



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES UTILIZADOS
EN ELECTRODOS DE CELDAS DE
COMBUSTIBLE"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

P R E S E N T A :

OMAR ROSAS CAMACHO



MÉXICO, D.F.

2005

m.343558



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.

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE: DR. ULISES CANO CASTILLO
VOCAL: DR. ELICEO SOSA HERNÁNDEZ
SECRETARIO: DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA
1er. SUPLENTE: DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS
2do. SUPLENTE: DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁZQUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

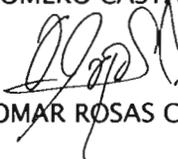
Instituto Mexicano del Petróleo

ASESOR DEL TEMA:



DR. HOMERO CASTAÑEDA LÓPEZ

SUSTENTANTE:



ING. OMAR ROSAS CAMACHO

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por soportarme y apoyarme siempre.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darle un sentido a mi vida.

Al Dr. Homero Castañeda por asesorarme no solo en este trabajo de tesis sino también en aspectos más triviales pero no menos importantes.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por encontrar la excelencia como académico y como persona. Mil gracias por todo Dr. Juan

Al Jurado que amablemente cedió parte de su tiempo para la revisión de este trabajo. Gracias por sus sugerencias.

A la generación 2003 de la maestría en Corrosión en Ciudad Universitaria. ¡a ver ahora como nos va!

A todos ustedes. ¡Ya saben quienes son!

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ALMACENAMIENTO Y CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA	2
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	6
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES	7
3.1 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	7
3.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL.....	12
3.2.1 Electro-oxidación del metanol.....	14
3.3 CATÁLISIS ELECTRÓDICA.....	16
3.3.1 Catálisis Heterogénea	19
3.3.2. Mecanismos de Reacciones Heterogéneas.....	21
3.4 CATÁLISIS EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL	24
3.4.1 Electrocatalisis de la oxidación del metanol.....	26
3.5 MODELADO DE LA INTERFASE ELECTROQUÍMICA.....	27
3.5.1 Espectroscopía de impedancia Electroquímica	28
3.5.2 Modelos de la interfase electroquímica.....	32
Método de Adsorción de Epelboin	34
Modelo de transporte de masa	38

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
CAPÍTULO 5. RESULTADOS	45
5.1 PLATINO.....	45
5.2 OXIDO DE RUTENIO.....	51
5.3 TITANIO.....	56
5.4 PLATINO, OXIDO DE RUTENIO Y TITANIO EN CH ₃ OH.....	60
5.5 PLATINO, OXIDO DE RUTENIO Y TITANIO EN CH ₃ OH:H ₂ SO ₄	64
5.6 MODELO DE FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA.....	68
5.6.1 Mecanismo de reacción y modelo	68
5.6.2 Análisis de sensibilidad del modelo	72
5.6.3 Validación del modelo	78
CONCLUSIONES	96
APÉNDICE	98

RESUMEN

En el presente trabajo se examinó la electro-oxidación del metanol sobre electrodos de Platino, Óxido de rutenio (RuO_2) y Titanio en presencia de ácido sulfúrico como electrolito soporte. El análisis de dicho proceso se llevó a cabo mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para determinar las principales etapas de control en la oxidación del metanol. Posteriormente, se propuso un mecanismo de reacción de cuatro etapas para la electro-oxidación del metanol que tomó en cuenta simultáneamente cuatro especies adsorbidas: $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ad}}$, CO_{ad} , OH_{ad} y H_{ad} . Con base en este mecanismo de reacción se desarrolló un modelo matemático bajo las condiciones de Langmuir de factores de cobertura con la finalidad de obtener una función de transferencia de la impedancia faradaica y lograr un análisis cuantitativo del comportamiento de la oxidación del metanol analizando la influencia del potencial y la adsorción de especies intermedias.

Los resultados experimentales evidenciaron control por transferencia de carga y por transporte de masa, por lo que fue necesario hacer una modificación al modelo obtenido, la cual consistió en la adición de un coeficiente de control mixto que relacionó ambos tipos de comportamiento.

