



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DESARROLLO DE MATERIALES PARA
ELECTRODO EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE DE METANOL, APLICADOS A
SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A
ENRIQUE MAYA VISUET



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m339867



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Enrique Maya Viset

FECHA: 10 - Enero - 2005

FIRMA: 

Jurado asignado:

Presidente

Francisco Javier Garfias Vásquez

Vocal

Homero Castañeda López

Secretario

Marco Antonio Talavera Rosales

1er. Suplente

Miguel Ángel Hernández Gallegos

2do. Suplente

José Luis Alarcón Flores

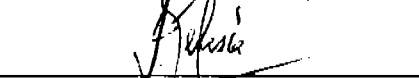
Sitio donde se desarrolló el tema

Instituto Mexicano del Petróleo

Asesor


Homero Castañeda López

Asesor técnico


Juan Genesca Llongueras

Sustentante


Enrique Maya Visuet

AGRADECIMIENTOS

El hombre superior es persistente en el camino cierto y no sólo persistente

Confucio

Los hombres sabios aprenden con los errores que otros cometen; los tontos, con los
propios
H. G.

Bohn

Quiero dar gracias a esa persona que siempre permaneció a mi lado, me motivó y además fue una gran inspiración para cumplir con mis metas a lo largo de mi vida. Muchas gracias mamá, Ma. Dolores Visuet Armas.

También quiero agradecer a mi papá, Enrique Maya Maya, por la ayuda que me proporcionó durante toda la carrera, también a mis hermanas, Alejandra y Karen, por estar siempre a mi lado.

Gracias a mis abuelitos, Rosa y Carlos, por todo su cariño y cuidado que tuvieron conmigo. Mis tíos que también fueron parte de mi formación, en especial a mis tías, Margarita, Irma y Gela y mi tío Arturo, que son las personas que me motivaban a superarme día con día.

A todos mis primos con los que he convivido durante muchos años y en especial a aquellos que me enseñaron a cambiar mi manera de ver las cosas. Gracias a todos ustedes.

A esas personas que iniciaron este largo camino conmigo, mis amigos de primer semestre y los que siguieron, José Manuel, Armando, Carlos, Alejandra, Salomón, Andrea, Miriam, Iris, muchas gracias.

A mis amigos de metalurgia, Elvin, Allan, José, Christian-Vanessa (gracias por la ayuda en el primer semestre de la maestría), Edith, los dos Lalo, Omar, Raúl, que de cierta manera influyeron en esta tesis.

Quiero agradecer al doctor Homero Castañeda López por haber confiado en mí para la realización de la tesis y gracias por la esperanza depositada en mí para los siguientes niveles.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la principal fuente de saber y desarrollo que tiene el país.

Gracias al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo que me proporcionó para la realización de la tesis.

Además quiero agradecer en estos últimos meses a esa persona que me ha motivado y me ha hecho tener un cambio importante en mi vida. Quisiera dedicarle lo siguiente:

La estación

Robert J. Hasting

Escondida en nuestro subconsciente se encuentra una visión idílica. En ella nos vemos a sí mismos realizando un largo recorrido. Estamos viajando en ferrocarril. A través de las ventanas observamos con embeleso las escenas que se van sucediendo: autos que transitan presurosos por las autopistas cercanas, niños saludando a nuestro paso, vacas pastando tranquilamente en distantes colinas. Allá vemos una columna de humo saliendo de la chimenea de una fábrica y más hileras de sembradíos de maíz y de trigo; planicies y valles, montañas y ondulantes promontorios, los rascacielos de las grandes ciudades y las torres de iglesias de pequeños poblados.

Pero la culminación de nuestros sueños y de nuestro viajes es el lugar de destino. En cierto día, a una hora determinada llegaremos por fin a la estación. Allí nos recibirán con banderas interpretando alegres marchas. Una vez que lleguemos allí, se habrán cumplido todas nuestras aspiraciones. Las piezas dispersas que conforman nuestra vida se unirán como en un mágico rompecabezas.

¡Qué orgullosos caminaremos por los pasillos, aguardando con ansiedad los minutos que nos separan de la tan anhelada estación!

Una y otra vez creímos haber llegado a nuestro destino. Pero también una y otra vez la estación se convirtió en un espejismo que desapareció ante nuestros ojos.

“Cuando lleguemos a la estación, el sueño se hará realidad”, dijimos con apasionada vehemencia.

Tal vez la primera vez que la idea llegó a nuestra mente y a nuestros labios éramos muy jóvenes, casi niños: “Cuando por fin tenga 18 años...”

Después cuando afirmamos:

“Cuando tenga el coche que tanto anhelo”.

“Cuando conquiste a esa muchacha y me case con ella”.

“Cuando mi hijo menor acabe la universidad”.

“Cuando termine de pagar la hipoteca de mi casa”.

“Cuando logre obtener ese ascenso tan importante en mi trabajo”.

“Cuando llegue a la edad de jubilarme y pueda vivir para siempre tranquilo y feliz”.

Pero más tarde o más temprano, nos percatamos que la estación no existe; de que no hay un lugar al que se llega de una vez y para siempre. La verdad de la vida estriba en disfrutar del viaje. La auténtica alegría de vivir reside en el viaje mismo. La estación es sólo una quimera. Es un sueño que gradualmente se va quedando atrás.

La clave es gozar el momento, sobre todo si lo unimos al salmo bíblico que asegura: “Este es el día que Dios te ha dado, debemos regocijarnos y estar contentos”.

“Clertamente no son las cargas ni las faenas cotidianas las que atribulan a los hombres. Son los remordimientos del ayer y el temor al mañana los ladrones que nos roban el día de hoy”.

Así que dejemos de contar los kilómetros que faltan y dejemos de vagar por los pasillos que nos conducen a la estación. En vez de eso, tratemos de conquistar más montañas, saborear más a menudo un buen helado, caminar descalzos con frecuencia, nadar en algún río, embelesamos con más ocasos y refr con mayor frecuencia. **La vida hay que vivirla conforme va transcurriendo. Ni antes ni después.** La estación soñada llegará a su debido tiempo, tal vez cuando menos lo esperemos.

Muchas gracias Valeria, por aparecer en mi vida.

Índice

1	RESUMEN	4
2	INTRODUCCIÓN	4
3	GENERALIDADES	7
3.1	¿QUÉ ES LA ELECTROQUÍMICA?	7
	LAS CELDAS Y REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.....	7
3.2	ESPECTROSCOPÍA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. TÉCNICA EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA	10
4	CELIDAS DE COMBUSTIBLE	11
5	TERMODINÁMICA ELECTROQUÍMICA PARA ELECTRODOS UTILIZADOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE	12
6	ADSORCIÓN	16
6.1	RAPIDEZ DE ADSORCIÓN	16
6.2	MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	16
6.3	EL MÉTODO DE EPELBOIN ET AL	20
7	RAPIDEZ Y MODELOS CINÉTICOS DE REACCIONES CATALÍTICAS	24
7.1	MODELOS CINÉTICOS FORMALES	25
7.2	MODELO DE LAGMUIR-HINSHELWOOD	26
8	PROPUESTA DE TRABAJO	29
8.1	OBJETIVO.....	29
8.2	HIPÓTESIS.....	29
9	EXPERIMENTACIÓN	30
9.1	DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO.....	32
10	RESULTADOS EXPERIMENTALES	33
11	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
12	MECANISMO PROPUESTO	64
12.1	MODELO MATEMÁTICO SIGUIENDO LA APROXIMACIÓN DE FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA:	64
13	MODELO PROPUESTO	70
13.1	APROXIMACIÓN TEÓRICA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	70
13.2	ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	71
14	CONCLUSIONES	89
14.1	CONCLUSIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	89
14.2	CONCLUSIONES DEL MODELO MATEMÁTICO.....	89
14.3	CONCLUSIONES DEL AJUSTE TEÓRICO.....	89
14.4	CONCLUSIONES DEL TRABAJO TOTAL	90
15	REFERENCIAS	91

1 Resumen

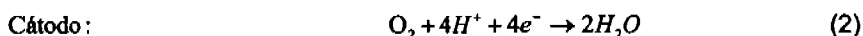
Las celdas de combustible son una fuente de energía alterna que tecnológicamente tiene una proyección más favorable, debido a que ofrecen una gran capacidad energética y una alta densidad de corriente. Por lo que, en las últimas dos décadas, las celdas de combustible han tenido un auge desde la ciencia básica hasta la parte comercial.

Los materiales que forman este sistema son un inicio para la investigación básica. La cinética electroquímica considera los sitios activos útiles para la reacción electroquímica que es el principio básico del funcionamiento de estos sistemas (celdas de combustible).

En este trabajo se caracterizarán diferentes materiales electroquímicamente, usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Se obtiene un modelo matemático que describe la interfase electrodo-solución y se proponen los mecanismos de transporte y reacción en la interfase electroquímica.

2 Introducción

Diferentes tipos de **celdas de combustible** han sido desarrolladas a través de los años. La primera celda fue, una **celda de combustible alcalina** (AFC, por sus siglas en inglés) seguida por el desarrollo de las **celdas de combustible de óxido sólido** (SOFC, por sus siglas en inglés). Una de las celdas más actuales es la de transporte de electrones a través de una membrana (PEM, por sus siglas en inglés). En general en una celda de combustible tipo PEM, el hidrógeno reacciona en el ánodo, formando protones, mientras que el oxígeno reacciona en el cátodo para formar agua, como se ilustra a continuación:

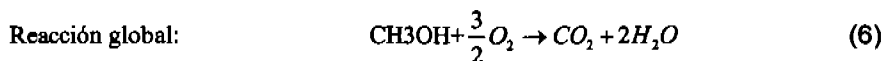
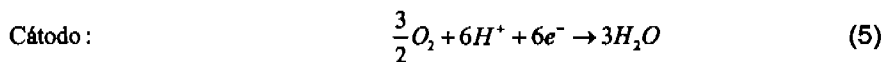
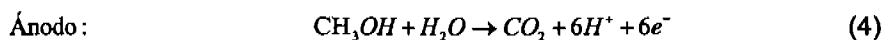


Para obtener una alta eficiencia de las reacciones que ocurren en los electrodos, es necesario una superficie que tenga sitios aprovechables para la reacción electroquímica, como una superficie catalizadora del combustible (o electrolito) presente en la celda de combustible.

Este trabajo presenta la caracterización de tres tipos de materiales debido a que presentan propiedades cinéticas favorables en sistemas electroquímicos: platino, titanio-óxido de rutenio y titanio. Con estos materiales se logrará conocer cual es el mejor catalizador o generador de electrones aprovechables para la descomposición (oxidación) del metanol.

Uno de los desarrollos más interesantes en Electroquímica de las últimas décadas es la conversión de energía química en electricidad vía las celdas de combustible. El desarrollo de nuevas fuentes de combustibles menos contaminantes, han despertado un gran interés por parte de diferentes países desarrollados y últimamente se ha generado el mismo interés en países en vías de desarrollo.

Una de las celdas de combustible consiste de un electrodo de trabajo (platino, titanio-óxido de rutenio, titanio), un electrodo de calomel saturado, un contra electrodo (acero inoxidable) y el electrolito (CH_3OH), pero es necesario la adición de un electrolito soporte (H_2SO_4) para hacer más conductor el sistema y así obtener un menor gradiente de potencial y una distribución de corriente homogénea, (los electrolitos pueden ser, **metanol 1M**, **metanol 1M – H_2SO_4 1M**, **metanol 1M – H_2SO_4 5M**, **metanol 5M – H_2SO_4 1M**, **metanol 5M – H_2SO_4 5M**, **metanol 5M**). Teniendo las reacciones principales como:



La gran cantidad de energía que contiene la reacción química entre el metanol y el oxígeno puede generar con la electroquímica, bajo condiciones ideales, tanta energía como 6 kWh por kg de metanol, lo cual equivale a tener encendidos 60 focos de 100 W durante 1 hora.⁵

En este trabajo se experimenta con cada uno de los diferentes electrodos y de los electrolitos para caracterizar el comportamiento en la interfase. El diseño experimental consiste en realizar tres experiencias de cada uno de los diferentes sistemas, para así conocer que tipo de reacción controla el sistema electroquímico y evaluar su poder catalítico o de favorecimiento a las reacciones de control de activación.

La técnica que se utiliza es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica que es una técnica que ayuda en el estudio de los mecanismos de transporte en estado estable, sin perturbar (o polarizar) el sistema de estudio a través de una señal en CA (corriente alterna) de baja amplitud. La técnica de impedancia manda una señal en CA y a diferentes frecuencias; donde a altas frecuencias, se obtiene información de la resistencia del electrolito. A frecuencias bajas, se considera la caracterización de la interfase electroquímica donde es posible identificar procesos de difusión, de activación y adsorción/desorción.

Posteriormente se considera como primera aproximación el ajuste con circuitos equivalentes, para determinar el valor de las resistencias e impedancias presentes dentro del sistema y así determinar el mejor electrodo y el mejor medio para la oxidación del metanol.

El trabajo además presenta el desarrollo de un modelo matemático, basado en la teoría de la descomposición del metanol. Se obtiene una función de transferencia, considerando como mecanismo controlante la adsorción.

Los procesos en la interfase se describen mediante un análisis de sensibilidad de las reacciones electroquímicas, para determinar cual es la que controla el proceso de descomposición de metanol. Esto permite evaluar distintos materiales utilizados como electrodos en la celda de combustible.¹

3 Generalidades

3.1 ¿Qué es la Electroquímica?

La Electroquímica es la rama de la Química responsable de la interrelación de los efectos eléctricos y químicos. De hecho, el campo de la Electroquímica se enfoca a diferentes fenómenos, como la electroforesis y la corrosión, resultado de ella se han desarrollado equipos tecnológicos como sensores electroanalíticos, pilas y celdas de combustible, y se han desarrollado tecnologías como la electrorrefinación.

Las celdas y reacciones electroquímicas

El estudio en sistemas electroquímicos, se enfoca en el proceso y los factores que afectan el transporte de carga a través de la interfase entre las fases químicas, por ejemplo, entre un conductor eléctrico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito).¹

Cualquier reacción electroquímica toma lugar en una celda. La celda electroquímica consiste al menos de:⁴

1. Dos electrodos

II. Electrolito

III. Un conductor eléctrico, o fuente de poder

El electrolito es la fuente y descenso de productos y reactivos, además de que proporciona conducción iónica. Los electrodos proporcionan conducción electrónica.

La carga es transportada a través del electrodo por el movimiento de los electrones. Los materiales típicos incluyen, los metales sólidos (Pt, Au, etc.) metales líquidos (Hg, amalgamas), carbón grafito, y semiconductores (óxido de indio-estaño, Si). En la fase electrolítica la carga es transportada por el movimiento de los iones. Los electrolitos más usados son soluciones líquidas que contienen especies iónicas, tales como, H^+ , Na^+ , Cl^- , en disolventes acuosos o no acuosos. Para ser usado en una celda electroquímica el sistema electrolito disolvente/electrolito debe tener una baja resistencia.¹

Componentes de una celda electroquímica

La interfase electroquímica⁴

Las reacciones electroquímicas siempre toman lugar en la superficie (el electrodo), el cual es un conductor eléctrico de primer orden donde se encuentra con el electrolito el cual es un conductor eléctrico de segundo orden, es decir en la interfase. Las reacciones electroquímicas involucran oxidación y reducción, los electrones deben ser transportados a través de la interfase electrodo-electrolito, por o desde la fase electrolítica.

La diferencia importante en el mecanismo de transporte de carga en cualquier sistema electroquímico debe de ser acentuado: La carga iónica es transportada en el electrolito (ambas, positiva y negativa, se mueven en dirección opuesta y ambas contribuyen con la corriente). Sólo los electrones (llevan carga negativa) en los electrodos y/o colectores de corriente.

En la región continua al electrodo y extendiéndose dentro de la solución hay una región estrecha de dimensiones moleculares, la escala es (~10-100 Å), llamada doble capa electroquímica. Esta capa, la cual consiste de iones cargados adsorbidos o atraídos hacia el electrodo, la doble capa actúa como un capacitor y es única en virtud a la condición de electroneutralidad. La electroneutralidad debe persistir en el seno del electrolito, y dentro del electrodo, esta no se mantiene dentro de esta doble capa.⁴

3.1.1 El electrodo

Una celda electroquímica consiste al menos de dos electrodos, el cátodo y el ánodo, sumergido en un electrolito. El electrodo es:

1. Fuente o colector de electrones
2. Sitio para las reacciones electroquímicas
3. Fuentes de reactivos o colector de productos

Los electrodos pueden ser divididos en diferentes tipos:

- Electrodos catalíticos (Platino negro)
- Electrodos consumibles (Cloro-álcali, aluminio)
- Electrodos dimensionalmente estables

3.1.2 El electrolito

Las características principales del electrolito:

- Fuente de reactivos o colector de productos
- Proveer conducción iónica entre el camino de los electrodos.

Dentro de las características del electrolito, una de las modificaciones importantes es la adición de sustancias químicas como un electrolito soporte.

3.1.3 Efecto del electrolito soporte

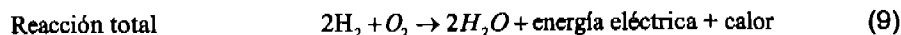
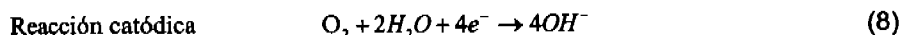
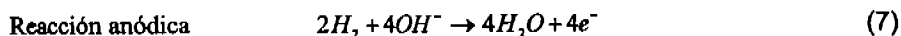
La adición del electrolito soporte es incrementar la conductividad de la solución en orden de minimizar las pérdidas óhmicas. Una adición en exceso del electrolito soporte, incrementa la conductividad, disminuyendo el gradiente de potencial como resultado de esto la pendiente en la curva de polarización aumenta.

3.2 Espectroscopía por Impedancia Electroquímica. Técnica en el dominio de la frecuencia

Las técnicas electroquímicas en estado estacionario ofrecen ventajas de seguir los fenómenos electroquímicos sin tener que acelerarlos. La técnica de Espectroscopía por Impedancia Electroquímica (EIE), es una técnica no destructiva, los tiempos de relajación son cortos. Esta técnica permite separar los fenómenos que ocurren en una celda, estudiando los mecanismos de transporte y adsorción y la cinética de reacción para los elementos de la celda electroquímica.

4 Celdas de Combustible

Las reacciones dentro de las celdas de combustible están dadas por



Es usual comparar el desarrollo electroquímico de las celdas de combustible alcalinas (AFCs, por sus siglas en Inglés) y las celdas de combustible de membrana de Intercambio de protones, en términos de la relación entre el potencial de celda, E , y la densidad de corriente, i . Donde las limitaciones del transporte de masa son despreciadas, E y i son aproximadamente relacionadas:

$$E = E_o - \beta \log i - Ri \quad (10)$$

con

$$E_o = E_r + \beta \log i_o, \quad (11)$$

donde, E_r es el potencial termodinámico reversible, β e i_o son el avance de la reacción y la densidad de corriente de intercambio para la reacción de oxígeno, donde β representa la pendiente de la curva de Tafel, y R representa la resistencia de la celda (Resistencia del electrolito, resistencia de la doble capa y resistencia a la transferencia de carga).

A bajas densidades de corriente, el primer término de la derecha de la ecuación 11 es dominante y corresponde al típico paso de caída de potencial con un incremento de corriente. A altas densidades de corriente, $\beta \ll R$, entonces el segundo término es el dominante, resultando en una caída cuasi-constante del potencial de la celda, hasta que las limitaciones del transporte de masa comienzan a ser importantes (no reflejadas en la ecuación). Por consiguiente, un desarrollo

óptimo es obtenido para pendientes de Tafel (β) bajas y bajas resistencias de celda (R) ($\delta E / \delta i$), y a altas densidades de corriente de intercambio (i_0) (E_0 en las ecuaciones 10 y 11).

5 Termodinámica Electroquímica para electrodos utilizados en Celdas de Combustible

Los diagramas de estabilidad termodinámica son aquellos que presentan regiones de predominancia y factibilidad de las especies que pueden existir en una celda electroquímica. Estos son una herramienta fundamental para entender y predecir las reacciones electroquímicas en condiciones de equilibrio en sistemas acuosos. Los diagramas de estabilidad más conocidos son los diagramas E-pH desarrollados por Pourbaix. Estos diagramas permiten predecir el rango de estabilidad de las especies en soluciones acuosas, en compuestos sólidos; y en productos de reacciones de oxidación bajo condiciones de E (o potencial redox) y pH.¹⁴

Los siguientes diagramas se hicieron para conocer la estabilidad termodinámica de los tres electrodos que se están estudiando (Pt, Oxido de rutenio y Ti) con metanol.

