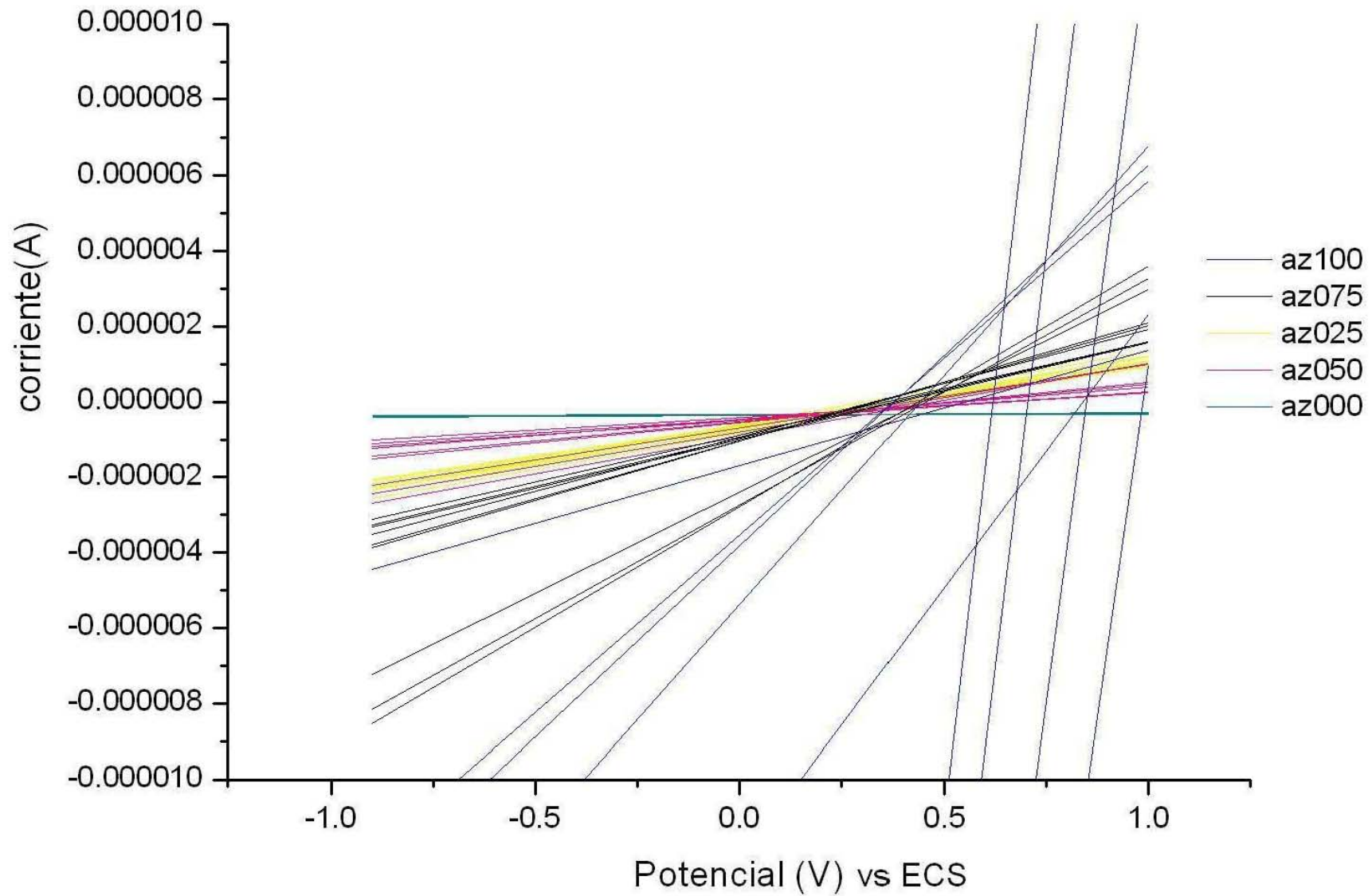




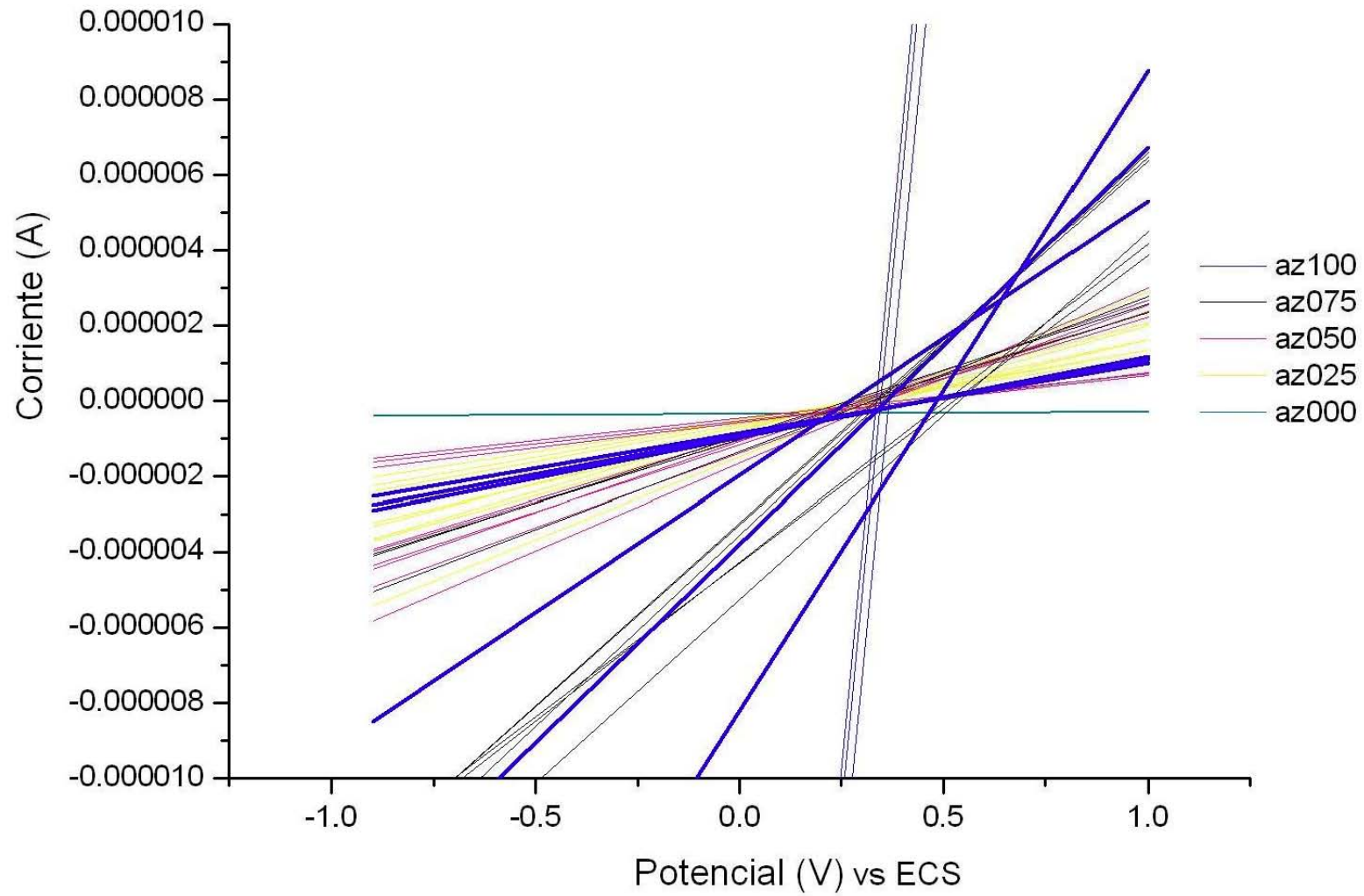




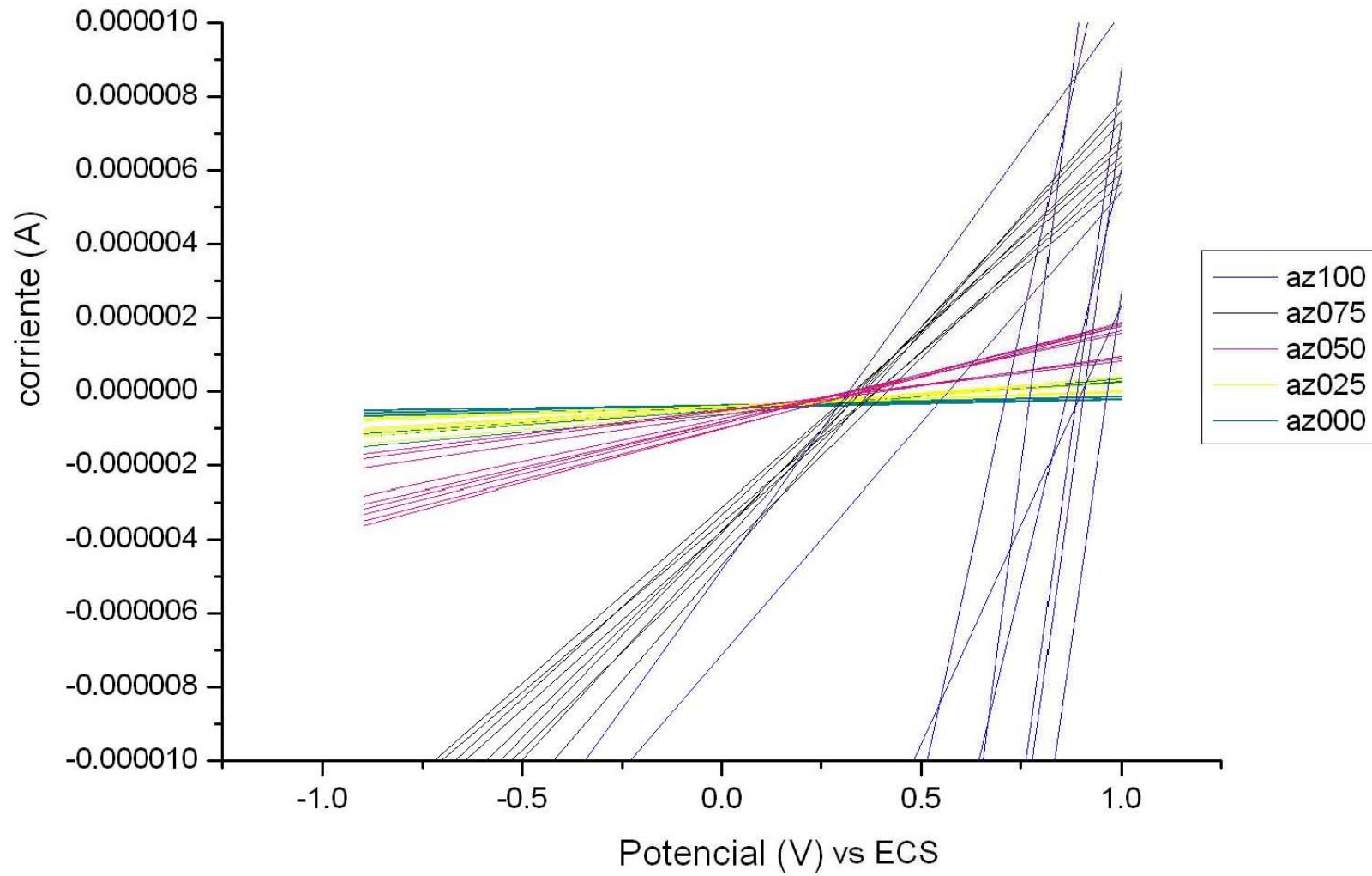
**Voltamperometría cíclica para Al-Zr(1.00) para diferentes tiempos de carbonización**

**Anexo X. Gráfico de líneas de pendientes de VC.****Pendientes de VC para materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Sin Carbonización**

### Pendientes de VC para materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 1 hora de carbonización



### Pendientes de VC para materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> con 2 horas de carbonización



### Pendientes de VC para materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> con 4 horas de carbonización