Finalmente, al analizar los resultados experimentales con el modelo teórico, se encontró buena concordancia entre ambos con lo cual se puede conocer y predecir la dependencia que tiene el potencial y las especies adsorbidas sobre las etapas controlantes.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos electroquímicos han sido empleados por siglos en electrólisis industriales y conversión de energía. La ruta electroquímica es usualmente escogida por una o más de sus ventajas inherentes: la eficiencia de energía, la baja temperatura de operación, la facilidad en el control o la baja producción de desechos. En los últimos dos siglos los procesos electroquímicos se han diseminado ampliamente, desarrollando la tecnología electroquímica paralelamente al entendimiento de los fenómenos básicos durante un periodo relativamente rápido. La producción de aluminio y cloro-sosa son ejemplos de procesos que fueron inicialmente llevados a cabo por procesos químicos simples pero subsecuentemente fueron reemplazadas por procesos electroquímicos más eficientes.

La gran ventaja de los procesos electroquímicos es que la energía de enlaces químicos es convertida directamente a energía eléctrica. Debido a que la conversión de energía electroquímica no está basada en la transferencia de calor entre ambientes calientes a otros más fríos, las limitaciones indicadas por Carnot en las máquinas térmicas no son aplicables a este tipo de procesos.

Los descubrimientos formales iniciales en electroquímica comenzaron alrededor de 1800. La pila de Alessandro Volta consistía en capas alternadas de plata y zinc con sales entre ellas para llevar la corriente; esta batería cruda fue rápidamente utilizada por Nicholson y Carlisle para descomponer agua y por Humphrey Davy para aislar los metales activos sodio y potasio de sales fundidas. Michael Faraday, el asistente de Davy, hizo los más importantes avances en la era de la electroquímica. Las leyes que llevan el nombre de Faraday sirvieron de parámetro en la investigación electroquímica al ayudar a clarificar las diferencias entre cantidad de carga e intensidad de corriente eléctrica.

A principios del siglo XIX se realizaron muchos avances tecnológicos. El aluminio que era producido por vía química fue modificado por Hall y Heroult en un proceso electroquímico, Sir William Grove construyó la primera celda de combustible con la síntesis del agua y el francés Planté diseñó la pila plomo ácido 10 años antes que George Leclanché construyera la batería carbono-zinc en 1868, lo cual dio paso a una de las áreas de mayor desarrollo en la electroquímica, la generación de energía.

Al iniciar el siglo XX, los importantes desarrollos teóricos en electroquímica se dieron como resultado de un mejor entendimiento de la termodinámica. Walter Nernst hizo varias contribuciones clave, así como Julius Tafel quien relacionó la diferencia de potencial a través de la doble capa con la rapidez de reacción. Las teorías de la doble capa, primero estudiadas por Helmholtz, fueron retomadas, mejoradas y refinadas a un modelo del comportamiento de los electrolitos propuesto por Debye y Hückel^[1].

Dentro del desarrollo de los procesos electroquímicos, el aspecto energético es sin duda alguna lo que hoy en día involucra un mayor número de investigaciones y recursos tanto humanos como económicos. El crecimiento demográfico que conlleva a un mayor número de automóviles, televisores, calefacción, aire acondicionado, y servicios en general, provoca que la demanda energética vaya en ascenso.

A pesar que la tecnología electroquímica constituye un segmento de la economía, la mayor parte es dominada por la presencia de abundantes y relativamente baratas tecnologías producidas por las fuentes de hidrocarburos. Sin embargo estas fuentes de energía se agotan día con día y su uso provoca la mayor parte de la contaminación ambiental a nivel mundial.

1.1 ALMACENAMIENTO Y CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA

Dentro del contexto de las tecnologías electroquímicas para la generación de energía eficientes y ambientalmente limpias encontramos las Pilas y las Celdas de Combustible, llamadas también Pilas de Combustible o como se conocen en inglés "Fuel Cells".