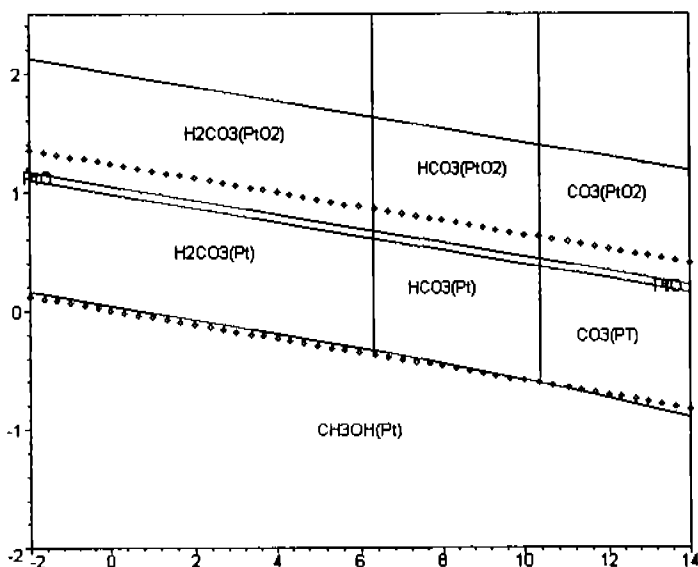


Ilustración 1 Diagrama de estabilidad E-pH (Pt-CH₃OH) con las zonas de estabilidad propuestas para la reacción de interés para la celda de metanol

La ilustración 1 presenta el diagrama E-pH de metanol y platino. Este diagrama ilustra las estabildades relativas de los diferentes productos de la solubilidad de metanol donde es posible reducir H₂CO₃(ac), HCO₃⁻ y CO₃⁻ a metanol. Sin embargo, estas reacciones de reducción no se producen a temperatura y presión normal, sólo ocurren si la cinética es favorable.

La zona de Interés para la celda de combustible es en la que el platino tiene una gran estabilidad termodinámica con el metanol y agua, en todo el rango de pH y un rango de potencial aproximadamente de 3V (1 a -2V). Estas características particulares del metanol es lo que lo hacen que sea uno de los mejores capacitores que existen. Este es muy estable en soluciones acuosas, en este caso la solución que se predice termodinamicamente es metanol y agua.

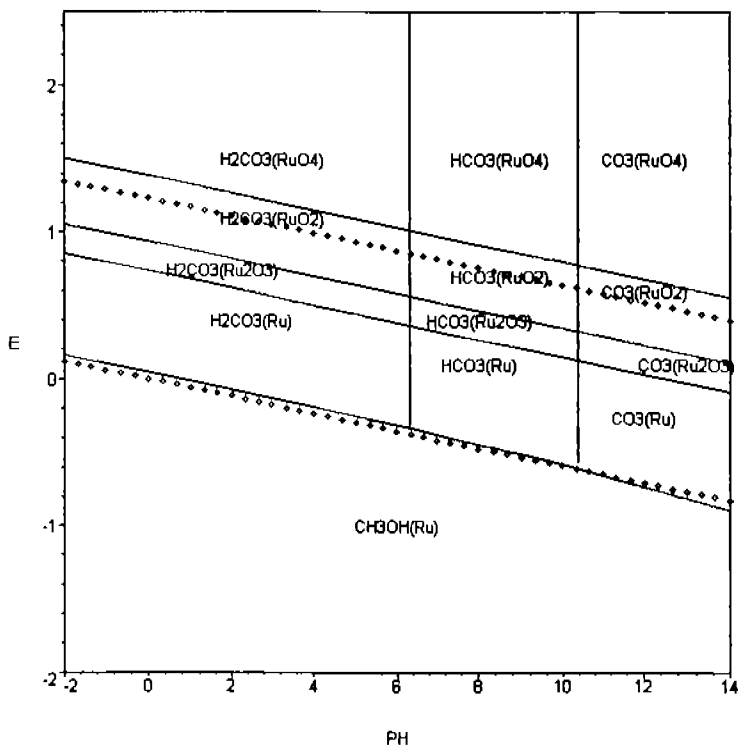


Ilustración 2 Diagrama de estabilidad E-pH (Ru-CH₃OH) con las zonas de estabilidad propuestas para la reacción de interés para la celda de metanol

La Ilustración 2 presenta el diagrama E-pH de metanol y rutenio. Como en el caso anterior, se ilustran las estabildades relativas de los diferentes productos de la solubilidad de metanol.

El rutenio también presenta propiedades muy similares a las del platino, pero en este trabajo se utiliza un electrodo de Ru₂O₃, este óxido es muy estable para la solución acuosa de metanol y agua a lo largo de todo el rango de pH y un rango de potencial de 0.8 a 1 V. Hay que hacer notar que existen otros óxidos, pero solo nos interesa el Ru₂O₃.

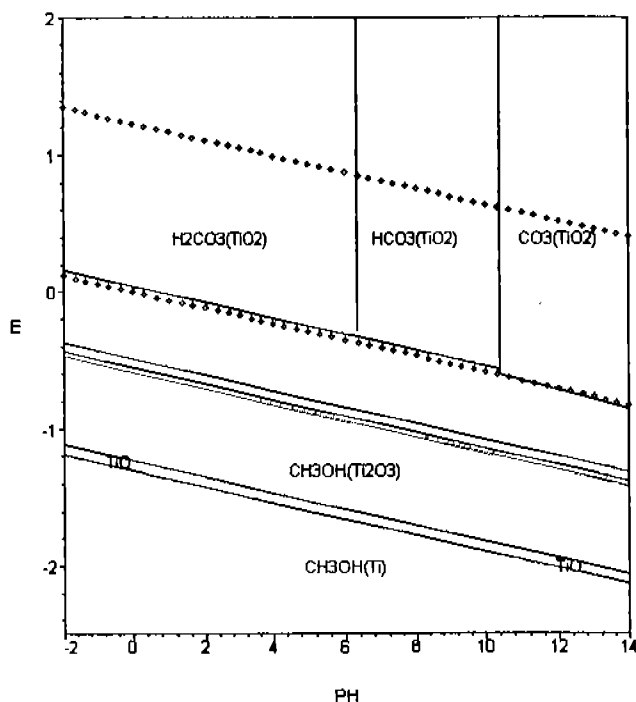


Ilustración 3 Diagrama de estabilidad E-pH (Ti-CH₃OH) con las zonas de estabilidad propuestas para la reacción de interés para la celda de metanol

La ilustración 3 presenta el diagrama E-pH de metanol y titanio. Este diagrama ilustra las estabildades relativas de los diferentes productos de la solubilidad de metanol, como en los dos casos anteriores, donde es posible reducir $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$, HCO_3^- y CO_3^- a metanol. Sin embargo, estas reacciones de reducción no se producen a temperatura y presión normal. Sólo ocurren si la cinética es favorable.

El titanio, por su Termodinámica tiene un rango de potencial menor para su estabildad con metanol en el intervalo pH, de -0.8 a -2.5 V. Este es el rango de interés para la celda de combustible. En este diagrama se observa que los óxidos de titanio presentan mayor estabildad termodinámica que los óxidos de platino y rutenio. El óxido que es estable para la solución acuosa entre metanol y agua es el TiO_2 . El material que importa para la celda de combustible es el titanio metálico.

6 Adsorción

Dos tipos de fenómenos de adsorción en principio han sido reconocidos por muchos años: adsorción física y adsorción química. La adsorción física es causada por fuerzas de atracción secundarias (fuerzas de van der Waals) tales como Interacción dipolo-dipolo y dipolo Inducido que es similar en características a la condensación de las moléculas encima de un líquido de la misma composición. La adsorción química involucra unión química, es similar en carácter a una reacción química, esta implica Intercambio de electrones entre la especie adsorbida y el medio adsorbente.¹⁰

6.1 Rapidez de adsorción

La adsorción física, como la condensación, no requiere de energía de activación y por lo tanto puede ocurrir tan rápido como las moléculas chocan con una superficie. Muchos tipos de adsorción química requieren de una energía de activación y después proceden a una rapidez apreciable solo por debajo de ciertas temperaturas mínimas. Algunas superficies son muy activas, sin embargo, la adsorción química ocurre incluso a muy bajas temperaturas. Esto indica que la superficie se comporta como un catalizador, lo cual favorece a que la reacción ocurra.

6.2 Modelos de Isotermas de adsorción

La siguiente deducción puede ser aplicada a adsorción química o física, teniendo presente que se alcanza el equilibrio y que el proceso de adsorción es reversible en el sentido que ningún cambio ocurre en la especie adsorbida durante la adsorción o la desorción.

6.2.1 Isoterma de Lagmuir

La isoterma de adsorción de Lagmuir es de gran utilidad general en aplicación de catálisis debido a su simplicidad y porque esta sirve como un punto de salida para formular muchas expresiones cinéticas de reacciones catalíticas. Una versión simplificada de la aproximación cinética, la cual fue originalmente usada por Lagmuir, es la siguiente. Las simplificaciones son:

1. Las especies adsorbidas son llevadas hasta puntos definidos de la superficie. Esto implica que la adsorción máxima posible corresponde a una monocapa. Cada sitio puede ser ocupado por sólo una especie adsorbida.
2. La energía diferencial de adsorción es independiente de la superficie de cobertura. (Esto implica que la superficie es completamente uniforme por lo que esta tiene la misma probabilidad de adsorción en todos los sitios. Una implicación adicional es que las moléculas adsorbidas son localizadas). Las fuerzas de atracción o repulsión entre especies de moléculas adyacentes o adsorbidas, son despreciables, así la energía de una especie adsorbida o la probabilidad de adsorción en un espacio vacío es independiente de que un sitio adyacente este o no ocupado.

Derivación matemática:

Considerar un vapor puro simple **A** a una presión P_A que se adsorbe sin disociación sobre una superficie. θ_A es la fracción de sitios ocupados en los cuales la adsorción es posible. La velocidad de adsorción dn_A/dt es proporcional a la velocidad de colisiones en sitios vacantes:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads} = k(1-\theta_A)P_A \quad (12)$$

La velocidad de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas,

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des} = k'\theta_A \quad (13)$$

donde k es la constante de reacción, para la reacción de adsorción, y k' la constante de reacción para la reacción de desorción, por ejemplo $A^- + e^- \xrightleftharpoons[k']{k} A_{ads}^o$

En equilibrio, la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción, entonces tenemos:

$$k(1-\theta_A)P_A = k'\theta_A \quad (14)$$

$$\theta_A = \frac{kP_A}{k' + kP_A} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (15)$$

donde la constante de equilibrio de adsorción es $K_A = k/k'$. K_A puede ser expresada en la forma $K = A e^{\lambda/RT}$ donde $\lambda = (-\Delta H)$ es el calor de adsorción. Con un valor grande de K se tiene una unión fuerte. Entre mas grande sea el valor de K , más grande será la fracción de sitios cubierta a una temperatura fija y para un valor fijo de P_A . A valores bajos de P_A , la fracción de los sitios cubierta es directamente proporcional a P_A , pero a valores altos de P_A , la fracción se aproxima asintóticamente a la unidad y comienza a ser independiente de la presión.

Una aproximación similar puede ser aplicada para derivar las isotermas de dos o más gases cumpliendo por la adsorción en los mismos tipos de sitios, por la adsorción en diferentes tipos de sitios o por la disociación de gases de adsorción, etc.

La isoterma de Lagmuir además puede ser derivada por una aproximación termodinámica o estadística, la cual evita la necesidad de asumir que las velocidades de reacción directa y reversible de adsorción siguen un mecanismo particular postulado. Una conclusión de la derivación estadística es que la suposición de la no interacción entre las especies adsorbidas, implica que estas son inmóviles. Esto es en el sentido de que ahí no hay movimiento traslacional de

las especies adsorbidas en el plano de la superficie. La derivación termodinámica supone que la adsorción es no localizada y llega a la misma forma de ecuación, pero la constante K tiene una diferente interpretación teórica. También la aproximación de Lagmuir ha sido aplicada en una superficie heterogénea. Esto involucra asumir algunas distribuciones de energías de sitios y sumarlas a las isothermas finales de Lagmuir.

Pocas isothermas de adsorción química corresponden a la ecuación de Lagmuir sobre todo el rango de superficie cubierta. Una gran objeción de usar el modelo de Lagmuir es que el calor de adsorción de hecho generalmente disminuye con el aumento de la superficie cubierta, que es contrario a la suposición hecha. Esto es causado por uno o más de lo siguiente:

1. Fuerzas repulsivas entre moléculas adyacentes adsorbidas
2. El carácter heterogéneo de todo con la más meticulosa superficie preparada
3. El hecho de que más de un tipo de unión puede ocurrir entre las moléculas adsorbidas en la superficie

Los primeros dos efectos causarán un rango de energías de adsorción, y esto es, de hecho, comúnmente encontrado. La adsorción inicial ocurre comúnmente en los sitios de mayor energía y acompañados con grandes calores de adsorción diferencial, pero esto decrece cuando los sitios menos activos comienzan a ser cubiertos. En la aplicación de la Isoterma de Lagmuir a la correlación de datos cinéticos, sin embargo, despreciar la variable del calor de adsorción puede no ser tan serio. Las moléculas que se adsorben en los sitios más activos, pueden estar tan fijas, que estas no participan en la reacción, mientras la energía de interacción en los sitios débiles puede ser muy baja para que pueda provocar la reacción. Sólo en aquellos sitios de una interacción media podrían entonces participar en una reacción catalítica.

6.3 El método de Epelboin et al ²⁻¹¹

La especie B llega a la superficie por difusión, se adsorbe y reacciona en la superficie del electrodo dando la especie P en una reacción de dos pasos de acuerdo con el esquema:



El modelo está basado en las siguientes suposiciones:

- i) solo los procesos de adsorción y transferencia de carga que ocurren en una interfase bidimensional
- ii) La adsorción de X en la reacción intermedia de X obedece a la isoterma de Langmuir y es caracterizada por un factor de cobertura θ
- iii) Las reacciones son gobernadas por la cinética heterogénea
- iv) La velocidad de reacción depende del potencial en forma exponencial (ecuación tipo Tafel):

$$k_i = k_i^0 \exp b_i E \quad (17)$$

- v) el número máximo de sitios por unidad de superficie que pueden ser ocupados por la especie adsorbida X es caracterizado por un coeficiente β .

El balance de masa para la reacción propuesta (12), se basa en la ecuación general de balance, $E + G = S + A$, donde los términos de esta ecuación, significan, E = entrada, G = generación, S = salida y A = acumulación.

El término de entrada se relaciona con la cantidad de la especie B que reacciona en la interfase, el término de generación con la constante de reacción electroquímica (k), la salida con los productos de reacción y la acumulación con la cantidad de especies adsorbidas.

Los balances de masa y carga en el sitio de reacción permiten escribir:

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 C_B (1 - \theta) - k_2 \theta \quad (18)$$

$$I_F = FA[k_1 C_B (1 - \theta) + k_2 \theta] \quad (19)$$

Donde k_2 es la constante de reacción reversible de la ecuación 16, A es el área del electrodo de trabajo, F es la constante de Faraday, C_B es la concentración de la especie i, θ es el factor de cobertura y la I_F es la corriente faradalca.

La solución de estas ecuaciones para $\frac{d\theta}{dt} = 0$ da, después de eliminar a θ , la ecuación de la curva corriente – potencial del estado estacionario:

$$I_F = \frac{2FAk_1 k_2 C_B}{k_1 C_B + k_2} \quad (20)$$

Si una perturbación de onda sinusoidal ΔE es superpuesta en el voltaje de polarización, las respuestas de onda sinusoidales $\Delta\theta$, ΔC_B , ΔI_F puede ser obtenida por la linealización de las ecuaciones (18) y (19),

$$j\omega\beta\Delta\theta = [b_1 k_1 (1 - \theta) C_B - b_2 k_2] \Delta E - (k_1 C_B + k_2) \Delta\theta + k_1 (1 - \theta) \Delta C_B \quad (21)$$

$$\Delta I_F = FA\{[b_1 k_1 (1 - \theta) C_B + b_2 k_2] \Delta E + (-k_1 C_B + k_2) \Delta\theta + k_1 (1 - \theta) \Delta C_B\} \quad (22)$$

donde, el análisis matemático que caracteriza a la superficie puede ser descrito de la siguiente manera: La respuesta de la corriente total para un mecanismo que involucra a un número n de intermediarios (factores de cobertura $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$), por ejemplo,

$$i = f(E, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$$

La perturbación sinusoidal de potencial es expandida como una suma de términos. Entonces tenemos que:

$$\delta t = (\partial t / \partial E)_{\theta_1, \dots, \theta_n} + \sum_{i=1}^n (\partial t / \partial \theta_i)_{\theta_j, \dots} \delta \theta_i$$

$$\delta E = \Delta E e^{j\omega t}$$

$$\delta \theta_i = \Delta \theta_i e^{j\omega t}$$

donde

$$j = \sqrt{-1}$$

ω = frecuencia, Hz

Dado que la especie B difunde a través de la superficie, se tiene

$$\frac{\Delta C_B}{\Delta I_F} = \frac{N(\omega)}{FA} \quad (23)$$

donde $N(\omega)$ es definido por las siguientes ecuaciones (es la constante de integración de la siguiente ecuación, $j\omega \Delta C_i(z) = D_i \frac{\partial^2 \Delta C_i(z)}{\partial z^2}$), de acuerdo con la hipótesis hecha en el espesor de la capa de difusión,

$$\Delta C_i(z) = N \exp(-z\sqrt{j\omega/D_i}) \quad y$$

$$\Delta I_F(t) = -N_o n F A D_o \sqrt{j\omega/D_o} \exp(j\omega t) = -N_R n F A D_R \sqrt{j\omega/D_R} \exp(j\omega t)$$

$$\frac{\Delta C_o(0)}{\Delta I_F} = -\frac{1}{nFA\sqrt{j\omega D_o}} \quad (24)$$

$$\frac{\Delta C_o(0)}{\Delta I_F} = -\frac{1}{nFAD_o} \frac{th\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_o}}}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_o}}} = -\frac{1}{nFA} N_o(\omega) \quad (25)$$

también;

$$(j\omega\beta + k_1 C_B + k_2) \Delta \theta = \frac{[b_1 k_1 (1-\theta) C_B - b_2 k_2 \theta] \Delta E + k_1 (1-\theta) N(\omega) \Delta I_F}{FA} \quad (26)$$

$$[1 - k_1(1 - \theta)N(\omega)]\Delta I_p = \frac{1}{R_{ct}}\Delta E + FA(-k_1C_B + k_2)\Delta\theta \quad (27)$$

En este caso la resistencia a la transferencia de carga es:

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_{\theta, C_B} = \frac{k_1C_B + k_2}{FAk_1k_2C_B(b_1 + b_2)} \quad (28)$$

después de eliminar $\Delta\theta$ en las ecuaciones 26 y 27 y remplazar a θ por sus valor de estado estacionario, la expresión final para la Impedancia, $Z(\omega)$, puede ser obtenida:

$$Z(\omega) = \frac{1}{F} \frac{k_1C_B + k_2 - k_1k_2N(\omega) \left[1 + \frac{-k_1C_B + k_2}{j\omega\beta + k_1C_B + k_2} \right]}{k_1k_2C_B \left[b_1 + b_2 + \frac{(b_1 - b_2)(-k_1C_B + k_2)}{j\omega\beta + k_1C_B + k_2} \right]} \quad (29)$$

Ahora tenemos que $R_{ct} = Z(\omega \rightarrow \infty)$ y si la $\omega=0$, el límite resulta para

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI}\right)_{\text{estado-estable}} \quad (30)$$

donde R_p , es la resistencia a la polarización.

Como caso particular de una reacción controlada por el proceso de difusión este puede ser supuesto como infinitamente rápido ($D_1 \rightarrow \infty$ por lo visto $N(\omega)=0$) y por lo tanto la nueva expresión de la Impedancia es:

$$Z(\omega) = \frac{1}{F} \frac{k_1C_B + k_2}{k_1k_2C_B \left[b_1 + b_2 + \frac{(b_1 - b_2)(-k_1C_B + k_2)}{j\omega\beta + k_1C_B + k_2} \right]} \quad (31)$$

7 Rapidez y modelos cinéticos de reacciones catalíticas

La cinética de una reacción electroquímica establece la rapidez de reacción en la interfase y el transporte de especies que tienen lugar en la celda electroquímica. En la celda de combustible se consideran el transporte de masa desde el seno de la solución hacia la interfase, la adsorción de la especie en la superficie y el transporte de carga a través de la interfase.

Debido a la respuesta de la diferente rapidez de estos pasos, en caminos diferentes de las variables experimentales tales como, presión, temperatura, velocidad del fluido (seno de la solución), y la estructura química y física del catalizador, es conveniente clasificarlas como sigue:

- 1) Transferencia de masa de reactivos y productos por contra difusión entre la velocidad del fluido (seno de la solución) y la superficie de la partícula catalítica
- 2) Transferencia de masa de reactivos y productos por contra difusión a través de los poros de la estructura del catalizador
- 3) Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador y la desorción de los productos
- 4) Reacción química que envuelve a una o más especies adsorbidas (químicamente).