Las Pilas o baterías comunes como las de carbono-zinc y plomo-ácido han sido usadas en un gran número de aplicaciones. Estos dispositivos junto con las celdas de combustible convierten la energía química directamente en energía eléctrica. Existen diversos tipos de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía dependiendo de las aplicaciones. Las baterías son consideradas almacenes de

energía en el sentido que solamente utilizan los reactivos químicos que originalmente se le suministra. Existen dos tipos de baterías: primarias y secundarias.

Las baterías primarias son de un solo uso, es decir, funcionan hasta que los reactivos que almacenan se agotan y no pueden producir más energía (por ejemplo la batería carbono-zinc).

Las baterías secundarias son aquellas que tienen la capacidad de ser reutilizadas, esto es, los productos obtenidos en las reacciones químicas pueden revertirse y formar los reactivos que les dieron origen. La parte importante en estos dispositivos es la rapidez de descarga así como los ciclos de carga-descarga.

Una celda de combustible es un diferente tipo de batería secundaria. En este caso la energía es almacenada en un contenedor externo en vez de hacerlo dentro de la celda donde se encuentran los electrodos. Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica con base en reacciones electroquímicas. Esta es una tecnología con amplias perspectivas para la producción de electricidad no contaminante, además, se complementa de excelente manera en la cogeneración de energía con sistemas alternos (viento, celdas fotovoltaicas, etc)^[2].

La manera en que funcionan las Celdas de Combustible es llevando a cabo reacciones simultáneas de oxidación (anódicas) y reducción (catódicas) las cuales ocurren simultáneamente sobre electrodos generando energía de manera espontánea.

Uno de los principales motivos por los que no se ha desarrollado a gran escala el uso de las Celdas de Combustible es porque a pesar que las reacciones electroquímicas ocurren, éstas no se llevan a cabo con la rapidez de reacción necesaria para la producción de energía teórica como lo predice la termodinámica.

Una de las áreas de mayor investigación en la tecnología de celdas de combustible es el desarrollo de materiales electródicos que favorezcan las reacciones de interés provocando con ello un aumento en la eficiencia del proceso. Entre los materiales que ofrecen una mejor respuesta se encuentran los metales nobles como el platino, rodio, rutenio, paladio, iridio y las aleaciones que se den entre éstos dependiendo de las reacciones necesarias para el tipo de celda de combustible.

En las celdas de combustible generalmente se emplea hidrógeno para la reacción de oxidación y oxígeno para la reacción de reducción, produciendo agua y electricidad; sin embargo, debido a la dificultad que presenta la producción, almacenamiento y manipulación del hidrógeno, se ha recurrido a otro tipo de compuestos. Una de las opciones son los compuestos hidrogenados como el metanol (CH_3OH), siendo las reacciones electroquímicas de la Celda de Combustible de Metanol la oxidación del metanol en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo.

Debido a que el tipo de reacción en la celda de metanol o DMFC por sus siglas en inglés (Direct Methanol Fuel Cell) produzca compuestos indeseables como el CO que limita las zonas activas y el hecho que la alimentación del combustible sea líquida, provoca que la búsqueda de los materiales electródicos se aún más elaborada para encontrar aquellos que ofrezcan mayores eficiencias.

Las celdas de combustible de metanol (DMFC) tienen una gran proyección a futuro en la industria automotriz, sin embargo sus aplicaciones hoy en día son palpables en dispositivos portátiles. Las aplicaciones portátiles son unidades independientes productoras de energía eléctrica, relativamente pequeñas, cuyo poder eléctrico se encuentra en el intervalo de un par de Watt hasta 1000 Watt. Su empleo obedece más a propósitos de comodidad que de consideraciones ambientales y son probablemente el sector de más rápido crecimiento para las celdas de combustible. Algunos buenos ejemplos de las aplicaciones en donde se produce energía eléctrica por medio de éstos dispositivos son los teléfonos celulares, las computadoras portátiles, cámaras fotográficas y de video y en general artefactos electrónicos de baja o mediana demanda energética.

Una de las ventajas que ofrece este tipo de dispositivos es que a diferencia de las baterías secundarias en donde se necesita otra fuente de energía para reactivarlas, en aquellas la energía seguirá produciéndose a medida que se alimenta el combustible a los electrodos. Una razón por la cual no se ha expandido el uso de estos dispositivos es porque las baterías primarias han alcanzado un desarrollo muy importante en los últimos años.

En el presente trabajo se realizaron ensayos para estudiar la electro-oxidación del metanol y de combinaciones de metanol con ácido sulfúrico como electrolito soporte. Los sustratos en donde se llevó a cabo la oxidación del metanol fueron Platino, Titanio, y Óxido de rutenio (RuO_2) debido a las propiedades electrocatalíticas que presentan estos materiales^[3]. La elección del ácido sulfúrico como electrolito soporte se debió a la poca influencia del H_2SO_4 en la corriente del sistema y el considerable aumento en la movilidad iónica del electrolito evitando mecanismos de migración^[4]. El análisis de dichos ensayos se llevó a cabo basado en la respuesta que ofrece el sistema al perturbarlo con una señal de corriente alterna a diferentes frecuencias mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Además, se propuso un mecanismo de reacción para la oxidación del metanol con el que se obtuvo una Función de Transferencia en Impedancia en función de los sitios activos en la superficie metálica, la influencia del potencial aplicado y de la concentración de las especies. Finalmente se relacionaron los resultados experimentales con el modelo propuesto en una validación del mecanismo de reacción.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

El comportamiento electro-catalítico de los materiales depende no solo de sus propiedades intrínsecas sino del sistema en que se encuentren, en el cuál se presentan variables que es necesario reconocer y tomar en cuenta para poder entender y controlar dicho comportamiento. Mediante la técnica de Impedancia Electroquímica es posible obtener información acerca de los mecanismos de control en un proceso electroquímico, lo cual, nos permite inferir las variables que afectan el proceso.

Los objetivos de este trabajo son:

- Reconocer y caracterizar las etapas de control en el proceso de oxidación de CH_3OH sobre distintos sustratos en diferentes concentraciones del electrolito.
- Proponer un mecanismo de reacción para la oxidación del metanol tomando en cuenta 4 especies adsorbidas simultáneamente.
- Identificar las variables involucradas con el fin de elaborar un modelo determinístico mediante una función de transferencia que englobe variables como potencial, concentración y especies adsorbidas para evaluar aquellas que más influyan en el proceso.
- Relacionar los resultados experimentales con el mecanismo de reacción mediante la verificación y validación del modelo obtenido.

CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

3.1 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

A mediados del siglo XIX, William Grove descubrió el principio operativo básico de las celdas de combustible mediante la síntesis del agua para generar electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno y lo definió de la siguiente manera^[5]:

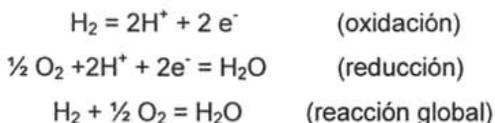
“Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que continuamente convierte energía química en energía eléctrica en tanto el combustible y el oxidante son suministrados.”

A pesar del desarrollo de las celdas de combustible, no es sino hasta la mitad del siglo XX que se encuentra una aplicación práctica dando lugar a investigación básica y aplicada acerca de éste tema. Actualmente, las celdas de combustible se han desarrollado comercialmente en tres principales aspectos: transporte, generadores estacionarios de poder y aplicaciones portátiles.

En el sector del transporte, las celdas de combustible son el principal competidor de los motores a combustión interna debido a su alta eficiencia al funcionar electroquímicamente en vez de ser una máquina térmica, además de su bajo consumo de energía. Lo que las hace aún más atractivas para el transporte es el hecho de las bajas emisiones, lo cual incluso se ha convertido en materia de debate político y ha forzado a las compañías automotrices a un mayor desarrollo en nuevas unidades.

Las plantas generadoras de energía son también un gran mercado para la tecnología de las celdas de combustible. La reducción de emisiones de CO₂ es un argumento importante para el uso de esta tecnología, sobre todo en pequeñas plantas de potencia en ambientes domésticos (5-10 kW), o para sistemas remotos. El mercado portátil se encuentra menos definido, sin embargo, se vislumbra un mercado potencial en bajos intervalos de potencia (1 kW) como unidades auxiliares en automóviles, telefonía celular y equipo de cómputo.