Uno o más de estos pasos pueden controlar en el sentido que este consume la mayor parte del potencial químico disponible para que ocurra el proceso catalítico.

El verdadero mecanismo controlante no se conoce a todo detalle solo por la simple reacción catalítica. Lo más cercano es un modelo que es un intento para tener en cuenta la naturaleza compleja de una reacción heterogénea.

Si una reacción industrial procede por un mecanismo complejo y poco conocido, el ingeniero de proceso puede encontrarlo aceptable para usarlo con una correlación empírica. Convenientemente, esta es la expresión de Arrhenius con funciones de potencial de concentración de reactivos, los exponentes pueden ser constantes arbitrarias ajustables.

De cualquier forma, el principio básico debe ser basado en una máxima enunciada por el filósofo inglés, William de Occam, en el siglo catorce: "Entities ought not to be multiplied except out of necessity." Es sugerido que la formulación matemática no debe ser más complicada que aquellas que son necesarias para explicar los hechos y deben ser consistentes con una teoría bien establecida.¹⁰

A continuación se presenta un modelo de la cinética química, Este describe el tipo de mecanismo que sigue la descomposición del metanol en una celda de combustible.

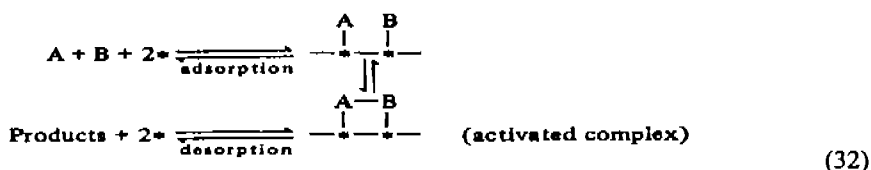
7.1 Modelos cinéticos formales

Es observado frecuentemente el intento de expresar a la rapidez como una simple función de poder, por ejemplo, $-r = k_0 e^{-E/RT} C_A^a C_B^b$, donde a y b pueden no ser enteros y sus valores, como el de E , cambian con la temperatura. En parte, esto es porque se ha asumido que la fuerza motriz para la reacción es una función de la concentración de las especies que reaccionan en la fase fluida. Una fuerza motriz más lógica es la concentración de las especies adsorbidas en el catalizador. Sin embargo en la mayoría de los casos ni la naturaleza exacta de estas especies ni las concentraciones son conocidas. A pesar de esta ignorancia, es claro que un modelo es un tanto más cercano a la realidad si este es posible en una base racional para formular las velocidades en términos de la concentración de las especies que se creen que existen en la superficie. Relacionando estas concentraciones de superficie a aquellas que existen en la fase fluido (seno de la solución), permite formular la velocidad en términos de concentraciones medibles.

Estas correlaciones son desarrolladas del conocimiento del fenómeno de adsorción.¹⁰ (ver capítulo 6)

7.2 Modelo de Lagmuir-Hinshelwood

Se asume que la reacción ocurre entre las especies adsorbidas en el catalizador. Si la reacción toma lugar entre la especie adsorbida A y la especie adsorbida B y estas especies están inmóviles, estas deben estar adsorbidas en sitios vecinos para que la reacción se lleve a cabo. El mecanismo puede visualizarse como sigue:



La probabilidad de que las reacciones se lleven a cabo aquí es proporcional al producto $\theta_A \theta_B$. Donde θ_A es el factor de cobertura de la especie A y θ_B es el factor de cobertura de la especie B (Ver capítulo 6, método de Epelboin)

Con lo antes postulado y procedimientos análogos, las expresiones de velocidad pueden ser encontradas para cualquier tipo de mecanismo postulado. La forma y complejidad de la expresión depende de las suposiciones hechas concernientes al mecanismo de interés.

El modelo desarrollado en esta tesis es similar al siguiente postulado:

Descomposición → productos adsorbidos

La reacción descrita en la ecuación 33, indica que la especie A se descompone en las especies B y C, esta ejemplifica la reacción de descomposición del metanol, que es descrita más adelante (ver mecanismo propuesto)



Suposiciones:

- 1) A, B, C todas pueden estar totalmente adsorbidas
- 2) La rapidez de reacción es proporcional a la cantidad de moléculas de A adsorbidas
- 3) No ocurre disociación de las moléculas de A durante la adsorción
- 4) La reacción reversible es nula.

Usando la isoterma de adsorción de Lagmuir (ver capítulo 6), la fracción de superficie cubierta por A, B y C puede ser obtenida como sigue:

$$k_A[1 - \sum \theta]P_A = k'_A\theta_A \quad (34)$$

donde la $\sum \theta$ es la fracción de sitios disponibles cubiertos de A, B, C.

$$\theta_A = K_A P_A [1 - (\theta_A + \theta_B + \theta_C)] = K_A P_A (1 - \sum \theta) \quad (35)$$

$$\theta_B = K_B P_B (1 - \sum \theta) \quad (36)$$

$$\theta_C = K_C P_C (1 - \sum \theta) \quad (37)$$

donde (ver capítulo 6)

θ_i es el factor de cobertura de la especie i

K_i es la constante de adsorción de la especie i

P_i es una presión de la especie i que se adsorbe sin disociación sobre una superficie.

Sumando las ecuaciones (35), (36) y (37),

$$\sum \theta = (1 - \sum \theta) [K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C] \quad (38)$$

Restando 1 a ambos lados de la ecuación y arreglando,

$$(1 - \sum \theta) = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C} \quad (39)$$

Desde que dos moléculas son formadas por cada una que reacciona, entonces se postula que ambos productos son adsorbidos. Es necesario para un espacio vacío, estar adyacente a la molécula que reacciona para acomodar a una molécula de los productos.

Por lo tanto

$$-r = k\theta_A(1 - \sum \theta) \quad (40)$$

Combinando las ecuaciones (35), (39) y (40) da

$$-r = \frac{kK_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (41)$$

Si un material inerte X está presente y está considerablemente adsorbido, entonces el término $K_X P_X$ debe ser adicionado en el denominador, y la ecuación (41) se convertiría

$$-r = \frac{kK_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_X P_X)^2} \quad (42)$$

donde la ecuación (42) es la rapidez de reacción.

8 Propuesta de trabajo

8.1 Objetivo

El objetivo de este trabajo es caracterizar electroquímicamente y determinar el poder catalítico de los diferentes electrodos, que comercialmente son viables para encontrar el que mejor responde en la oxidación de metanol para ser aplicado en una celda de combustible.

8.2 Hipótesis

Los materiales con mayor número de sitios activos, serán los que proporcionen una mayor eficiencia en el proceso de la oxidación del metanol, el platino puede ser considerado el mejor catalizador por ser el material que es termodinámicamente estable en solución con el metanol y tiene una gran superficie de electrodo y su estabilidad se tiene en un intervalo de potencial muy grande, esto lo podemos apreciar en el diagrama de estabilidad termodinámica (ver ilustración 1). El segundo material para ser utilizado sería el óxido de rutenio (Ru_2O_3), la característica principal de este óxido es ser un material poroso, lo que incrementa el número de sitios activos. Este óxido es el más estable dentro del intervalo de estabilidad del agua, (ver ilustración 2). Por último el titanio es un material que tiene un potencial termodinámico muy negativo para ser estable con el metanol (ver ilustración 3), esta característica del titanio indica que este material no tiene sitios activos para la oxidación del metanol. Por lo tanto, el orden de selección de materiales sería, primero platino, segundo el óxido de rutenio y tercero el titanio, para ser utilizados en la celda de combustible. Esta selección sólo se fundamenta en la termodinámica de los tres sistemas.

9 Experimentación¹²

Para la parte experimental se utilizó un sistema como lo muestra la figura 1. El motivo de utilizar un soporte en forma de pipa para el electrodo de trabajo es para cuantificar si existe evolución de algún gas y en especial de hidrógeno. La cantidad de gas que se pueda generar será medida por desplazamiento del líquido que contiene a la bureta (metanol). El contra-electrodo es de acero inoxidable, este debe ser inerte al medio de trabajo, para evitar que exista alguna interferencia en la señal. Cabe recordar que el contra-electrodo debe ser mayor que el electrodo de trabajo, la relación mínima debe ser de 10:1. El motivo de esta relación es permitir que la señal se distribuya homogéneamente en todo el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia, es un electrodo de calomel saturado. El electrolito utilizado es metanol, este combustible tiene una capacidad energética mayor al hidrógeno (en la disociación del metanol este aporta una mayor cantidad de protones, lo que permite una mayor cantidad de protones para reaccionar), además de que su almacenamiento y su manejo es mucho más fácil que el hidrógeno. El electrolito soporte es H_2SO_4 , debido a que este proporciona una buena disociación en el medio de trabajo.³

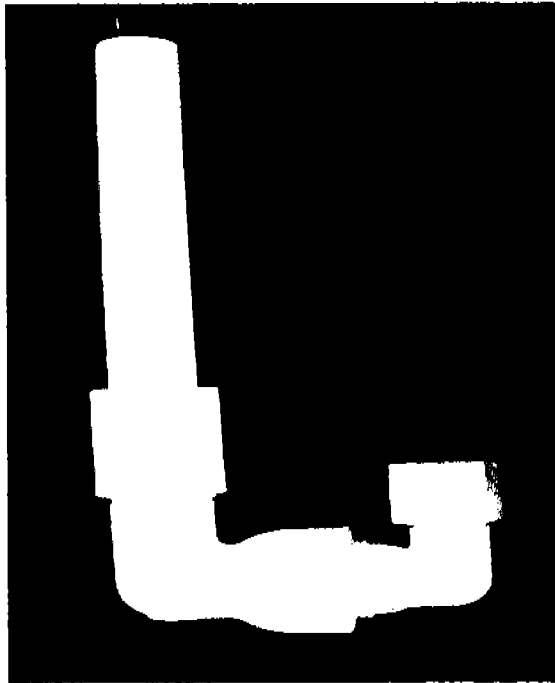
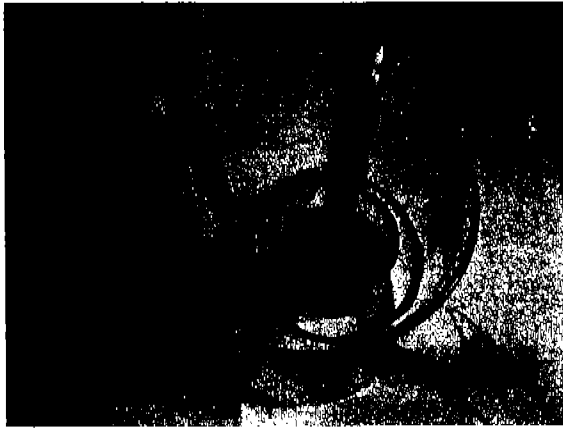


Figura 1. Celda experimental

9.1 Diseño experimental estadístico

Ahora se hace uso del diseño de experimentos por medio de un análisis estadístico, para así tener una idea de cómo deben de ser estructurados los experimentos.

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores. En general, los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos. Los tipos más simples de diseños factoriales incluyen únicamente dos factores o conjuntos de tratamientos. Hay "a" niveles del factor A y "b" niveles del factor B, los cuales se disponen en un diseño factorial. Es decir, cada réplica del experimento contiene todas las "ab" combinaciones de los tratamientos. En general, hay *n* réplicas. En general, el diseño experimental factorial de dos factores aparecerá como en la tabla 1.

Tabla 1. Arreglo general de un diseño factorial de dos factores

		Factor B			
		1	2	...	b
Factor A	1	$Y_{111}, Y_{112}, \dots, Y_{11n}$	$Y_{121}, Y_{122}, \dots, Y_{12n}$		$Y_{1b1}, Y_{1b2}, \dots, Y_{1bn}$
	2	$Y_{211}, Y_{212}, \dots, Y_{21n}$	$Y_{221}, Y_{222}, \dots, Y_{22n}$		$Y_{2b1}, Y_{2b2}, \dots, Y_{2bn}$
	⋮				
	a	$Y_{a11}, Y_{a12}, \dots, Y_{a1n}$	$Y_{a21}, Y_{a22}, \dots, Y_{a2n}$		$Y_{ab1}, Y_{ab2}, \dots, Y_{abn}$

En este trabajo el factor A se considera como el tipo de electrodo a ser utilizado y el factor B es el tipo de electrolito (los diferentes tipos de concentraciones, entre metanol y ácido sulfúrico).

Ahora se presenta el arreglo de los tres diferentes electrodos (Pt, Pt-óxido de rutenio, Ti) y los diferentes tipos de electrolito (metanol 1M, metanol 1M – H₂SO₄ 1 M, metanol 1M – H₂SO₄ 5 M, metanol 5 M – H₂SO₄ 1 M, metanol 5M – H₂SO₄ 5 M, metanol 5 M), en la tabla 2.

Por lo tanto la matriz experimental se muestra a continuación: ¹³

Tabla 2 Arreglo general de un diseño factorial de dos factores, para el sistema (Pt,Pt-oxRu,Ti-CH₃OH)

Tipo de electrodo	Concentración					
	1M CH ₃ OH	1M CH ₃ OH / 1M H ₂ SO ₄	1M CH ₃ OH / 5M H ₂ SO ₄	5M CH ₃ OH / 1M H ₂ SO ₄	5M CH ₃ OH / 5M H ₂ SO ₄	5M CH ₃ OH
Pt						
Pt-oxRu						
Ti						

10 Resultados experimentales

En base al diseño de experimentos estadísticos, se comenzará con los siguientes resultados para el óxido de rutenio (Ru₂O₃), que se presentan a continuación:

Resultados experimentales para el óxido de rutenio

Oxido de Rutenio

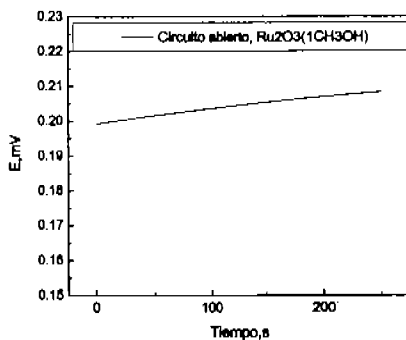


Ilustración 4 Diagrama de circuito abierto, Ru₂O₃(1CH₃OH)

frecuencias, se inicia el cambio en el ángulo (el ángulo de fase indica el desfaseamiento que existe entre la señal de entrada y de salida del sistema) lo que indica que se está cargando la interfase y se comienza a generar una acumulación de cargas debido a las características de la superficie del electrodo, pero este sólo presenta un máximo aproximadamente de 50° , donde la magnitud particular para un electrodo poroso es de 45° .

Cuando se agregó de manera equimolar o en concentración 1:1 de H_2SO_4 con el metanol, en la Ilustración 7 se aprecia que el potencial se hizo más noble (aumentó, se hizo más positivo), aquí se comienza a percibir la presencia del electrolito soporte. Este cambio en el valor de potencial se debe a que las especies pueden formar una capa en la interfase, teniendo diferentes distribuciones de sitios activos. También la interfase es estable por los cambios de potencial.

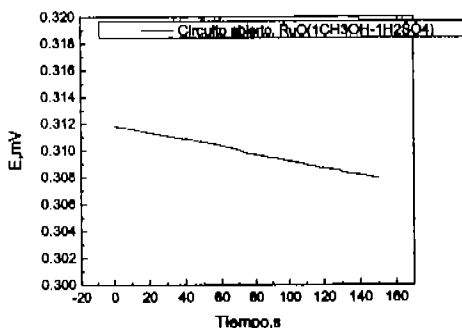


Ilustración 7 Diagrama de circuito abierto, $Ru_2O_3(1CH_3OH-1H_2SO_4)$

La influencia de la adición del H_2SO_4 en el sistema electroquímico se muestra en la figura 8; donde se observa que la resistencia del electrolito disminuyó considerablemente, la adición del electrolito soporte favorece la distribución de corriente y la caída ohmica entre el C.E. (contra electrodo) y el W. E. (electrodo de trabajo, por su siglas en Inglés). El mismo comportamiento de transporte de masa

se muestra en las figuras 8 y 9 cuando la linealidad en el diagrama de Nyquist aparece una frecuencia infinita.

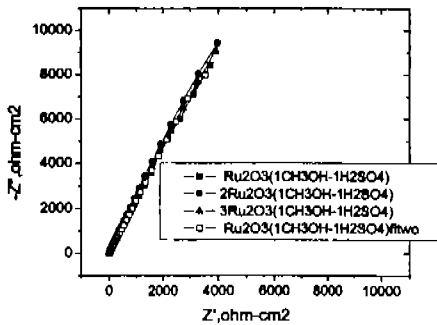


Ilustración 8 Diagrama de Nyquist, $\text{Ru}_2\text{O}_3(1\text{CH}_3\text{OH}-1\text{H}_2\text{SO}_4)$

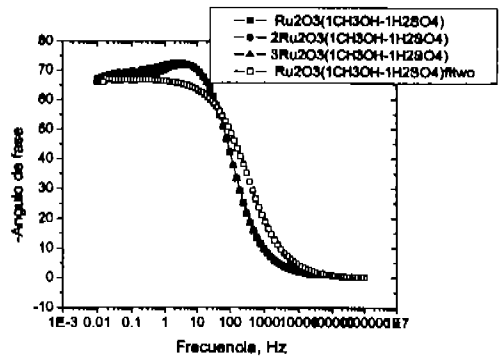


Ilustración 9 Diagrama de fase, $\text{Ru}_2\text{O}_3(1\text{CH}_3\text{OH}-1\text{H}_2\text{SO}_4)$

En la figura 9 se ve que el ángulo de fase aumenta, aproximadamente a 70° , esto indica que en la interfase existe una acumulación de cargas en el exterior de la capa formada y el electrodo; teniendo que el control del proceso es por transporte de masa.

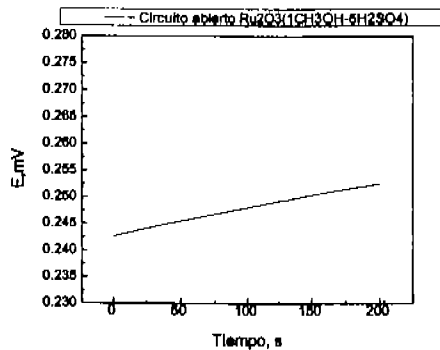


Ilustración 10 Circuito abierto $\text{Ru}_2\text{O}_3(1\text{CH}_3\text{OH}-5\text{H}_2\text{SO}_4)$

Para la mayor relación en concentración de H_2SO_4 5M y de metanol 1M, en la ilustración 10, se ve que el potencial se vuelve menos positivo comparado con el de menor concentración de H_2SO_4 , pero conservando la magnitud más noble que cuando solo se tiene metanol, el metal se hace más activo si aumentamos la concentración de H_2SO_4 , la respuesta en impedancia se ilustra en la figura 11 donde se tiene un comportamiento lineal característico de transporte de masa, conservando así la formación de la capa externa que se tiene con una relación 1:1, aquí el ángulo de fase es mayor en magnitud, teniendo que las especies que se disocian en el electrolito (HSO_4^- , CH_3O^-) interactúan en la interfase electrodo-electrolito cargándolo hasta obtener un ángulo de 80°

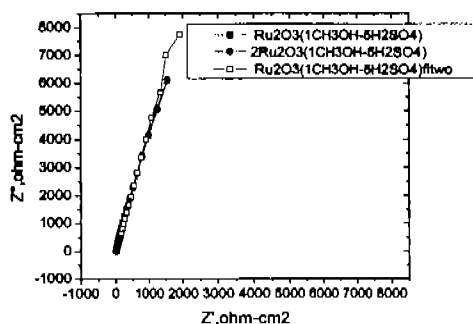


Ilustración 11 Diagrama de Nyquist, $\text{Ru}_2\text{O}_3(1\text{CH}_3\text{OH}-5\text{H}_2\text{SO}_4)$

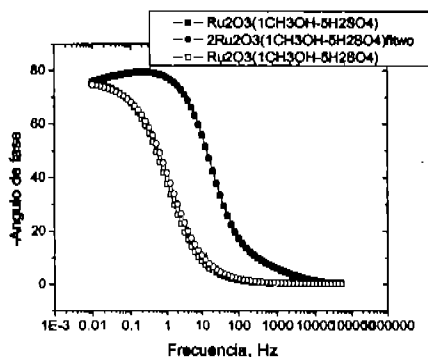


Ilustración 12 Diagrama de Fase, $\text{Ru}_2\text{O}_3(1\text{CH}_3\text{OH}-5\text{H}_2\text{SO}_4)$

Cuando se realiza el análisis del aumento de concentración del metanol, el potencial a circuito abierto se vuelve más activo en magnitud comparado con el metanol solo, como se aprecia en la figura 13.