Existe una gama de celdas de combustible que pueden ser caracterizadas por el electrolito que usan, sin embargo el funcionamiento es el mismo: en el ánodo, un combustible (usualmente hidrógeno) es oxidado produciendo electrones y protones y en el cátodo, el oxígeno es reducido. Los protones o el oxígeno son transportados para reaccionar y producir energía eléctrica y agua de acuerdo a las siguientes reacciones.



A grandes rasgos, es posible clasificar las celdas de combustible de acuerdo a algunas características propias del funcionamiento de cada una de ellas. En las tablas 3.1.1 y 3.1.2^[6] se presentan las características más representativas de las celdas de combustible y su clasificación.

En el desarrollo de las celdas de combustible, la celda de combustible alcalina tiene una de las más amplias historias, ya que fue la primera desarrollada para un sistema real en 1930 y esta tecnología fue posteriormente utilizada para el programa espacial Apolo. Las AFC (por sus siglas en inglés) tienen como principal problema el que los electrolitos fuertemente alcalinos absorben CO_2 , lo cual eventualmente reduce la conductividad del electrolito, esto significa que H_2 reformado no puede ser utilizado al contener partes de CO_2 , por lo que su empleo se limita a casos de alto desarrollo tecnológico.

Tabla 3.1.1 Datos Operativos de las Celdas de Combustible

Tipo de Celda	Electrolito	Temperatura de Operación	Reacción Electroquímica	Combustible Primario	Oxidante
Membrana de Electrolito Polimérico (PEM)	Polímero Orgánico Sólido.	60-100 °C	$H_2=2H^++2e^-$ ánodo $\frac{1}{2} O_2+2H^++2e^-=2H_2O$ cátodo $\frac{1}{2} O_2+H_2=H_2O$ celda	H ₂	O ₂
Celda de Combustible de Metanol (DMFC)		50-100 °C	$CH_3OH + H_2O=CO_2+6H^++6e^-$ $\frac{3}{2} O_2+6H^++6e^-=3H_2O$ $CH_3OH+\frac{3}{2} O_2=CO_2+2H_2O$	Metanol	O ₂
Celda de Combustible Alcalina (AFC)	Disolución de Hidróxido de Potasio empapando una matriz	90-100 °C	$H_2+2(OH)^-=2H_2O+2e^-$ ánodo $\frac{1}{2} O_2+H_2O+2e^-=2(OH)^-$ cátodo $H_2+\frac{1}{2} O_2=H_2O$ celda	H ₂	O ₂
Celda de combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico líquido empapando una matriz	175-200 °C	$H_2=2H^++2e^-$ ánodo $\frac{1}{2} O_2+2H^++2e^-=H_2O$ cátodo $\frac{1}{2} O_2+H_2=H_2O$ celda	Gas natural, H ₂	O ₂
Celda de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC)	Disolución líquida de litio, sodio y/o carbonatos de potasio, empapando una matriz	600-1000 °C	$H_2+CO_3^{2-}=H_2O+CO_2+2e^-$ ánodo $\frac{1}{2} O_2+2H^++2e^-=H_2O$ cátodo $H_2+\frac{1}{2} O_2=H_2O$ celda	Gas natural, gas carbónico	O ₂
Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)	Óxido de Zirconio sólido al que se le agrega una pequeña cantidad de Ytria	600-1000 °C	$H_2+O^2-=H_2O+2e^-$ ánodo $\frac{1}{2} O_2+2e^-=O^2-$ cátodo $H_2+\frac{1}{2} O_2=H_2O$ celda	Gas natural, gas carbónico	O ₂

Tabla 3.1.2 Características de las Celdas de Combustible

Tipo de Celda	Eficiencia		Componentes	Aplicación	Ventajas	Desventajas
	Teórica	Práctic				
Membrana de Electrolito Polimérico (PEM)	83	60	Celda Transformador	Transporte Portátiles Electricidad útil	Menos problemas de corrosión y mantenimiento Bajas temperaturas Rápida respuesta de arranque.	Bajas temperaturas requieren catalizadores costosos Alta sensibilidad a impurezas
Celda de Combustible de Metanol (DMFC)	80	40-50	Reformador Celda Transformador	Electricidad útil Portátiles Transporte	Bajas temperaturas de operación Disponibilidad de combustible	Bajas eficiencias Producción de subproductos
Celda de Combustible Alcalina (AFC)	83	60	Celda Desagüe Transformador	Militar Aeroespacial.	La reacción en el cátodo es más rápida en electrolito alcalino	Costos eliminar el CO ₂ del combustible
Celda de combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)	80	55	Reformador Convertidor Generador de vapor Celda Transformador Intercambiador de calor	Transporte Electricidad útil	Alcanza eficiencias arriba del 85% en cogeneración de electricidad y calor	Necesita Pt como catalizador Otorga baja corriente y potencia
Celda de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC)	78	55-65	Generador de vapor Celda Transformador Balance de equipo por calor para turbinas de vapor o calentadores.	Electricidad útil	Ventajas de la alta temperatura	La alta temperatura favorece la corrosión y avería en los componentes de la celda
Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)	73	60-65	Pre-reformador Generador de vapor Celda Transformador Balance de equipo por alta temperatura	Electricidad útil	Ventajas de la alta temperatura Ventajas del electrolito sólido	Favorece la corrosión y presenta averías en componentes de la celda

La celda de combustible de membrana intercambiadora de protones toma su nombre de la membrana polimérica especial que se utiliza como electrolito. Las membranas intercambiadoras de protones fueron inicialmente diseñadas para la industria cloro-álcali por DuPont y actualmente han sido exitosamente instrumentadas al combinar cátodo, ánodo y electrolito en una unidad compacta en un arreglo de un espesor no mayor de un par de cientos de micras que se ha convertido en el corazón de la celda de combustible generando energía eléctrica con voltajes superiores a 1 V y potencias de 1 W/cm^2 . La membrana necesita la presencia de agua para transportar los protones efectivamente lo que limita el uso de la celda debido a la temperatura de operación, aún operando bajo presión, debe trabajar por debajo de los $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo tanto el desarrollo tecnológico para estas celdas se basa en aspectos catalíticos. El arreglo de membrana-electrodos se encuentra típicamente ubicado entre un par de placas colectoras de corriente, las cuales son maquinadas con canales para distribuir adecuadamente combustible y oxidante al arreglo de la membrana.

Al igual que las celdas de membrana, las celdas de Ácido Fosfórico toman su nombre de acuerdo al electrolito que utilizan, el cual es H_3PO_4 . Este tipo de celdas ha sido diseñado principalmente para generación de media escala logrando sistemas de 200 kW por cientos de horas de operación. Sin embargo, en comparación con las alcalinas y las de membrana logran sólo pequeñas densidades de corriente.

Las dos celdas de alta temperatura, carbonato fundido y óxidos sólidos, han sido consideradas principalmente para producción de energía a gran escala. En estos sistemas, los electrolitos consisten de materiales transportadores de aniones tales como O^{2-} y CO_3^{2-} . Estas dos celdas tienen dos mayores ventajas sobre las celdas de baja temperatura. Primero, pueden lograr altas eficiencias eléctricas, lo que las hace óptimas para la producción en plantas estacionarias; y segundo, las altas temperaturas de operación permiten procesamiento directo del combustible como el gas natural, esto reduce la complejidad de sistema comparada con las de baja temperatura.

3.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL

En el siglo pasado, en la década de los 60, emergió la esperanza de una celda de alimentación directa en forma líquida, así se planteó la idea de utilizar metanol como combustible. En ese momento ya se utilizaba metanol como combustible aunque en forma indirecta necesitando procesos de reformación para obtener hidrógeno a partir de su descomposición, pero al utilizarlo de manera directa se eliminaba un paso en el proceso tornándolo más simple. Sin lugar a dudas una de las más elegantes soluciones para el problema del combustible fue la elaboración de celdas alimentadas por combustible líquido; la celda de combustible de metanol (DMFC) se presentó como dicha solución. Para el funcionamiento de las celdas de metanol se pensó en electrolitos ácidos en vez de alcalinos debido a que no se afectan por el CO_2 producido en la oxidación del metanol, además que la remoción de agua es mucho más simple ya que es producida en el cátodo y se remueve con un exceso de aire, mientras que en electrolitos alcalinos es producida en el ánodo en donde es más complicado su transporte y remoción.