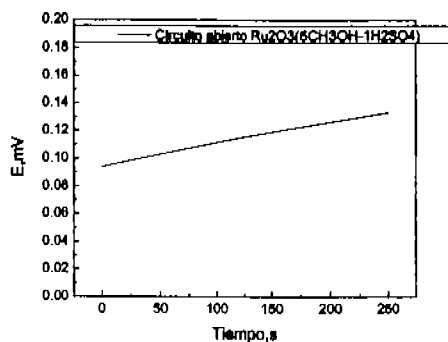


Ilustración 13 Diagrama de circuito abierto $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH}-1\text{H}_2\text{SO}_4)$

En la figura 14 se muestra la señal de impedancia, donde el comportamiento es característico de un proceso de transporte de masa con impedancias menores y la gráfica del ángulo de fase disminuye 5° con respecto a una concentración menor de CH_3OH , esto indica que a mayor concentración de metanol, disminuye la capacidad de carga en la interfase cuando está a potencial a circuito abierto, considerando así que en la interfase pueden existir un mayor número de sitios activos con una menor resistencia en el electrolito.

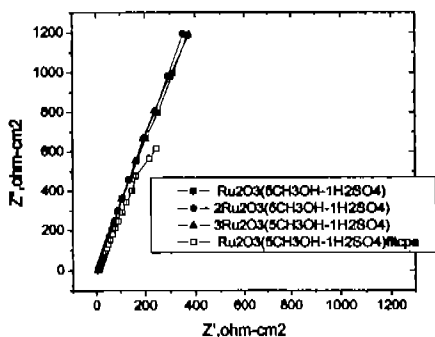


Ilustración 14 Diagrama de Nyquist, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH}-1\text{H}_2\text{SO}_4)$

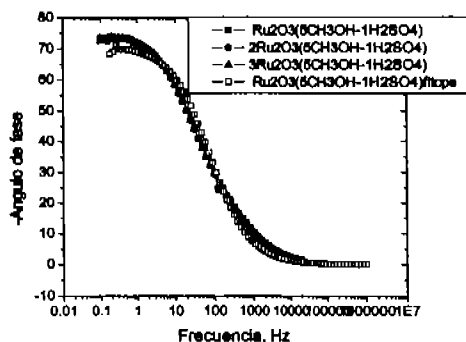


Ilustración 15 Diagrama de fase, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH}-1\text{H}_2\text{SO}_4)$

Para la mayor concentración de ambos compuestos en el electrolito ($5\text{H}_2\text{SO}_4-5\text{CH}_3\text{OH}$) se tiene un potencial más noble o positivo que cuando se agregó metanol. El potencial crece con respecto al tiempo, teniendo una interacción del electrolito-electrodo.

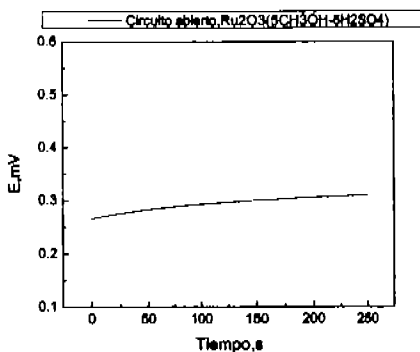


Ilustración 16 Diagrama de circuito abierto, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH}-5\text{H}_2\text{SO}_4)$

La impedancia se vuelve menor, ver figura 17, y la acumulación de cargas influye en la magnitud de ángulo de fase a 75° .

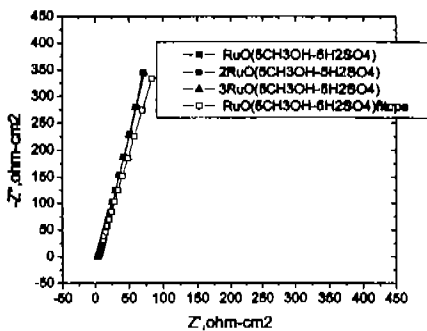


Ilustración 17 Diagrama de Nyquist, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH}-5\text{H}_2\text{SO}_4)$

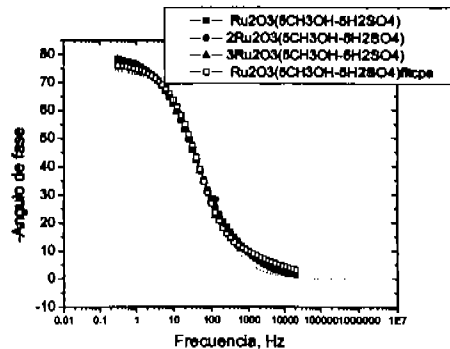


Ilustración 18 Diagrama de fase, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH}-5\text{H}_2\text{SO}_4)$

Cuando tenemos la mayor concentración de metanol, el electrodo se hace más noble, al eliminar la presencia del electrolito soporte. Puede ser que el metanol interacciona directamente con el electrodo de trabajo y el potencial se tiene en su mayor magnitud positiva o tendencia de noble y estabilidad.

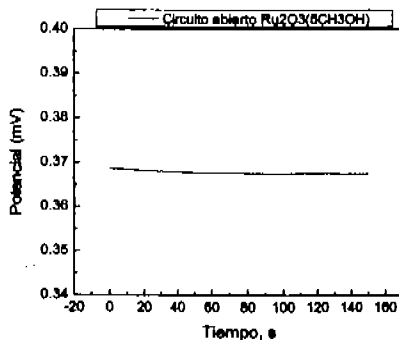


Ilustración 19 Diagrama de Circuito abierto, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH})$

La impedancia mostrada en la figura 20, se obtiene un valor mayor de impedancia real e imaginaria, además el comportamiento tiende a ser activo-pasivo. Sin embargo aún cuando tenemos un comportamiento activo; la impedancia es mayor por las especies presentes en la interfase.

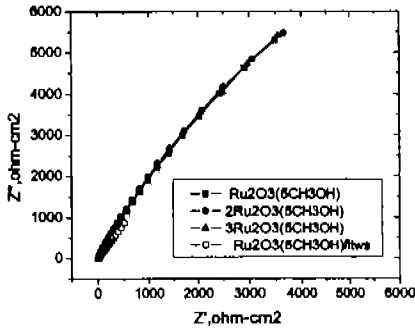


Ilustración 20 Diagrama de Nyquist, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH})$

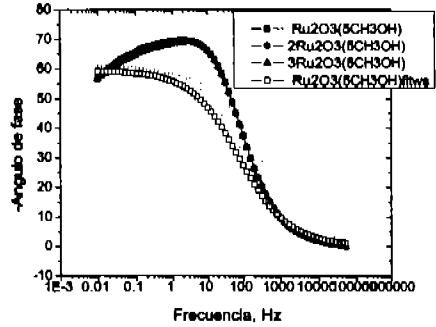


Ilustración 21 Diagrama de fase, $\text{Ru}_2\text{O}_3(5\text{CH}_3\text{OH})$

Las ilustraciones 22 y 23 muestran una serie de datos de cada sistema, esto permite tener una mejor apreciación de cómo se comporta cada sistema con respecto a los otros.

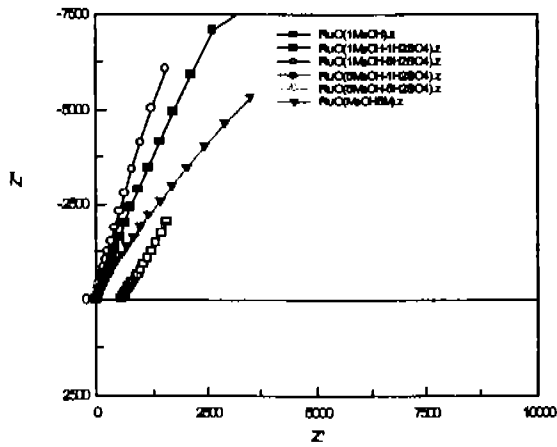


Ilustración 22. Diagrama de Nyquist de los 6 diferentes sistemas de Ru_2O_3 .

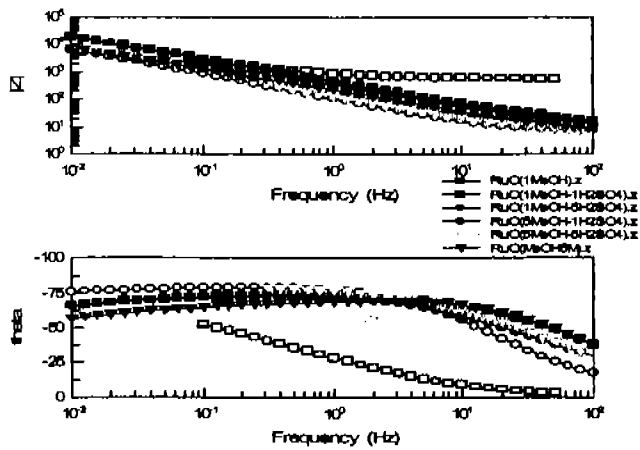


Ilustración 23 Diagrama de Bode y Fase de los 6 diferentes sistemas de Ru_2O_3 .

Resultados experimentales para el Titanio.

Ahora se continúa con el análisis para el electrodo de titanio. En la siguiente ilustración se ve que el potencial es estable, ya que también se encuentra en un intervalo de 10 mV con respecto al tiempo, esto indica que la interfase no sufre cambios macroscópicos que afecten al electrodo por alguna reacción electroquímica.

Titanio

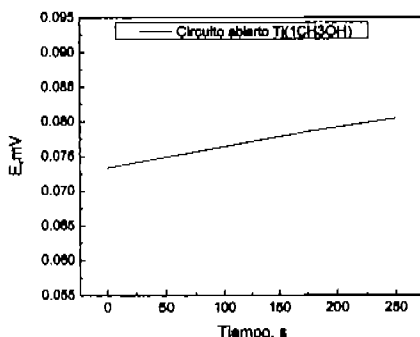


Ilustración 24 Diagrama de circuito abierto, Ti(1CH₃OH)

El resultado de impedancia para el titanio, muestra un comportamiento típico de transporte de carga. Esto indica que las especies que difunden a través del electrolito formaron una capa en la interfase de reacción que es la que contribuye a que el mecanismo controlante sea el transporte de carga. Además se observa, en la ilustración 26, que a bajas frecuencias se está cargando la interfase y se a generar un acumulador de cargas, debido a la superficie del electrodo teniendo un ángulo de fase de 70°, lo que indica que la superficie es poco porosa, es menos activa que la superficie del óxido de rutenio.

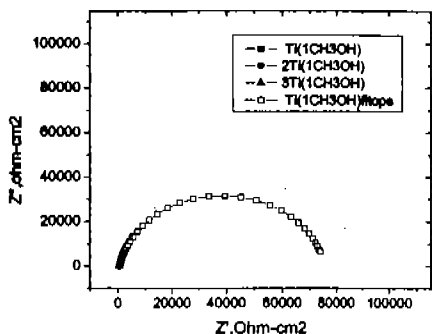


Ilustración 25 Diagrama de Nyquist, $Ti(1CH_3OH)$

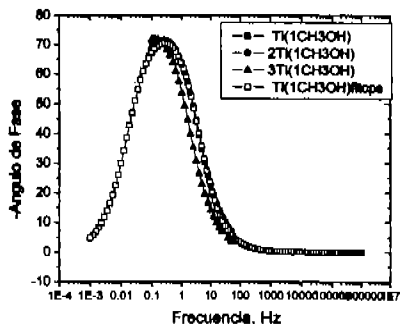


Ilustración 26 Diagrama de fase, $Ti(1CH_3OH)$

Ahora en las siguientes ilustraciones se muestra la respuesta del sistema cuando se le adiciona el electrolito soporte (H_2SO_4). Al adicionarle el electrolito soporte el metal se hace más activo, aumentan los sitios de reacción. El potencial se vuelve más negativo o disminuye, comparado cuando solo se tiene metanol.

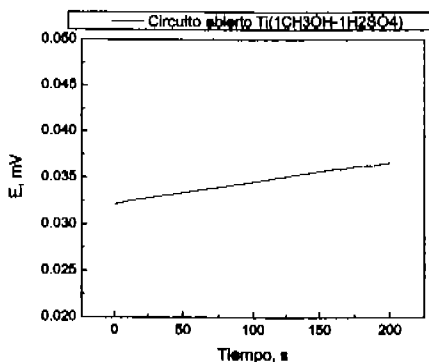


Ilustración 27 Diagrama de circuito abierto, $Ti(1CH_3OH-1H_2SO_4)$

La respuesta de Impedancia muestra, en la siguiente ilustración, que la resistencia a la transferencia de carga disminuye respecto con el sistema que solo contiene metanol. El electrolito favorece que la transferencia de carga sea más rápida. En la ilustración 29 observamos que la interfase se comienza a cargar a frecuencias más grandes que la anterior, 1000 Hz, además el ángulo de fase es mayor, esto indica que los sitios activos en la superficie del metal son menores en comparación con la anterior.

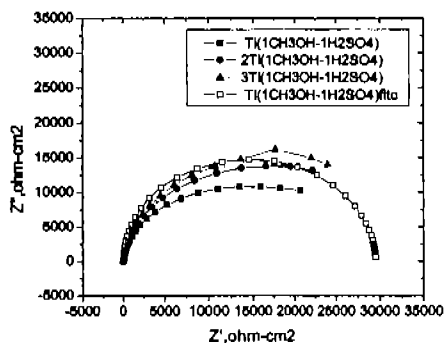


Ilustración 28 Diagrama de Nyquist, $Ti(1CH_3OH-1H_2SO_4)$

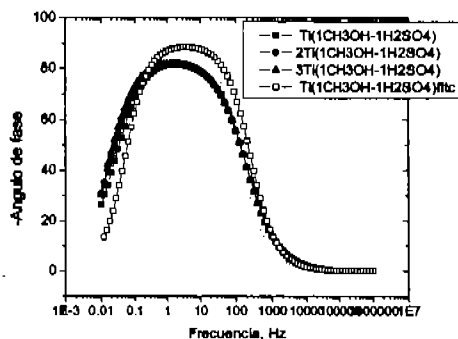


Ilustración 29 Diagrama de Fase, $Ti(1CH_3OH-1H_2SO_4)$

En la siguiente ilustración se observa que el potencial aumenta, con lo cual el metal se hace más noble, el potencial no cambia con respecto al tiempo, esto implica que no se genera ninguna reacción electroquímica que perturbe al sistema.

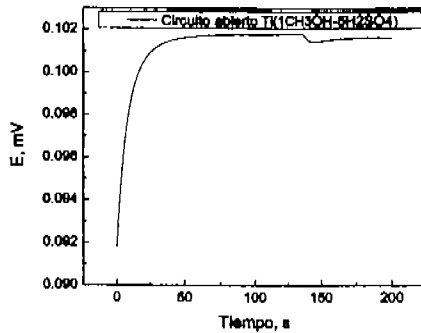


Ilustración 30 Diagrama de circuito abierto Ti(1CH₃OH-5H₂SO₄)

La respuesta de impedancia en la Ilustración 31, es el típico comportamiento de transporte de carga, en esta se observa que al aumentar la concentración del ácido sulfúrico, la resistencia a la transferencia de carga aumenta ligeramente que para la concentración de 1:1, puede ser provocado por una buena disociación de la especie CH₃O⁻, en la interfase de reacción. En el diagrama 32, se observa que la carga de la interfase empieza primera o es más rápida que en el caso anterior, el ángulo de fase es de 80°.

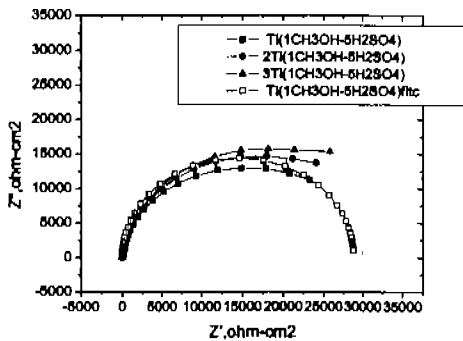


Ilustración 31 Diagrama de Nyquist, Ti(1CH₃OH-5H₂SO₄)

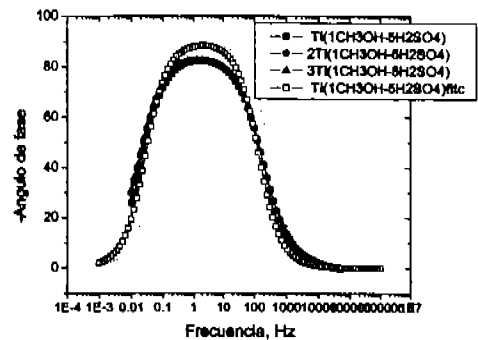


Ilustración 32 Diagrama de fase, Ti(1CH₃OH-5H₂SO₄)

Cuando se adiciona la mayor concentración de metanol, 5M, se observa que el electrodo se hace más noble, esto indica que el electrodo es más noble conforme aumenta la concentración de metanol.

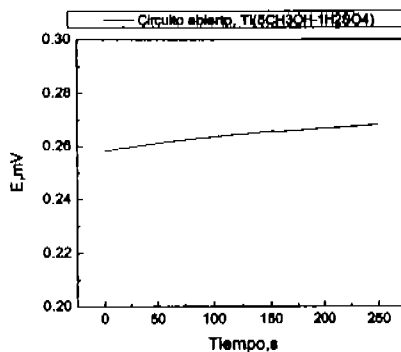


Ilustración 33 Diagrama de circuito abierto, $Ti(5CH_3OH-1H_2SO_4)$

En la respuesta de impedancia de este sistema se observa el típico comportamiento de transporte de masa, la resistencia de la solución es baja. Esto se debe a que puede existir una gran cantidad de especies disociadas en la solución, lo que dificulta el transporte de masa. La resistencia de la solución (electrolito) es baja, la impedancia real e imaginaria también es baja.

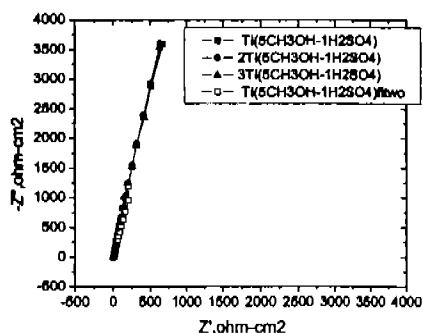


Ilustración 34 Diagrama de Nyquist, $Ti(5CH_3OH-1H_2SO_4)$

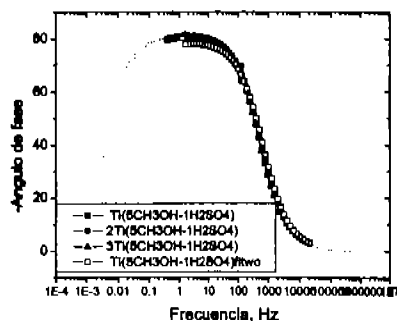


Ilustración 35 Diagrama de $Ti(5CH_3OH-1H_2SO_4)$

En la siguiente ilustración se muestra el comportamiento de las máximas concentraciones de metanol y de ácido sulfúrico, el potencial del electrodo es estable a lo largo del tiempo, este disminuye respecto al caso anterior, esto indica que se hace más activo al adicionarle el electrolito soporte.

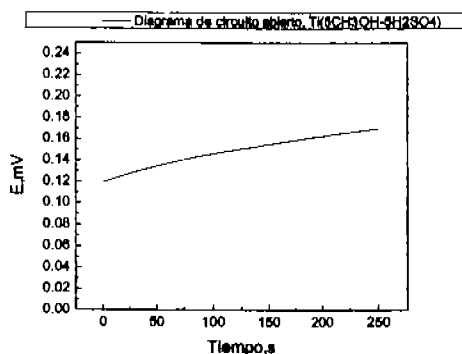


Ilustración 36 Diagrama de circuito abierto, $Ti(5CH_3OH-5H_2SO_4)$

En la respuesta de Impedancia, se ve un comportamiento típico de transporte de masa, es similar al del caso anterior, el valor de la impedancia real e

Imaginaría, es muy aproximado al anterior, el ángulo de fase no tiene mucha diferencia, la superficie se comienza a cargar en un intervalo de frecuencias similares, por lo tanto la adición de más electrolito de soporte no tiene respuesta en el diagrama de Nyquist y fase, la única diferencia se encuentra en que el material se hace más activo con la adición de ácido sulfúrico, pero no existe alguna contribución que se pueda adquirir a este fenómeno.

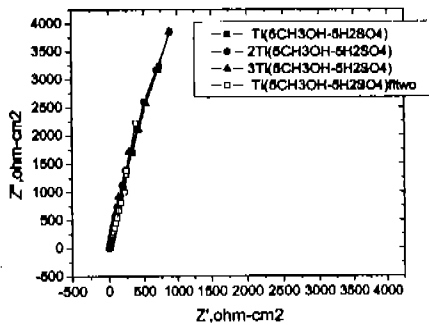


Ilustración 37 Diagrama de Nyquist, $Ti(5CH_3OH-5H_2SO_4)$

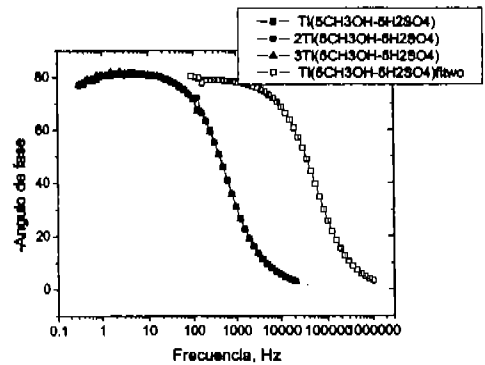


Ilustración 38 Diagrama de fase, $Ti(5CH_3OH-5H_2SO_4)$

Ahora para la máxima concentración de metanol, 5 M, el electrodo se hace más activo, respecto a los casos anteriores, el potencial se hace más negativo. Además el potencial a circuito abierto no cambia, entonces no existe una reacción electroquímica que perturbe al sistema.

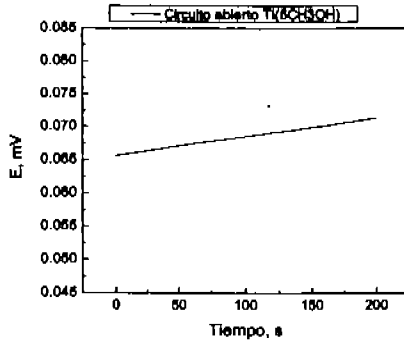


Ilustración 39 Circuito abierto Ti(5CH₃OH)

La respuesta de impedancia es la típica respuesta de transporte de carga, puede ser que a mayor concentración de metanol, las especies disociadas se distribuyan de una manera homogénea en la interfase, esto se puede observar en el diagrama de Nyquist, la resistencia de la solución es muy pequeña. Comparando este sistema con los dos primeros, se observa que este sistema tiene una resistencia a la transferencia de carga mayor. Lo que implica que existe una capa formada en la interfase, además la carga de la interfase comienza a valores de frecuencia muy bajos, se observa un ángulo de fase de 70°

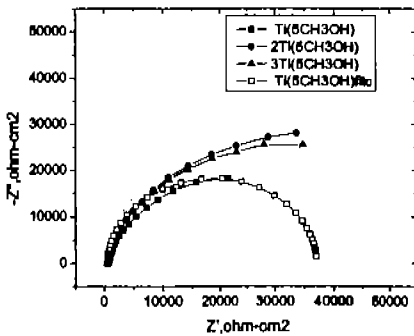


Ilustración 40 Diagrama de Nyquist Ti(5CH₃OH)

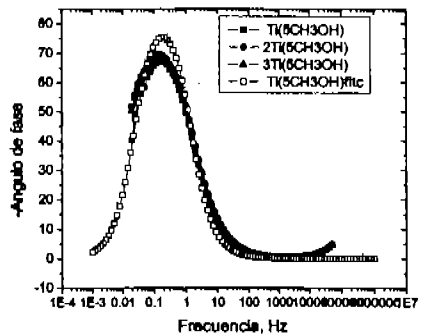


Ilustración 41 Diagrama de fase, Ti(5CH₃OH)

En las ilustraciones 43 y 44 se muestran los datos experimentales de los distintos sistemas, para mostrar el tipo de comportamiento que presenta cada uno con respecto a los otros sistemas.

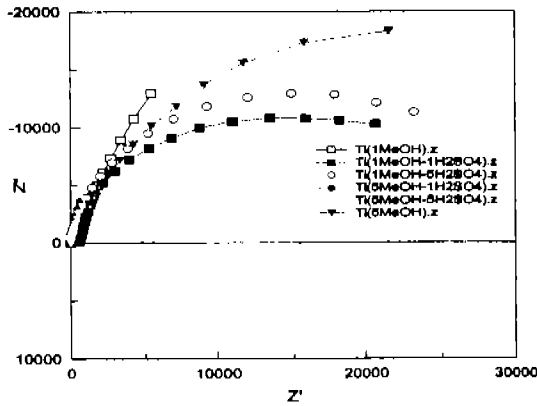


Ilustración 42 Diagrama de Nyquist, sistema de Ti

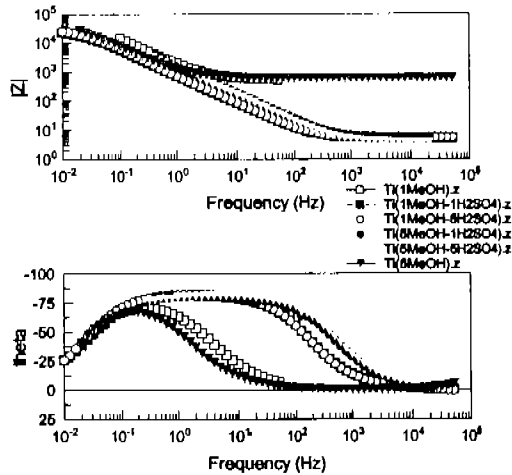


Ilustración 43 Diagramas de Bode y Fase, sistema de Ti

Resultados experimentales del platino

Platino

Ahora se comienza el análisis para el electrodo de platino. En la ilustración 45 se aprecia que el potencial es estable, por lo tanto la interfase no sufre cambios macroscópicos que se tengan por alguna reacción electroquímica.

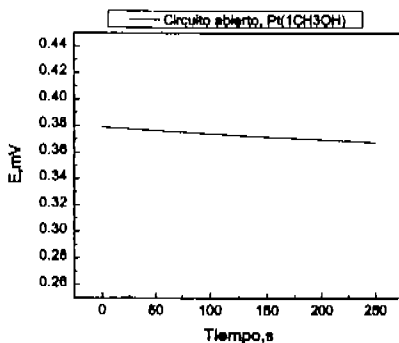


Ilustración 44 Diagrama de circuito abierto, Pt(1CH₃OH)

En la siguiente figura se presenta el típico comportamiento de transferencia de carga en impedancia. La resistencia a la transferencia de carga es alta. Debido a que la resistencia a la transferencia de carga es alta, no permite que se cargue la interfase y por eso se presenta un ángulo de 60°, este se presenta a valores de frecuencias bajas.

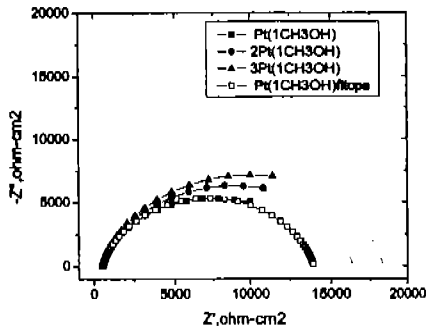


Ilustración 45 Diagrama de Nyquist, Pt(1CH₃OH)

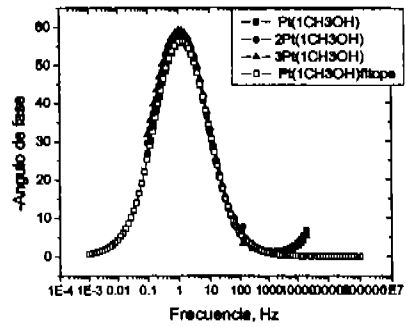


Ilustración 46 Diagrama de fase, Pt(1CH₃OH)

Ahora se le adiciona el electrolito soporte, el electrodo se hace más noble, debido a que el potencial se hace mas positivo o aumenta.

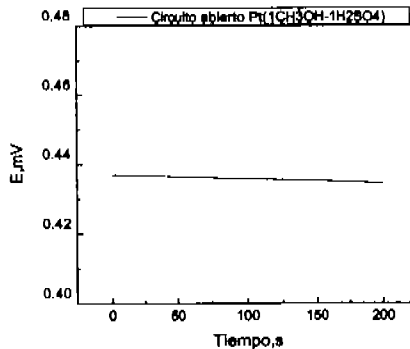


Ilustración 47 Diagrama de circuito abierto Pt(1CH₃OH-1H₂SO₄)

En la respuesta de la impedancia se observa que cuando se adiciona el electrolito de soporte, se disminuye la resistencia a la transferencia de carga. Además la superficie comienza a cargarse a frecuencias mayores, la superficie tiene menos sitios activos por lo cual el ángulo de fase aumenta, este tiene un valor aproximado de 80°.

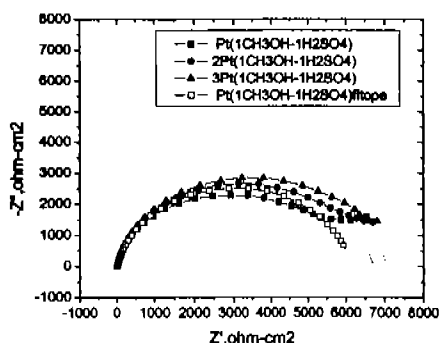


Ilustración 48 Diagrama de Nyquist, $Pt(1CH_3OH-1H_2SO_4)$

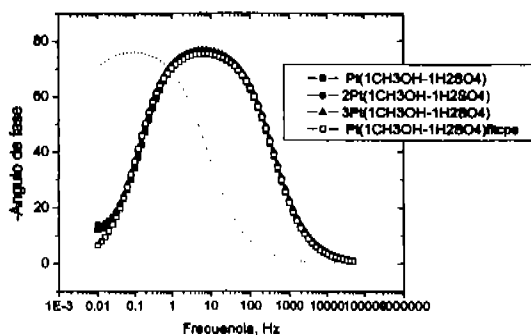


Ilustración 49 Diagrama de fase, $Pt(1CH_3OH-1H_2SO_4)$

Ahora se tiene la máxima concentración de ácido sulfúrico y la mínima de metanol, el potencial a circuito abierto es estable con respecto al tiempo. Este se hace más activo que cuando tenemos la relación 1:1.

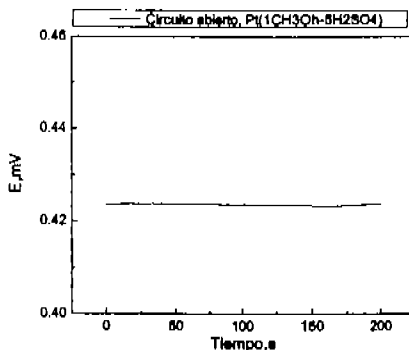


Ilustración 50 Diagrama de circuito abierto, $Pt(1CH_3OH-5H_2SO_4)$

La resistencia a la transferencia de carga aumenta debido a que las especies se disocian mejor y permite que forme una capa en la interfase. La resistencia de

la solución es baja como en los casos anteriores. En el diagrama de ángulo de fase, se puede observar que tiene un comportamiento similar al del caso 1:1, por lo que la adición de más ácido sulfúrico, en este caso aumenta la resistencia a la transferencia de carga

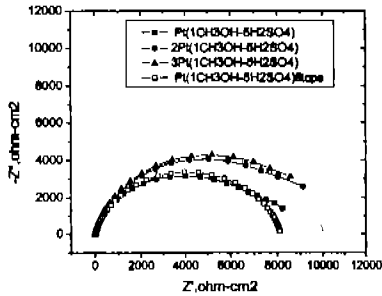


Ilustración 51 Diagrama de Nyquist, $Pt(1CH_3OH-5H_2SO_4)$

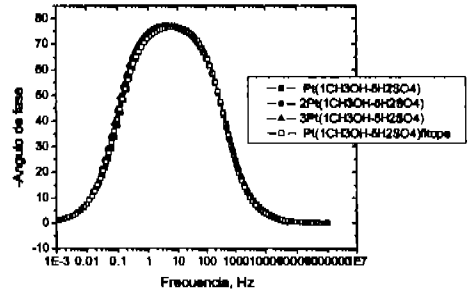


Ilustración 52 Diagrama de fase, $Pt(1CH_3OH-5H_2SO_4)$

Cuando se hace la relación de la máxima concentración de metanol, 5 M, con 1M de ácido sulfúrico, el potencial a circuito abierto es más activo, este también no se ve afectado a través del tiempo por alguna reacción electroquímica.

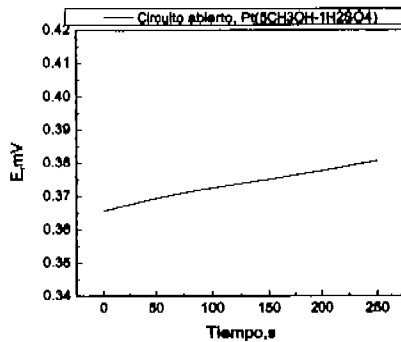


Ilustración 53 Diagrama de circuito abierto, $Pt(5CH_3OH-1H_2SO_4)$

En la respuesta de impedancia se muestra un comportamiento por transferencia de carga, en el sistema se observa que la resistencia a la

transferencia de carga es menor que en el caso anterior. Se puede observar que este sistema tiene más sitios activos que los dos anteriores, el máximo valor de ángulo de fase se presenta a una frecuencia de 100 Hz. La adición de una mayor concentración de metanol, incrementa la cantidad de sitios activos.

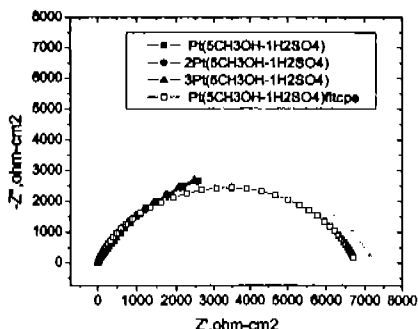


Ilustración 54 Diagrama de Nyquist, Pt(5CH₃OH-1H₂SO₄)

Ahora tenemos el comportamiento cuando de las dos concentraciones máximas para el metanol y el ácido sulfúrico, la superficie se hace un poco más noble que la anterior. El potencial con respecto al tiempo no tiene cambios, está dentro del intervalo de los 10 mV.

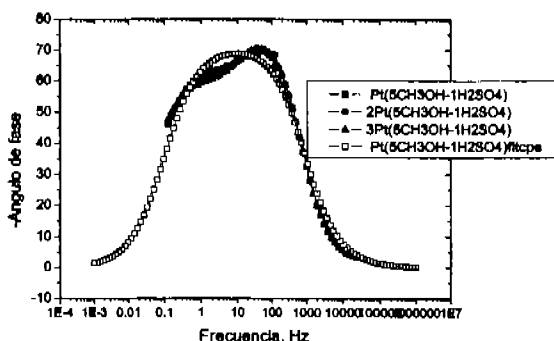


Ilustración 55 Diagrama de fase, Pt(5CH₃OH-1H₂SO₄)

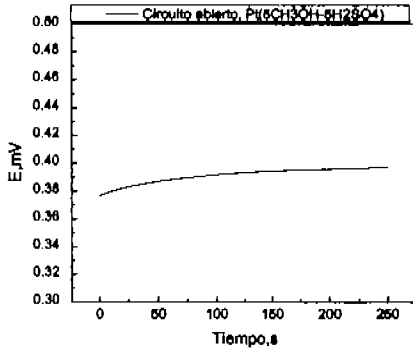


Ilustración 56 Diagrama de circuito abierto, Pt(5CH₃OH-5H₂SO₄)

En la respuesta de impedancia de esta sistema se nota que la resistencia a la transferencia de carga aumentó con respecto al caso anterior, en los casos 1:1 y 1:5 el valor máximo de ángulo de fase se presentó a 10 Hz, en este caso es el mismo comportamiento, por lo tanto se puede hacer una analogía, si se requiriera utilizar alguno de estos sistemas, se utilizaría el de la relación 1:1, debido a que generaría menor costo.

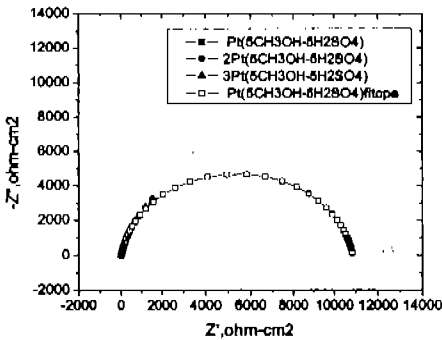


Ilustración 57 Diagrama de Nyquist, Pt(5CH₃OH-5H₂SO₄)

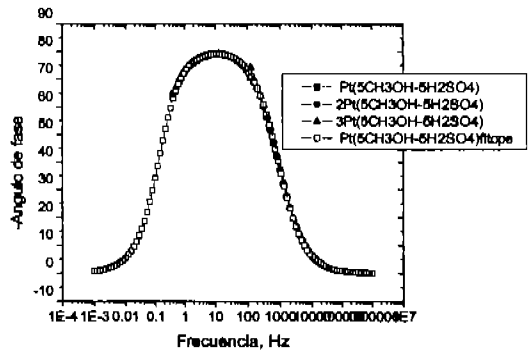


Ilustración 58 Diagrama de fase, Pt(5CH₃OH-5H₂SO₄)

Finalmente se llega a la máxima concentración de metanol, el potencial como en los casos anteriores no cambia con respecto al tiempo debido a que no existe una reacción electroquímica que modifique su valor. La superficie del electrodo se hace más noble, existe una mejor distribución de las especies disociadas lo cual puede ocasionar que se forme una capa de estas en la interfase.

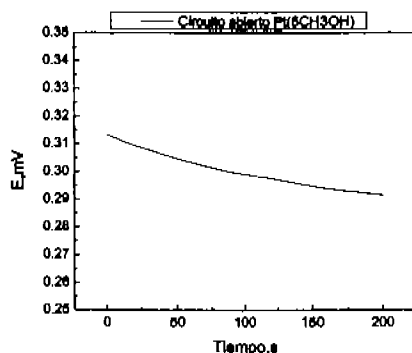


Ilustración 59 Diagrama de circuito abierto Pt(5CH₃OH)

Esta respuesta es de comportamiento por transporte de carga, pero existe a bajas frecuencia un comportamiento por transporte de masa. La resistencia a la transferencia de carga aumenta, respecto a los casos anteriores, los valores de la impedancia real son más grandes. Esto propicia a que la resistencia a la transferencia de carga sea grande y el transporte de masa por difusión de las especies disociadas sea más rápido. La superficie es más activa que en los demás casos, solo se obtiene un ángulo de fase de 55°.

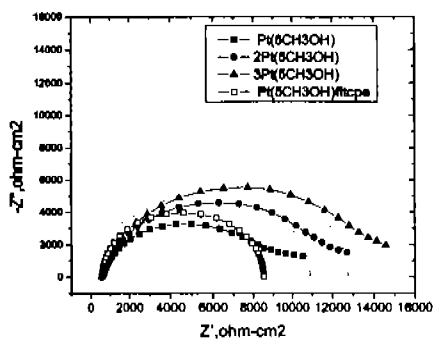


Ilustración 60 Diagrama de Nyquist, Pt(5CH₃OH)

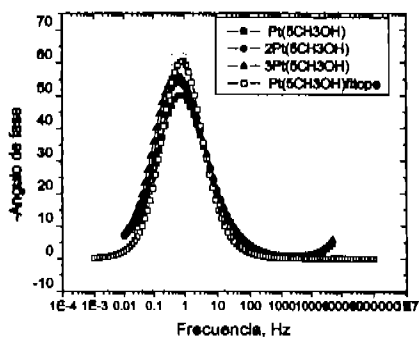


Ilustración 61 Diagrama de Fase, Pt(5CH₃OH)

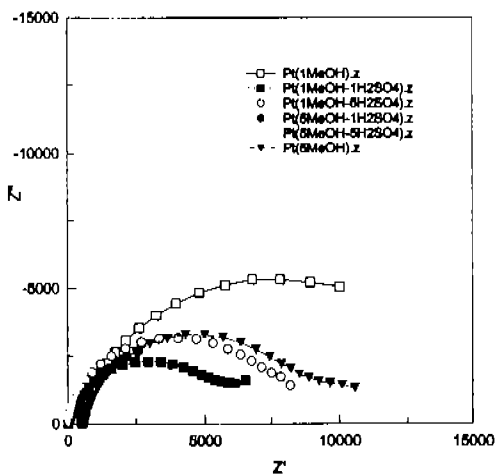


Ilustración 62 Diagrama de Nyquist, sistema Pt

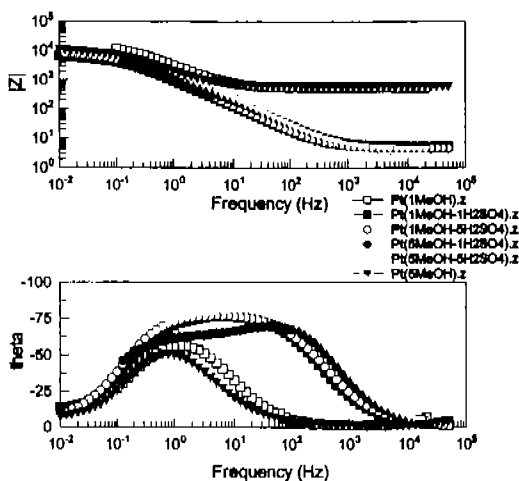


Ilustración 63 Diagrama de Bode y Fase, sistema Pt

11 Análisis y discusión de resultados

Se sabe que un proceso electroquímico es controlado por la transferencia de electrones en la interfase y por el transporte de masa de los reactivos hacia la interfase (difusión, convección y migración). Además de que se necesita una gran superficie de contacto entre el electrodo y el electrolito para que la reacción de interés, por ejemplo en una celda de combustible sea eficiente.