La celda directa de metanol es frecuentemente considerada como el sistema ideal de celda de combustible dado que el hecho de operar con combustible líquido, resulta adecuado para la industria del transporte, además, el sistema es más simple que las celdas con reformadores que obtienen el hidrógeno a partir del mismo metanol, lo que eleva los costos. Desafortunadamente la comercialización de las celdas de metanol ha sido impedido por su pobre respuesta comparada con las celdas H_2/O_2 en cuanto a la potencia generada por la celda. Quizás la limitación más grande de las celdas de metanol es la baja eficiencia de los electrodos, dando lugar a un amplio campo de investigación acerca de las propiedades catalíticas de distintos materiales para elevar la eficiencia de las reacciones y por ende la eficiencia de la celda; al parecer, solamente electrodos de platino o base platino muestran actividad razonable y la estabilidad requerida. Es por ello que resulta imperante el estudio de distintos materiales en condiciones variables para encontrar un mejor desempeño de la celda.

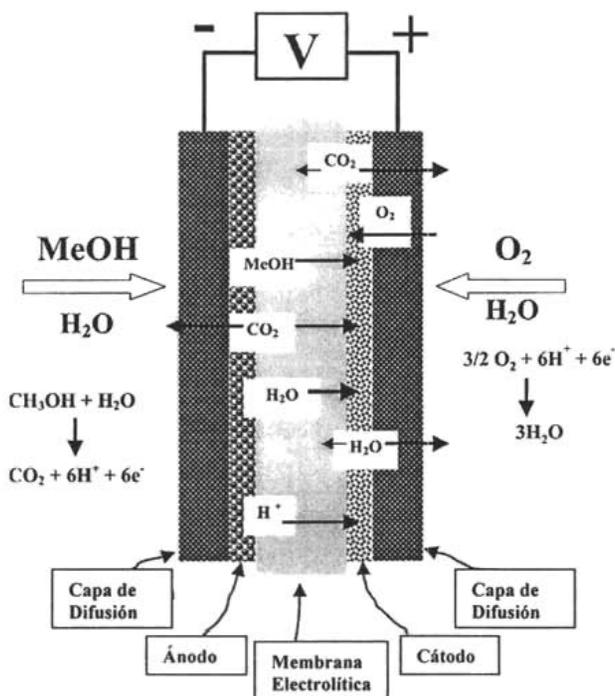
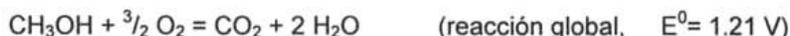
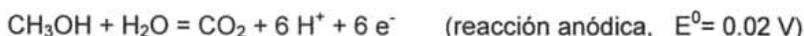


Figura 3.2.1 Funcionamiento de celda de combustible de metanol^[7]

Como se puede observar en la figura 3.2.1, metanol y agua reaccionan electroquímicamente. El metanol es electro-oxidado en el ánodo para producir dióxido de carbono, protones y electrones. Un medio ácido es ventajoso en cuanto a que el CO₂ forma carbonatos en condiciones alcalinas.

Los protones producidos en el ánodo migran a través de la membrana polimérica hacia el cátodo en donde reaccionan con el oxígeno para producir agua. Los electrones producidos en el ánodo llevan consigo la energía de la reacción química y viajan a través del circuito externo donde pueden hacer trabajo útil. Las reacciones involucradas de manera global son las siguientes:



A pesar que se presentan reacciones favorables termodinámicamente, en la práctica ambos electrodos son limitados cinéticamente debido a la naturaleza irreversible de las reacciones. En ambos casos un efecto del sobrepotencial cinético o activacional limita la rapidez de las reacciones, lo cual reduce el potencial de la celda entre 400 y 600 mV. El otro problema de eficiencia se relaciona con el efecto del transporte de masa. En el ánodo depende de qué tan fácilmente llegue el combustible a la estructura de los electrodos y qué tan eficientemente se retire el CO_2 formado. Para facilitar la difusión, generalmente se utilizan ánodos porosos en naturaleza soportados en superficies conductoras porosas como la fibra de carbono. En el cátodo se presentan problemas similares; el diseño del cátodo no es muy distinto del ánodo, solamente que en este caso se busca una mayor difusión del aire a la superficie del mismo. Como en el ánodo, la estructura se diseña para retirar los productos, en este caso agua.