Se puede apreciar que en el sistema de óxido de Rutenio (Ru_2O_3), para los seis electrolitos, presenta un comportamiento de transporte de masa, donde las especies cargan la interfase; esto se puede observar en el diagrama de fase y

Nyquist. Para frecuencias medias el ángulo comienza a incrementarse, pero no llega a ser un capacitor perfecto, debido a que el ángulo máximo en las series de datos es de aproximadamente de 75° , y se sabe que para que pueda ser un capacitor perfecto el ángulo debe ser de 90° . Teniendo que los productos de las reacciones electroquímicas y especies en solución influyen en esta magnitud.

Para determinar si el material es poroso, se debe obtener la pendiente de cada prueba o el promedio de cada serie, en el diagrama de Nyquist, si estas son menores de 45° , el material es muy poroso, de 45° , es poroso y si son mayores a 45° , el material es poco poroso. Entre más poroso sea un material, mayor será el área o superficie de contacto, sin embargo estos poros pueden ser formados por sitios inactivos; lo cual reduce eficiencia al sistema.

El óxido de Rutenio (Ru_2O_3) se comporta como un metal poroso, sus pendientes se encuentran entre 50° y 80° , además se puede decir que el mecanismo que controla a estos sistemas es el transporte de masa, esto se debe a en el diagrama de Nyquist se tiene un comportamiento lineal, además su R_{ct} cambia dependiendo de la concentración del electrolito. Entonces el sistema es muy rápido cinéticamente y el transporte de masa es el que controla el proceso electroquímico entre el electrodo y el electrolito.

El comportamiento lineal en el diagrama de Nyquist denota que la impedancia Z_{RE} con respecto a la Z_{IM} es lineal. la expresión de Warburg¹ describe en términos matemáticos el proceso de transporte de masa; que en este caso, se considera al metanol difundiendo a través de la capa externa formada en el electrodo.

Cabe destacar que la la R_{ct} (resistencia al transporte de carga) es mucho mayor en la prueba de 1M de metanol (CH_3OH), además su ángulo de fase es mucho menor. Se dice que el sistema no es favorable para la transferencia de carga en comparación a los otros sistemas, debido a que la impedancia de la solución es muy alta. Por eso es necesario la adición de un electrolito soporte (H_2SO_4 , ácido sulfúrico) para que la distribución de carga sea más homogénea,

debido a que el gradiente de potencial es menor. Además que la caída óhmica disminuye.

Para el sistema con 1M metanol y 1M de ácido sulfúrico, se muestra que la resistencia disminuye a valores cercanos a 10 ohm-cm^2 . Cuando se contiene la solución 1M metanol – 5M de ácido sulfúrico, la R_{ct} es menor, esta tiene un valor aproximado de 5 ohm-cm^2 , pero el valor de R_{ct} en el sistema 5M metanol – 1M de ácido sulfúrico tiene un valor muy próximo al sistema 1M metanol-5M de ácido sulfúrico.

Se pensaría que la R_{ct} de la solución de 5M de metanol sería mucho más grande a los otros sistemas, pero ocurre lo contrario, su R_{ct} es de un valor menor a los sistemas ya descritos. Comparando la R_{ct} de los dos sistemas anteriores con este, su valor no es muy lejano, pero si al de la solución de 1M de metanol; esto puede atribuirse a que estequiométricamente existe más combustible aprovechable en el electrolito: las especies que reaccionan tienen mayor probabilidad de llegar a un sitio activo.

El sistema que presenta la menor resistencia es el de 5M de metanol – 5M de ácido sulfúrico. Aquí también se pensaría que al tener la misma concentración el electrolito y el electrolito de soporte, su comportamiento debería de ser igual al de la solución de 1 a 1. Pero no es así, la R_s de esta solución es de aproximadamente 3.5 ohm-cm^2 . Teniendo una vez más que la cantidad de combustible presente (en este caso metanol), incrementa la probabilidad de que existan reacciones en el electrodo y que las especies presentes se disocien.

Entonces el sistema de óxido de rutenio tiene un comportamiento cuando está como electrodo de trabajo (ánodo) capacitivo-activo y el mecanismo controlante en el sistema electroquímico es el transporte de masa. Ya que existe formación de una película con especies en solución que se absorben teniendo un desfaseamiento entre la corriente y el voltaje.

Además, se hizo un ajuste de los datos, usando circuitos equivalentes, solo para determinar el valor de las resistencias y de los diferentes elementos pasivos equivalentes que ayudan a realizar una analogía con el sistema. Para el óxido de rutenio (Ru_2O_3), los tipos de circuito utilizados son los siguientes: Para los sistemas 1M, 1-1M, 1-5M, se utilizó el circuito equivalente de Warburg abierto (WO, por sus siglas en Inglés) de acuerdo con la nomenclatura de Solartron. La tendencia en estos sistemas es de tener un ángulo mayor a 45° y además el circuito equivalente que más se ajustaba a los datos experimentales. Para el caso de los sistemas 5-1M y 5-5M, se utilizó el circuito equivalente de capacitor fase constante (CPE, por su siglas en Inglés), y para el sistema 5M el circuito equivalente de Warburg cerrado, (WS, por sus siglas en Inglés), esto puede explicar el comportamiento de esta solución, el óxido de rutenio, se comporta como un electrodo poroso y por eso es la tendencia es tan diferente a como se esperaba.

Sistema	Rs	Wo-R	Wo-T	Wo-P
Ru_2O_3 (1M CH_3OH)	541	10151	14.03	0.67802
Ru_2O_3 (1M CH_3OH - 1H 2SO_4)	4.947	60593	120.3	0.75089
Ru_2O_3 (1M CH_3OH - 5H 2SO_4)	5.898	60429	126.1	0.8441
		CPE-T	CPE-P	Rp
Ru_2O_3 (5M CH_3OH - 1H 2SO_4)	5.917	0.0012732	0.79766	6.910×10^{11}
Ru_2O_3 (5M CH_3OH - 5H 2SO_4)	3.984	0.0017162	0.82994	4.905×10^{10}
		Wo-R	Wo-T	Wo-P
Ru_2O_3 (5M CH_3OH)	4.512	26634	84.17	0.76998

Tabla 1. Datos del ajuste por circuitos equivalentes, Solartron

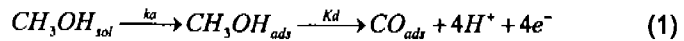
En el mecanismo propuesto se plantean tres reacciones simultáneas que ocurren durante la oxidación del metanol, es necesario saber cual es la que controla el proceso para poder explicar de una manera fundamental los parámetros que forman a la celda electroquímica. Los circuitos equivalentes sólo

se ajustan al tipo señal que se presentan en los tres diagramas (Nyquist, bode, Fase), y no se describen los fenómenos de transporte que ocurren en el sistema; una función de transferencia explica a detalle como se comporta el sistema en estudio; teniendo el fenómeno que ocurre en la interfase.

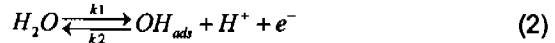
12 Mecanismo propuesto

12.1 Modelo matemático siguiendo la aproximación de función de transferencia^{7,15-19}:

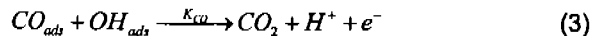
Considerando que la reacción que controla el proceso es la siguiente:



Descomposición del agua



Formación del CO₂



Bajo condiciones de estado no estacionario la densidad de corriente es:

Para la reacción 1;

$$\frac{J_1}{F} = k_d \theta_{CO} \quad (4)$$

en donde la constante de velocidad k_d está dada por (las condiciones de Lagmuir) de la expresión:

$$k_d = k_d^0 e^{aE} \quad (5)$$

Para la reacción 2; la densidad de corriente es

$$\frac{J_2}{F} = k_1[H_2O](1-\theta_{OH}) - k_2\theta_{OH} \quad (6)$$

en donde las constantes de velocidad k_{1y2} están dadas por

$$\begin{aligned} k_1 &= k_1^0 e^{aE} \\ k_2 &= k_2^0 e^{-bE} \end{aligned} \quad (7)$$

Para la reacción 3;
$$\frac{J_3}{F} = 2k_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH} \quad (8)$$

en donde la constante de velocidad k_{CO} está dada por;
$$k_{CO} = k_{CO}^0 e^{aE} \quad (9)$$

donde;
$$a = b = \frac{F}{RT} \quad (10)$$

Entonces tenemos que la corriente total se expresa como la suma de cada una de ellas; donde J_T se considera que la generan las tres reacciones simultáneamente:

$$J_T = J_1 + J_2 + J_3 \quad (11)$$

Sustituir (4), (6), (8) en (11)

$$J_T = F \{k_d\theta_{CO} + k_1[H_2O](1-\theta_{OH}) - k_2\theta_{OH} + 2k_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}\} \quad (12)$$

De acuerdo con las ecuaciones (4)-(9) la corriente es una función de parámetros que la pueden afectar, por ejemplo de θ (factor de cobertura) y E. Por lo tanto para cualquier cambio arbitrario en estas variables la respuesta de corriente es;

$$\delta_i = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{\theta_1, \dots, \theta_n} \partial E + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_i} \right)_{\theta_j, E} \partial \theta_i \quad (13)$$

La admitancia faradica para este sistema se expresa como:

$$Y_f = \frac{\delta J}{\delta E} = \left(\frac{\partial J}{\partial E} \right)_{\theta_{CO}, \theta_{OH}} + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_{OH}} \right)_{E, \theta_{CO}} \left(\frac{\delta \theta_{OH}}{\delta E} \right) + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_{CO}} \right)_{E, \theta_{OH}} \left(\frac{\delta \theta_{CO}}{\delta E} \right) \quad (14)$$

Las cantidades de la derecha ahora deben ser evaluadas en términos de los parámetros cinéticos para las reacciones (1), (2), (3)

$$\left(\frac{\partial J}{\partial E} \right)_{\theta_{OH}, \theta_{CO}} = F \{ a k_d \theta_{CO} + a k_1 [H_2O] (1 - \theta_{OH}) + b k_2 \theta_{OH} + 2 a k_{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial J_{23}}{\partial \theta_{OH}} \right)_{E, \theta_{CO}} = F \{ -k_1 [H_2O] - k_2 + 2 k_{CO} \theta_{CO} \} \quad (16)$$

donde $J_{23} = J_2 + J_3$

$$\left(\frac{\partial J_{13}}{\partial \theta_{CO}} \right)_{E, \theta_{OH}} = F \{ k_d + 2 k_{CO} \theta_{OH} \} \quad (17)$$

donde $J_{13} = J_1 + J_3$

Sustituir (15)-(17) en 14

$$\begin{aligned} Y_f = & F \{ a k_d \theta_{CO} + a k_1 [H_2O] (1 - \theta_{OH}) + b k_2 \theta_{OH} + 2 a k_{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \} \\ & - F \{ k_1 [H_2O] + k_2 - 2 k_{CO} \theta_{CO} \} \left(\frac{\delta \theta_{OH}}{\delta E} \right) \\ & + F \{ k_d + 2 k_{CO} \theta_{OH} \} \left(\frac{\delta \theta_{CO}}{\delta E} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

La respuesta de la superficie de θ con respecto a la variación del potencial puede ser obtenida de la dependencia del tiempo de θ bajo condiciones de estado no estacionario

$$\gamma \left(\frac{d\theta_i}{dt} \right) = Fk_d\theta_{CO} + Fk_1[H_2O](1-\theta_{OH}) - Fk_2\theta_{OH} + 2Fk_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH} \quad (19)$$

donde γ es la carga asociada respecto a una monocapa completa. La diferenciación total de la ecuación (19), notar que $\delta \left(\frac{d\theta_i}{dt} \right) = \left(d \frac{\delta\theta_i}{dt} \right)$, por lo tanto obtenemos

$$\gamma \left(\frac{d\theta_{OH}}{dt} \right) = Fk_1[H_2O](1-\theta_{OH}) - k_2\theta_{OH} + 2k_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH} \quad (20)$$

$$\gamma \left(d \frac{\delta\theta_{OH}}{dt} \right) = -(Fk_1[H_2O] + k_2)\delta\theta_{OH} + (Fak_1[H_2O](1-\theta_{OH}) + Fbk_2\theta_{OH})\delta E \quad (21)$$

$$\gamma \left(\frac{d\theta_{CO}}{dt} \right) = Fk_d\theta_{CO} + 2Fk_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH} \quad (22)$$

$$\gamma \left(d \frac{\delta\theta_{CO}}{dt} \right) = (Fk_d + 2Fk_{CO}\theta_{CO})\delta\theta_{CO} + (aFk_d\theta_{CO} + 2Fak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH})\delta E \quad (23)$$

Hasta este punto en la derivación no tenemos especificada la naturaleza de la función de perturbación. Como es la señal de impedancia, para una variación sinusoidal de E y θ

$$\delta e = \Delta E e^{j\omega t} \quad (24)$$

$$\delta\theta_i = \Delta\theta e^{j\omega t} \quad (25)$$

aplica con

$$\frac{d\delta\theta_i}{dt} = j\omega\delta\theta_i \quad (26)$$

sustitución de la ecuación (26) en las ecuaciones (21) y (23) da las ecuaciones deseadas para la respuesta de θ con respecto de E.

$$\frac{\delta\theta_{OH}}{\delta E} = \frac{ak_1[H_2O](1-\theta_{OH}) + bk_2\theta_{OH} + 2k_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}}{k_1[H_2O] + k_2 - 2k_{CO}\theta_{CO} + \frac{j\omega\gamma}{F}} \quad (27)$$

$$\frac{\delta\theta_{CO}}{\delta E} = -\frac{ak_d\theta_{CO} + 2ak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}}{k_d + 2k_{CO}\theta_{OH} - \frac{j\omega\gamma}{F}} \quad (28)$$

las cuales insertándolas en la ecuación (18)

$$\begin{aligned} Y_f = & F\{ak_d\theta_{CO} + ak_1[H_2O](1-\theta_{OH}) + bk_2\theta_{OH} + 2ak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}\} \\ & - F \frac{ak_1[H_2O](1-\theta_{OH}) + bk_2\theta_{OH} + 2ak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}}{1 + \frac{j\omega\gamma}{F\{k_1[H_2O] + k_2 - 2k_{CO}\theta_{CO}\}}} \\ & + F \frac{ak_d\theta_{CO} + 2ak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}}{1 - \frac{j\omega\gamma}{F\{k_d + 2k_{CO}\theta_{OH}\}}} \end{aligned} \quad (29)$$

Ahora si

$$h = ak_d\theta_{CO} + ak_1[H_2O](1-\theta_{OH}) + bk_2\theta_{OH} + 2ak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}$$

$$h_1 = ak_1[H_2O](1-\theta_{OH}) + bk_2\theta_{OH} + 2ak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}$$

$$h_2 = k_1[H_2O] + k_2 - 2k_{CO}\theta_{CO}$$

$$h_3 = ak_d\theta_{CO} + 2ak_{CO}\theta_{CO}\theta_{OH}$$

$$h_4 = k_d + 2k_{CO}\theta_{OH}$$

tenemos que

$$Y_f = Fh - \frac{Fh_1}{1 + \frac{j\omega\gamma}{Fh_2}} + \frac{Fh_3}{1 - \frac{j\omega\gamma}{Fh_4}} \quad (30)$$

$$Y_f = -\frac{F^2hh_1}{1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_2^2}} + \frac{Fh_3}{1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_4^2}} + \left[\frac{Fhh_1\omega\gamma}{h_2 \left(1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_2^2}\right)} + \frac{h_3\omega\gamma}{h_4 \left(1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_4^2}\right)} \right] i \quad (31)$$

por lo tanto la impedancia es

$$Z_f = \left(-\frac{F^2hh_1}{1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_2^2}} + \frac{Fh_3}{1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_4^2}} + \left[\frac{Fhh_1\omega\gamma}{h_2 \left(1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_2^2}\right)} + \frac{h_3\omega\gamma}{h_4 \left(1 + \frac{\omega^2\gamma^2}{F^2h_4^2}\right)} \right] i \right)^{-1} \quad (32)$$

F = cte de Faraday

γ = monocapa

ω = frecuencia

13 Modelo propuesto

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por la función de transferencia propuesta. Los softwares utilizados son MatLab 6.2 , Maple 8 y Mathcad 2000

13.1 Aproximación teórica de los resultados experimentales

Se realiza un análisis de sensibilidad como se muestra en la tabla 3. variando las constantes de reacción de cada una de la reacciones involucradas.

Table 3 Analisis de sensibilidad

Parámetro (mol cm ⁻² s ⁻¹)	Circulo -o-	Triangulo invertido-▼-	Asterisco -*-
Kdo	11	1	10
K1o	1	1	10
K2o	1	1	10
Kcoo	1	1	0.1
E	0.2	0.2	0.2
θCO	0.1	0.1	0.1
θOH	1	1	1

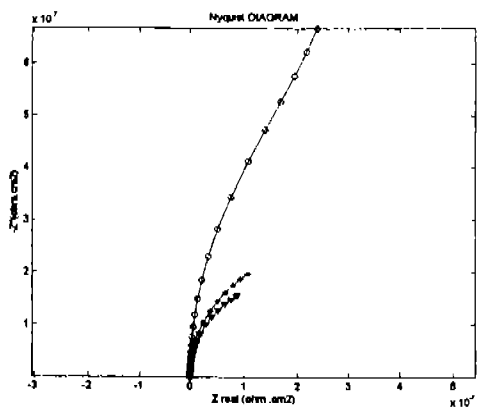


Ilustración 64. Modelo computacional

13.2 Análisis de sensibilidad

Ahora se hace el análisis de sensibilidad, variando primero una constante de reacción y dejando constantes las demás, luego se hace el análisis variando dos constantes y así sucesivamente hasta variar las cuatro constantes simultáneamente.

Variación de K1o

La respuesta de impedancia de este sistema es de tipo de transporte de carga, la reacción que controla al sistema es la reacción del agua. La superficie se comienza a cargar debido a una acumulación de cargas, eso se observa a valor alto de frecuencia: el ángulo que se aprecia es de 85°, por lo que indica que se comporta como un capacitor.

Nyquist

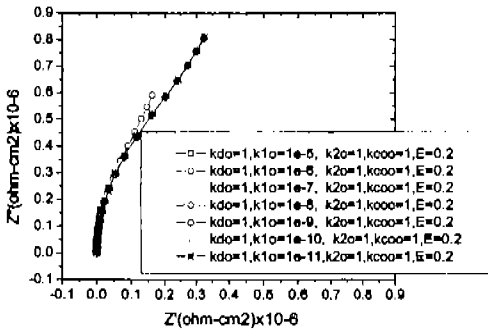


Ilustración 65 Gráfica de k1o, variable, k2o=1, kcoo=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9

Phase

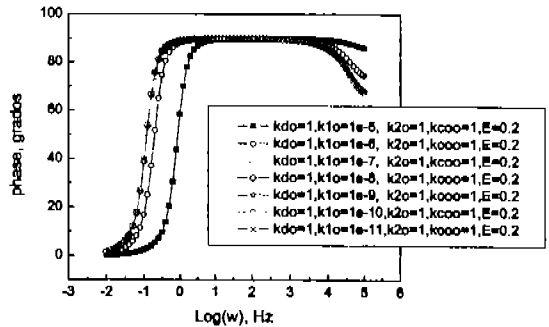


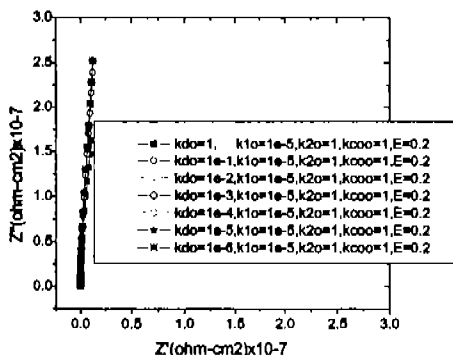
Ilustración 66 Gráfica de k1o, variable, k2o=1, kcoo=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9

La respuesta de impedancia en la ilustración 67, es el típico comportamiento de transporte de masa, en la ilustración 68 sea aprecia que el ángulo es cercano a 90°, lo que indica que la interfase se está cargando, se comporta como un capacitor, se puede observar que al intervenir la reacción de descomposición del metanol, la respuesta de impedancia cambia de una transferencia de carga a una

transferencia de masa, ahora existe la especie CH_3O^- que difunde en el sistema junto con el OH^-

Variación de k_{d0}

Nyquist



Fase

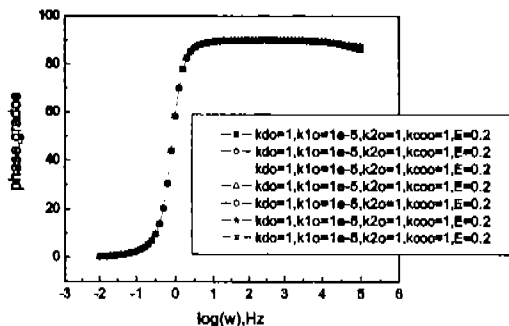
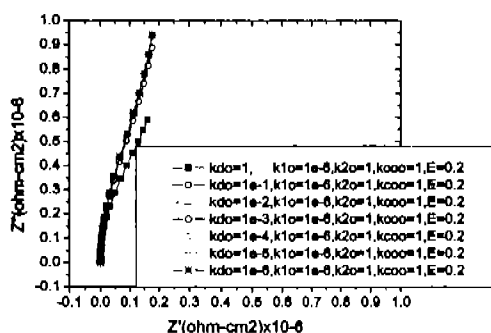


Ilustración 67 Grafica de k_{d0} , variable, $k_{10}=1e-5$, $k_{20}=1$, $k_{coo}=1$, $E=0.2$, $\theta_{Co}=0.1$, $\theta_{OH}=0.9$

Ilustración 68 Grafica de k_{d0} , variable, $k_{10}=1e-5$, $k_{20}=1$, $k_{coo}=1$, $E=0.2$, $\theta_{Co}=0.1$, $\theta_{OH}=0.9$

Ahora la respuesta de Impedancia es por transporte de carga, se aprecia que al disminuir el valor de la velocidad de reacción de la descomposición del agua, la especies presentes en el sistema disminuyen y por la tanto se permite una mayor difusión de la especie CH_3O^- por el sistema. Además se observa que el sistema tiene acumulación de carga debido al ángulo de fase que es cercano a 90°

Nyquist



Fase

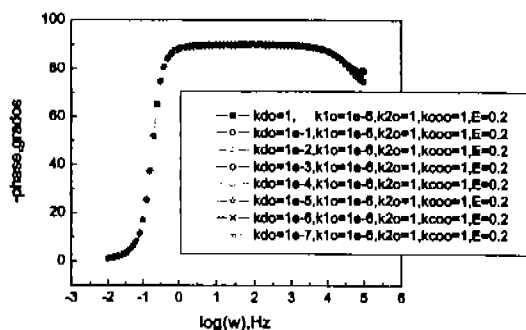
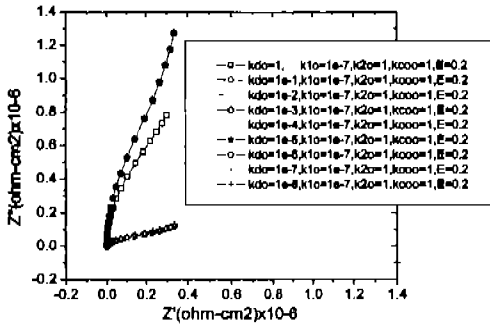


Ilustración 69 Grafica de k_{d0} , variable, $k_{10}=1e-6$, $k_{20}=1$, $k_{coo}=1$, $E=0.2$, $tethaCo=0.1$, $tethaOH=0.9$

Ilustración 70 Grafica de k_{d0} , variable, $k_{10}=1e-6$, $k_{20}=1$, $k_{coo}=1$, $E=0.2$, $tethaCo=0.1$, $tethaOH=0.9$

En la respuesta de Impedancia de este análisis se aprecia que existen tres tipos de comportamiento, uno es de transporte de masa y se presenta cuando la velocidades de reacción para la descomposición del metanol y del agua son iguales, $1e^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, además para la velocidad de reacción del metanol de $1e^{-3} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y del agua $1e^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, el transporte es por transferencia de carga. Los otros casos presentan un comportamiento mixto se observa que comienza por transporte de carga, pero este cambia a un transporte de masa. El ángulo de fase es el que indica que la superficie se está cargando.

Nyquist



Fase

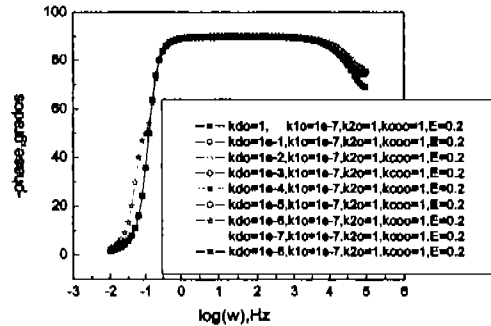


Ilustración 71 Grafica de k_{d0} , variable,
 $k_{t0}=1e-7$,
 $k_{2o}=1, k_{c00}=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9$

Ilustración 72 Grafica de k_{d0} , variable, $k_{t0}=1e-7$,
 $k_{2o}=1, k_{c00}=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9$

En las siguientes ilustraciones 73 y 74 se presentan dos tipos de comportamiento. Cuando el valor de la constante de reacción de metanol es $1 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y de descomposición del agua $1e^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, la respuesta de impedancia es por transporte carga; en los demás casos el transporte es transferencia de carga y por transporte de masa compartido. En el diagrama de fase se observan los cambios de ángulo que sufre el sistema debido a la variación de las constantes de reacción. Además se observa que la interfase se está cargando por el cambio en al ángulo de fase, se comienza a generar una acumulación de cargas.

Nyquist

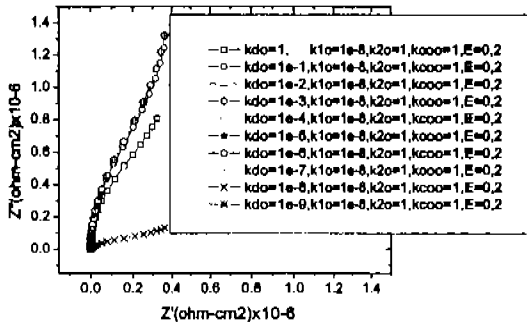


Ilustración 73 Grafica de kdo, variable, $k1o=1e-8$, $k2o=1$, $kcoo=1$, $E=0.2$, $tethaCo=0.1$, $tethaOH=0.9$

Fase

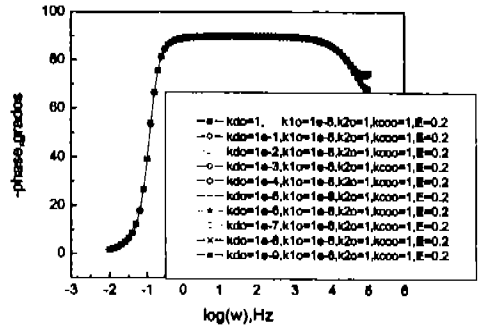


Ilustración 74 Grafica de kdo, variable, $k1o=1e-8$, $k2o=1$, $kcoo=1$, $E=0.2$, $tethaCo=0.1$, $tethaOH=0.9$

Variación de kdo y k2o

Nyquist

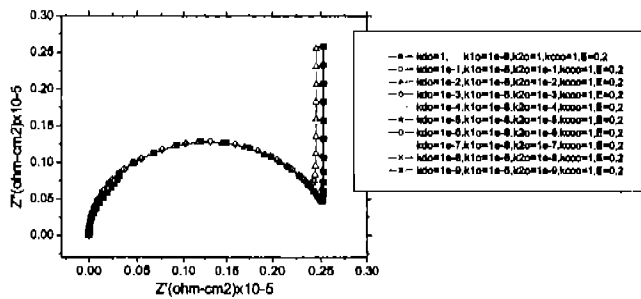


Ilustración 75 Grafica de kdo y k2o, variables, $k1o=1e-8$, $kcoo=1$, $E=0.2$, $tethaCo=0.1$, $tethaOH=0.9$

Fase

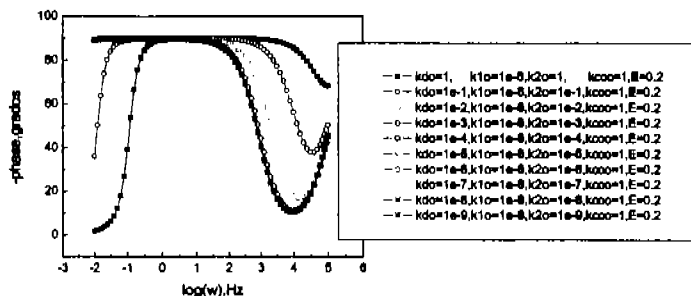


Ilustración 76 Grafica de k_d y k_2 , variables, $k_1=1e-8, k_{coo}=1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

En las siguientes ilustraciones, 77 y 78, se presenta el típico comportamiento de un capacitor perfecto, el mecanismo controlante es el transporte de masa, el ángulo que se observa es de 90° , la interfase esta completamente cargada. Se observa que al variar la velocidad de reacción de la reacción de formación de agua, variando la del metanol y dejando constante la de descomposición del agua y la de formación del CO_2 .

Nyquist

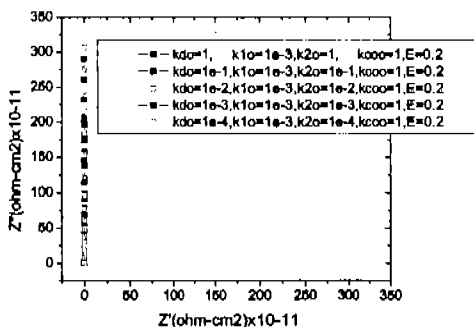


Ilustración 77 Grafica de k_d y k_2 , variables, $k_1=1e-3, k_{coo}=1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

Fase

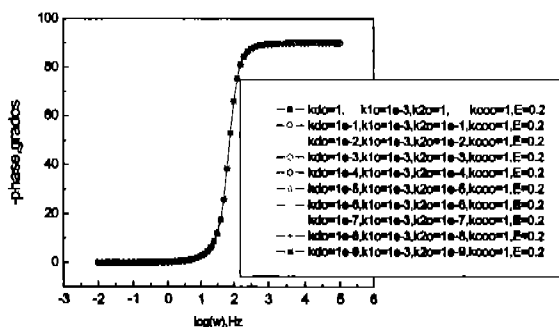


Ilustración 78 Grafica de k_d y k_2 , variables, $k_1=1e-3, k_{coo}=1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

En las gráficas 79 y 80 también se aprecia un comportamiento de capacitor perfecto, en este sistema el valor de la constante de reacción de descomposición del agua es menor en 1 orden de magnitud al sistema de las figuras 77 y 78. El análisis es el mismo que para ese caso.

Nyquist

Fase

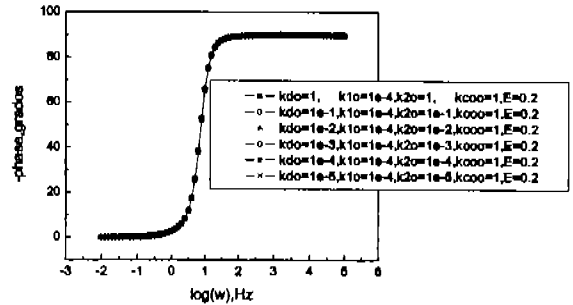
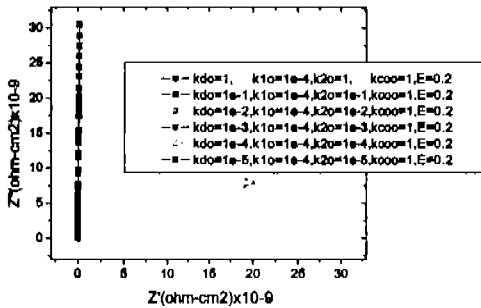


Ilustración 79 Grafica de kdo y k2o, variables, k1o=1e-4, kcoo=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9

Ilustración 80 Grafica de kdo y k2o, variables, k1o=1e-4, kcoo=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9

En las gráficas 81 y 82 la respuesta de impedancia es por transporte de masa, se aproxima al comportamiento de un capacitor perfecto. Se puede observar que en el diagrama de fase a altas frecuencias el ángulo de fase es menor a 90°

Nyquist

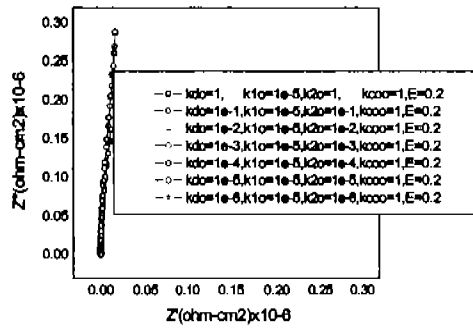


Ilustración 81 Grafica de k_{d0} y k_{2o} , variables, $k_{1o}=1e-5$, $k_{coo}=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9$

Fase

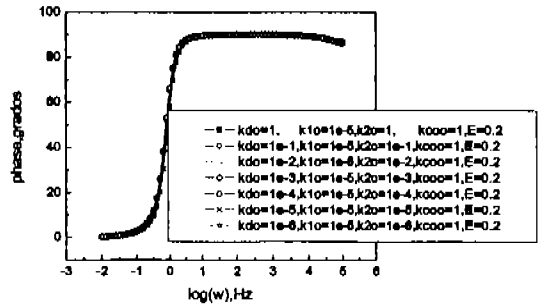


Ilustración 82 Grafica de k_{d0} y k_{2o} , variables, $k_{1o}=1e-5$, $k_{coo}=1, E=0.2, tethaCo=0.1, tethaOH=0.9$

En las figuras 83 y 84, se aprecia un comportamiento compartido, por transporte de carga y transporte de masa. En altas frecuencias se observa que existe un cambio en el ángulo de fase, lo que indica la presencia del transporte de carga y después el sistema está controlado en su totalidad por el transporte de masa, la superficie de la interfase se está cargando y se comienza a generar una acumulación de cargas.

Nyquist

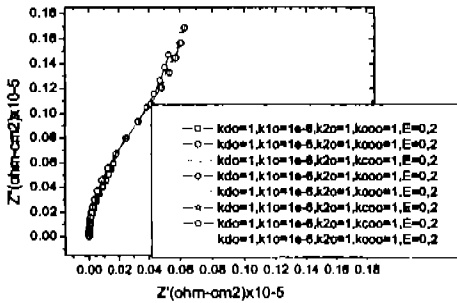


Ilustración 83 Grafica de k_{do} y k_{2o} , variables, $k_{1o}=1e-6$, $k_{coo}=1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

Fase

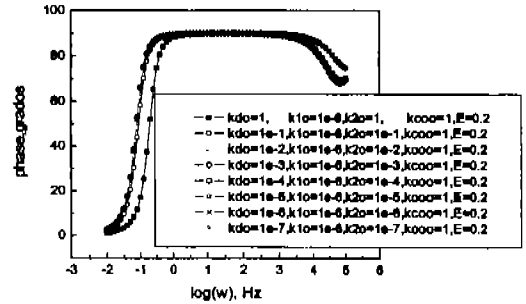


Ilustración 84 Grafica de k_{do} y k_{2o} , variables, $k_{1o}=1e-6$, $k_{coo}=1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

En las Ilustraciones 85 y 86 se aprecia que existe un comportamiento compartido por transporte de carga y por transporte de masa, en el diagrama de Nyquist se observa que la respuesta por transporte de masa es de una superficie poco activa, no es un capacitor perfecto, pero su ángulo de fase es cercano a lo 90° . En el diagrama de fase podemos apreciar el cambio de ángulo, esto indica que existen dos procesos, como ya se mencionó antes

Nyquist

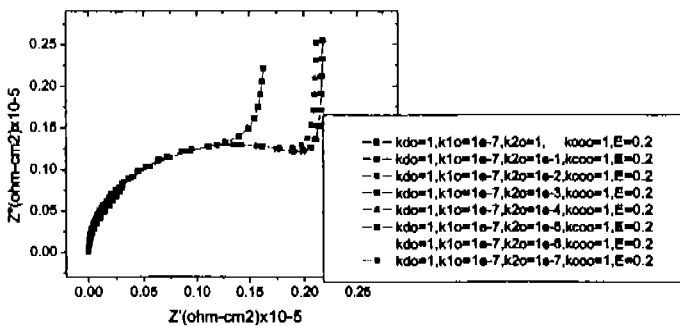


Ilustración 85 De k_{do} y k_{2o} , variables, $k_{1o}=1e-7, k_{coo}=1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

Fase

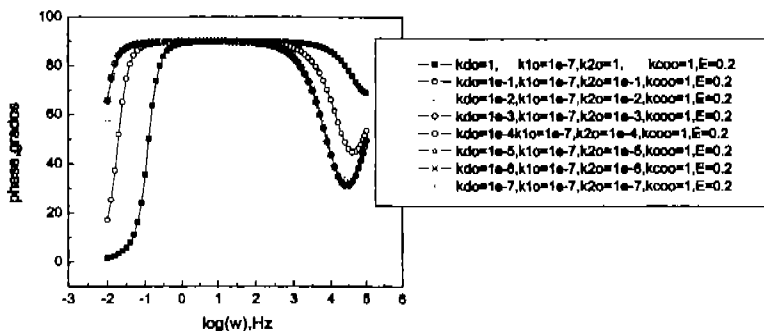


Ilustración 86 De k_{d0} y k_{20} , variables, $k_{10}=1e-7$, $k_{000}=1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

Variación de k_{10}

En las siguientes gráficas, 87 y 88 también se aprecia un comportamiento compartido por transferencia de carga y por transferencia de masa. También se presenta un comportamiento controlado en mayor parte por el transporte de masa. Se observa en el diagrama de fase que existen dos fenómenos de transporte debido al cambio de ángulo que se observa. El transporte de masa es el que tiene la mayor influencia dentro del sistema

Nyquist

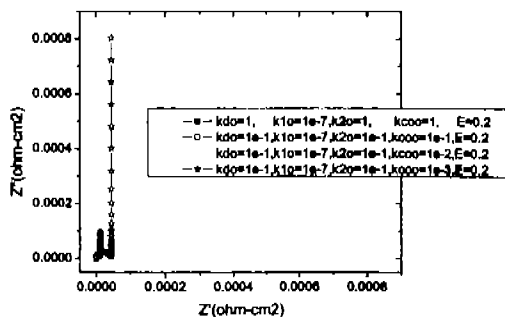


Ilustración 87 k_{10} , variable, $k_{d0}=1$ y $1e-1$, $k_{20}=1$ y $1e-1$, $k_{000}=1$ y $1e-1, 1e-2, 1e-3, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

Fase

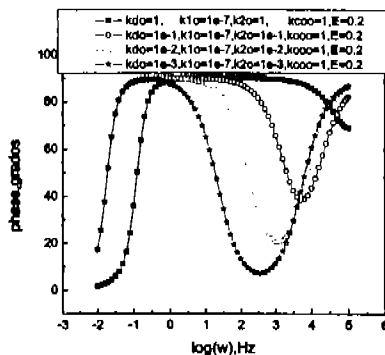


Ilustración 88 k_{10} , variable, $k_{d0}=1$ y $1e-1$, $k_{20}=1$ y $1e-1$, $k_{000}=1$ y $1e-1, E=0.2, \theta_{Co}=0.1, \theta_{OH}=0.9$

Variación de potencial

En la variación de potencial, para las gráficas 89-92 se hizo una corrida a un potencial más (positivo), 300 mV, y un potencial más negativo (cátodo), 100 mV, del potencial de 200 mV, el cual se utilizó para realizar los análisis de sensibilidad anteriores. Luego se hizo con una diferencia de potencial de 100 y 200 mv, anódico y catódico, respecto al potencial de 200 mV

En las gráficas 89 y 90, la variación de potencial es de tipo anódica, la respuesta de impedancia es de un comportamiento compartido por transporte de carga y por transporte de masa, el cual tiene mayor influencia en el sistema. Se aprecia en el diagrama de fase el cambio que existe de ángulo. El ángulo de fase indica que la interfase se está cargando.

Nyquist

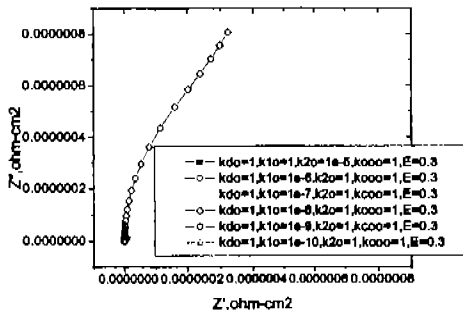


Ilustración 89 k_{1o} , variable, $k_{2o}=1, k_{coo}=1, E=0.3$

Fase

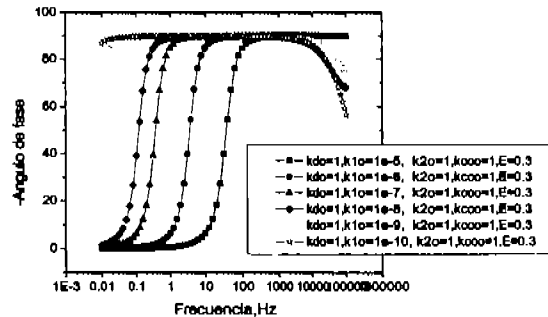


Ilustración 90 Diagrama de Fase, k_{1o} , variable, $k_{2o}=1, k_{coo}=1, E=0.3$

En las gráficas 91 y 92, el potencial es catódico, respecto a los 200 mV de los otros sistemas, se aprecia el típico comportamiento por transporte de masa, y es el típico comportamiento de un capacitor perfecto El ángulo de fase es de 90° y no

existe la presencia de otro mecanismo controlante. La superficie está completamente cargada.

Nyquist

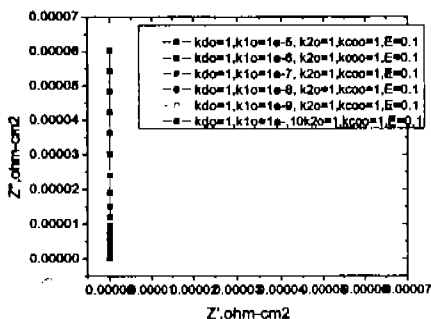


Ilustración 91 Diagrama de Nyquist, k_{1o} , variable, $k_{2o}=1, k_{coo}=1, E=0.1$

Fase

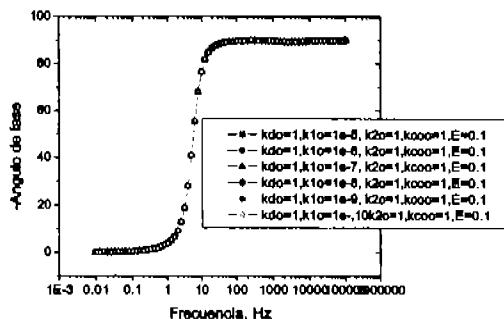


Ilustración 92 Diagrama de Fase, k_{1o} , variable, $k_{2o}=1, k_{coo}=1, E=0.1$

Variación de potencial (100 mV a 500 mV)

En el diagrama de impedancia no se aprecian bien los comportamientos, pero se ve que uno tiene el comportamiento de un capacitor. En el diagrama de fase, se observan que existen tres tipos de control, control por transporte de carga. Hay que hacer notar que ninguna de las constantes se varían conforme el potencial aumenta, estas permanecen constantes, entonces el potencial si tiene influencia en el comportamiento del sistema.

Nyquist

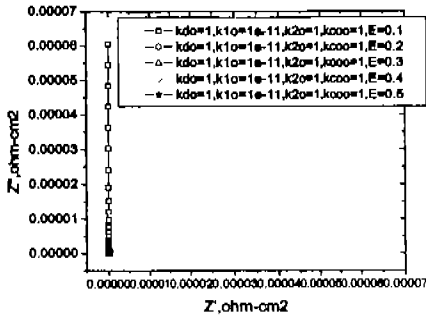


Ilustración 93 Variación de potencial, diagrama de Nyquist

Fase

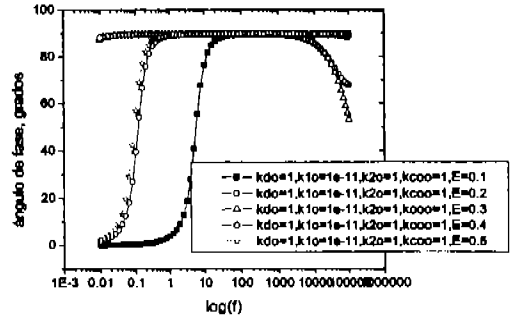


Ilustración 94. Variación de potencial, Diagrama de Fase

En las gráficas 93 y 94, existen dos tipos de control, el control por transporte de masa y el control combinado, por transporte de carga y por transporte de masa. En el diagrama de Impedancia se observa que existe un comportamiento combinado, pero no se distingue muy bien, en el diagrama de fase se aprecian los cambios de ángulo, estos indican que existe la presencia de dos tipos de control, además se logra distinguir el control por transporte de masa figuras, estrella, triángulo y círculo.

Nyquist

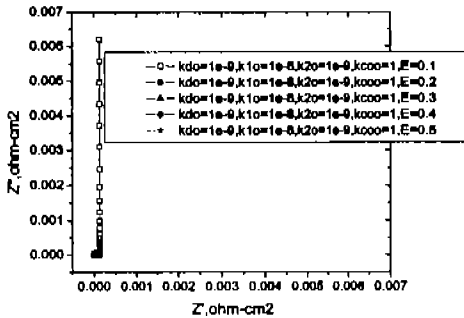


Ilustración 95. Variación de potencial, diagrama de Nyquist

Fase

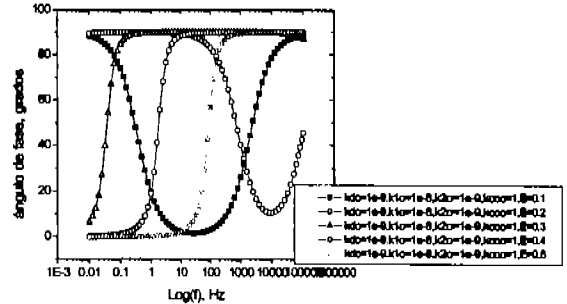


Ilustración 96. Variación de potencial, diagrama de fase.

Al terminar la validación de los datos se hace más sencillo aproximar o deducir como es el comportamiento dentro del sistema de metanol y los diferentes electrodos de trabajo.

Si se observan la gráficas de variación del modelo matemático (ver las gráficas 79-81,82-96) cuando se varía solo la constante de reacción, k_{10} , de la reacción de descomposición del agua hacia delante, presenta una tendencia similar a la del sistema de óxido de rutenio, pero también cuando se varía la constante de reacción k_{d0} de la reacción de oxidación del metanol, tiene una tendencia similar. Por lo que el proceso que puede controlar es un proceso simultáneo cuando se utiliza este electrodo.

La otra tendencia que es similar es cuando se varían las constantes de reacción k_{d0} y k_{20} (esta es la constante de reacción reversible para la descomposición del agua) presenta una tendencia similar a la vista en el Ru_2O_3 .

Pero existen los casos de las gráficas 88 – 93, estas gráficas ejemplifican mejor el comportamiento del sistema de óxido de rutenio ante la descomposición del metanol, la reacción controlante es la de la oxidación del metanol, por lo tanto el metanol tiene un transporte muy lento desde el seno de la solución hacia la interfase, que es donde ocurre la oxidación, esta oxidación como ya se mencionó es muy rápida en comparación al transporte de masa, en este caso el transporte de metanol.

En el sistema de Ti (titanio) el comportamiento es completamente diferente al del óxido de rutenio (Ru_2O_3), y se presentan dos tendencias diferentes en los sistemas del Ti (titanio) El comportamiento del titanio es de un control por activación, todos los sistemas son semicírculos capacitivos y además también está presente el control por transporte de masa, los sistemas que muestran este control son los de Ti (5M metanol – 1M de ácido sulfúrico y el 5M metanol – 5M de ácido sulfúrico)

En el titanio, el comportamiento de los sistemas con el electrolito (metanol) sin adición del electrolito de soporte es de presentar la mayor resistencia de la solución (R_s), el sistema de Ti 5M metanol es el que tiene la mayor resistencia de todos, su valor es aproximadamente de 600 ohm-cm^2 , esto se puede observar en el diagrama de Bode, la tendencia se aproxima a una línea recta a altas frecuencias, pero es una tendencia muy grande para un mayor número de frecuencias comparado con los otros sistemas, otro aspecto para esta mayor resistencia es la disminución del ángulo de fase y se presenta la perturbación a bajas frecuencias, esto se puede observar en el diagrama de fase. Con la ayuda del ajuste por circuitos equivalentes, se encontró que este sistema es el que tiene una mayor R_{ct} y se demuestra que es un sistema controlado por control cinético.

Sistema	Rs	CPE-T	CPE-P	Rp
Ti(1M CH ₃ OH)	543.9	0.00010337	0.88752	89382
		C		
Ti(1M CH ₃ OH-1MH ₂ SO ₄)	5.779	0.000107		29523
Ti(1M CH ₃ OH-5MH ₂ SO ₄)	5.796	0.0001977		28624
		Wo-R	Wo-T	Wo-P
Ti(5M CH ₃ OH-1MH ₂ SO ₄)	4.847	12047	1.797	0.87369
Ti(5M CH ₃ OH-5MH ₂ SO ₄)	3.553	12206	2.099	0.87961
		C		
Ti(5M CH ₃ OH)	603.2	0.00017571		58731

Tabla 2. Datos de ajuste por circuitos equivalentes, Solartron.

En el caso de control activacional, el sistema con una menor resistencia de la solución (Rs) es el sistema de Ti 1M metanol – 1M de ácido sulfúrico. Entonces la relación 1 – 1 es la que mejor funciona para suprimir la resistencia de la solución.

Para describir este comportamiento con la ayuda del modelo matemático (función de transferencia) ver las gráficas (94-96 y 109-111). Hay que hacer una aclaración, estas gráficas presentan a frecuencias bajas una contribución de transporte de masa, pero en el sistema de Ti (titanio) este no es parte del de nuestro sistema, solo tenemos puro control activacional. En las gráficas del modelo, las reacciones que están controlando el proceso, son las del agua reversible y la de la oxidación del metanol. Con la oxidación del metanol se genera gran cantidad de protones y estos a su vez se transforman en agua, como existen gran cantidad de protones al ser liberados por la oxidación del metanol, el transporte de masa no es el mecanismo controlante, por esa razón el control activacional es el que controla, al existir una saturación en los protones, la reacción reversible del agua es la que está controlando todo el proceso.

Ahora si analizamos a los sistemas que están controlados por el transporte de masa. Estas se ajustaron con los circuitos equivalentes utilizando los siguientes circuitos: el capacitor de fase constante (CPE, por sus siglas en Inglés) y el warburg abierto (WO, por sus siglas en Inglés), siendo necesario saber que es lo que ocurre realmente en el sistema, y por eso es necesario recurrir al modelo matemático, ver gráficas 82 – 87 y 103 – 105. En las gráficas 82 – 87, se varió la

kdo, y en las gráficas 103 -105, se varió la kdo y la k2o, por lo tanto ocurre lo mismo que con el sistema de Ru₂O₃ (óxido de rutenio), el transporte de metanol desde el seno de la solución hasta la interfase, que es donde ocurre la reacción de oxidación, es muy lento y por lo tanto este es el mecanismo que controla al sistema.

En el sistema de Pt (platino) todos presentan un comportamiento similar, que es controlado por la transferencia de carga. Los sistemas con mayor Rs, son los del Pt (1M metanol y 5M de metanol) pero cuando se le adiciona electrolito de soporte a la celda, en este caso el ácido sulfúrico, la Rs disminuye como puede ser observado en las gráficas experimentales, 51-52, 54-55, 57-58, 60-61, 62-63 para estos sistemas. El sistema con la menor resistencia es el de Pt (5M de metanol – 5M de ácido sulfúrico) Estos dos sistemas presenta el mismo comportamiento que los sistemas de Ti, además también son los que tiene una Rs mayor y además en la gráfica de Bode, presentan una tendencia lineal, a lo largo de un gran número de frecuencias y sus ángulos de fase son menores a los de los otros sistemas.

De estos dos sistemas, el que presenta un pequeña aportación por transporte de masa es el Pt (5M metanol – 5M de ácido sulfúrico), los demás sistemas tienen una contribución al transporte de masa frecuencias bajas, pero está es mínima. Esto se puede comprobar con los modelos ajustados por los circuitos equivalentes, se sabe que a mayor Rct, menor será la contribución del transporte de masa.

Sistema	Rs	C		Rp
Pt(1MCH ₃ OH)	555.5	4.8646x10 ⁻⁵		13078
		CPE-T	CPE-P	
Pt(1MCH ₃ OH-1H ₂ SO ₄)	5.085	0.00020104	0.87812	8704
Pt(1MCH ₃ OH-5H ₂ SO ₄)	4.581	0.00018982	0.88318	10041
Pt(5MCH ₃ OH-1H ₂ SO ₄)	4.708	0.00021754	0.7902	8918
Pt(5MCH ₃ OH-5H ₂ SO ₄)	3.84	0.00011146	0.90298	10858
Pt(5MCH ₃ OH)	582.4	0.00011183	0.85118	11934

Tabla 3 Datos del ajuste por circuitos equivalentes, Solartron

El sistema con mayor tendencia a tener una aportación por transporte de masa, es el sistema de Pt (1M metanol – 1M de ácido sulfúrico), su R_{ct} es la menor de todas y además a baja frecuencias se logra apreciar la aportación del control por transporte de masa.

Con ayuda del modelo matemático podemos predecir que es lo que ocurre dentro de el sistema. Un caso más preciso es el del Pt (5M metanol – 1M H₂SO₄), este es muy similar a la gráfica 114, para el caso en el que el valor de las constantes de reacción son los siguientes: $k_{d1}=1$, $k_{1o}=1e-8$, $k_{2o}=1$, $k_{coo}=1$, $E=0.2$. La reacción del metanol es más lenta que la reacción de la descomposición del agua, pero también la reacción tres del modelo donde se combinan las dos especies adsorbidas (OH_{ad} y CO_{ad}) y por lo tanto esta reacción es la que está controlando al sistema, el transporte de masa no puede ser el mecanismo controlante, debido a que el metanol reacciona y produce protones, como a su vez la descomposición del agua también produce protones, y por lo tanto existe una saturación de especies en el electrolito.

Con la ayuda del modelo matemático podemos describir que ocurre en nuestros sistemas, al observar una tendencia inicial de tener un control por activación y luego una mínima contribución por control de masa. Ya se mencionó anteriormente que es lo que ocurre con las reacciones, pero al momento de que la solución se comienza a saturar de especies que son producto de las reacciones, las especies que son los reactivos, no permiten que exista un libre paso del metanol y del agua hacia la interfase, y por eso existe una contribución en el transporte de masa. El control por activación se hace mucho más importante que el transporte de masa.

14 Conclusiones

14.1 Conclusiones de los datos experimentales

El trabajar con distintos electrodos de trabajo, permite conocer sus características cinéticas respecto de los otros y así encontrar el que mejor responde a nuestro sistema. El mejor electrodo que puede ser usando en la celda de combustible, es el de platino. El platino es el material que contiene mayor número de sitios activos y es más eficiente con la reacción electroquímica necesaria para los productos de una celda de combustible. La adición de un electrolito soporte mejora el comportamiento del sistema y permite una mejor distribución de las cargas dentro del sistema.

14.2 Conclusiones del modelo matemático

El modelo matemático es una herramienta fundamental para explicar el comportamiento dentro de un sistema de estudio. Se obtienen aproximaciones de los resultados experimentales.

14.3 Conclusiones del ajuste teórico

El ajuste teórico por circuitos equivalentes ayuda a conocer el valor de las diferentes resistencias dentro de un sistema, pero este no permite una explicación fundamental para un sistema en estudio. Sólo ayuda a simular el comportamiento de las diferentes representaciones gráficas.

14.4 Conclusiones del trabajo total

El hacer un estudio para diferentes sistemas y diferentes tipos de electrodos, es necesario la experimentación y este se logra primero haciendo un diseño de experimentos adecuado, además es necesario realizar una validación de los datos para entender lo que ocurre dentro del sistema o sistemas de estudio. Un modelo matemático, con base en una función de transferencia, es la herramienta que ayuda a entender como es el comportamiento de un sistema. Un modelo matemático explica a detalle las diferentes etapas dentro del sistema, estas etapas pueden ser los mecanismos que controlan al sistema, mecanismos de transporte y de adsorción.

La técnica de Espectroscopia por Impedancia Electroquímica, es un técnica que permite realizar una caracterización de un material sin dañarlo, además de proporcionar información mecanística (tipo de mecanismos que controlan al sistema), lo que permite realizar una mejor descripción del sistema en estudio.

La Termodinámica es una herramienta fundamental que ayuda a predecir el comportamiento de un material en un medio o sistema dado. Los diagramas de estabilidad E vs. pH, son los que describen como es el comportamiento de un material bajo condiciones de potencial y pH.

Las características principales que debe de tener un electrodo para ser utilizado en una celda de combustible son las siguientes, debe de ser inerte al sistema (no reaccionar con el medio), tener una gran cantidad de sitios activos para favorecer las reacciones electroquímicas presentes en el sistema.

El electrodo con mejores propiedades catalíticas es el platino, es el que contiene mayor número de sitios activos y también es el que termodinámicamente es estable en presencia del metanol y sus especies disociadas en un rango de pH potencial mayor.

15 Referencias

- ¹ Bard, Allen y Larry Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001
- ² Gabrielli Claude, Technical Report number 004/83, Centre National de la Recherche Scientifique Gr4 Physique des Liquides et Electrochimie Universite P et M Curie, 1998
- ³ A. Marzro-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor and N. Alonso-Vante, *Fuel Cells Vol 2* pp109-116, 2002
- ⁴ Notas del curso Metals 597 impartido por Kwdawo Osseo Asare, Penn State University, USA, 1998
- ⁵ Wolf Vielstich, *J. Braz. Chem. Vol 14, No. 4*, pp 5003-509, 2003
- ⁶ D Suman, *J Electroanal Chem* 17 pp 45-59, 1968
- ⁷ I Epelboin and M Keddarn, *J Electrochem Soc* 118, pp 1577-1582, 1971
- ⁸ I Epelboin, M Keddarn and J C Lestrade, *Faraday Disc of the Chem Soc* 56, pp 265-275
- ⁹ I Epelboin and R Wiart, *J Electrochem Soc* 118, pp 1577-1582, 1971
- ¹⁰ I Epelboin, C Gabrielli, M Keddarn and H Takenouti, *Electrochim Acta* 20 pp 913-916, 1975
- ¹¹ *Electrochemistry of Fuel Cells*, Mirna Urquidi-Macdonald, Penn State University, USA 2004.
- ¹² Charles N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill Book Company, 1980
- ¹³ Montgomery, Douglas C., *Disefio y Análisis de Experimentos*, Limusa Wiley, 2003
- ¹⁴ Pourbaix, Marcel, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*, USA NACE, 1974

Bibliografía adicional

- ¹⁵ Notas del curso Electroquímica Industrial impartido por Uziel Landau, Department of Chemical Engineering Case Western Reserve University, Cleveland OH, USA 2000
- ¹⁶ K. Wang, H. A. Gasteiger, N. M. Markovic and P. N. Ross, Jr, *Electrochim Acta* 41 pp 2587-2593, 1996
- ¹⁷ F. Seland, D. A. Harrington, R. Tunold, Department of Materials Technology and Electrochemistry, Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemistry University of Victoria., 2000
- ¹⁸ Harrington D.A., Conway, B. E., *Electrochim Acta* 32 pp 1703-1712, 1987
- ¹⁹ I Epelboin and M Keddarn, *J Electrochem Soc* 117 pp 1052-1056, 1970
- ²⁰ R Antaño-Lopez, M Keddarn, H Takenouti, *Electrochim Acta* 46 pp 3611-3617, 2001
- ²¹ P. Liu, A. Logadottir, J.K. Nørskov, Jr. *Electrochim. Acta* 48 pp 3731-3742, 1992
- ²² Zhigang Qi, Mark Hollet, Chunzhi He, Alan Attia, and Arthur Kaufman, *Electrochemical and Solid-State Letter* 6, pp A27-A29, 2002
- ²³ N. Alonso Vante, P. Bogdanoff, and H. Tributsch. *Journal of Catalysis* 190, pp 240-246., 1998
- ²⁴ Branimir N. Grgur, Nenad M. Marcovick, Chriss A. Lucas and Philip N. J. Serb. *Chem. Soc* 66, pp 785-797, 1999
- ²⁵ Osvaldo Pensado -Rodriguez, Mirna Urquidi-Macdonald, Digby D. Macdonald. *J. Electrochem. Soc.* 146, pp 1318-1325, 1999
- ²⁶ Digby D. Macdonald. *Electrochim. Acta* 35, pp 1509-1525 1990
- ²⁷ Tatsuhiro Okada, Yoshifumi Suzuki, Takuji Hirose, Takako Toda and Takeo Ozawa, *The Royal Society of Chemistry*, pp 2492-2493, 2001
- ²⁸ D. A. Harrington and b. E. Conway. *Electrochim. Acta* 32, pp 1703-1712, 1987
- ²⁹ Ryan E. Melnick and G. Tayhas r. Palmore, *J. Phys. Chem* 105, pp 1012-1025, 2001
- ³⁰ M. Keddarn, O. Rosa Mattos and Hisasi Takenouti, *J. Electrochem. Soc.* 128, pp 257-274, 1981
- ³¹ Su Zhou, Thosten Schultz, Mirko Peglow and Kai Sundmacher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, pp 347-355, 2001
- ³² L. F. P. Dick, M. B. Liboa and E. B. Castro, *J. Applied Eletrochem.* 32, pp 883-889, 2002
- ³³ Harry Hoster, Teresa Iwasita, Hermann Maunzgerter and Wolf Vielstich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, pp 337-346, 2001