3.2.1 ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL

Considerando solamente la termodinámica de la celda de metanol, en principio el metanol debería ser oxidado espontáneamente a 0.02 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Similarmente, el oxígeno debería ser reducido espontáneamente cuando el potencial catódico se encuentra abajo de 1.23 V vs ENH. Debido a esto la celda de metanol debe producir un voltaje de celda de 1.21 V vs ENH con una eficiencia de celda del 100% independiente de la demanda de corriente. En realidad las reacciones presentan una pobre cinética, lo que deja ver el hecho que los procesos electroquímicos son sustancialmente más complejos que los presentados arriba en las reacciones.

La electro-oxidación del metanol a CO_2 involucra la transferencia de seis electrones y es altamente improbable que se transfieran simultáneamente. Es también probable que la transferencia parcial de electrones proporcione un rango de soluciones

intermedias estables. Es presumible que especies adsorbidas deben presentarse en el electrodo de platino y provocar la pobre actividad catalítica de la oxidación del metanol.

Los mecanismos postulados por Parsons y Vandernoot se presentan como^[5]:

- Electrosorción de metanol sobre la superficie catalítica para formar intermedios conteniendo carbono.
- Adición de oxígeno para generar CO₂ con las especies intermedias

Existe un gran número de mecanismos propuestos para la electro-oxidación del metanol^[7-48]. A pesar que la inmensa mayoría de mecanismos acepta la poca probabilidad de una múltiple transferencia de electrones y propone que la oxidación se lleva a cabo en una serie de pasos, no esclarecen con exactitud cómo ocurre.

Se ha postulado de manera general que el proceso sigue reacciones paralelas formando formaldehído y ácido fórmico; esta "contaminación" es subsecuentemente convertida, por la reacción con iones hidroxilo o agua, en dióxido de carbono, sin embargo, incluso la formación de estos compuestos presenta una gran dificultad al tratar de encontrar los mecanismos por los que ocurre.

A pesar de haber demostrado experimentalmente mediante técnicas analíticas la formación de los compuestos mencionados anteriormente, se ha encontrado también un compuesto con una mayor presencia: el CO^[34]. Este compuesto intermedio ha generado un gran número de investigaciones en la electro-oxidación de metanol debido a su característica de adsorberse sobre la superficie del electrodo anódico.

La adsorción de las especies intermedias es la principal causa de la baja eficiencia de las celdas de combustible de metanol^[37]. En la adsorción de estas especies sobre la superficie del electrodo anódico se ocupan sitios activos en los que se podría oxidar el metanol.

Muy pocos materiales son capaces de adsorber metanol. En soluciones ácidas solamente el platino o aleaciones base platino han mostrado la actividad requerida y la estabilidad química necesaria. Se cree que el mecanismo por el cual se oxida el metanol es un despojo secuencial de protones y electrones formando compuestos intermedios, de tal manera que a potenciales por debajo de 450 mV^[36,39,42], la

superficie de platino puro se encuentra contaminada por una capa fuertemente unida de CO adsorbido. La electrosorción de metanol no puede llevarse a cabo hasta que la superficie queda libre del CO al oxidarse a CO₂, el cual, es desorbido con facilidad. A potenciales debajo de 450 mV, este proceso ocurre a una rapidez insignificante y por ende la superficie del platino permanece contaminada en este intervalo de potencial. Esto ha llevado a una intensa búsqueda de nuevos materiales que se puedan combinar con el platino para promover los procesos de interés. Los elementos binarios metálicos (por ejemplo el rutenio) modifican las propiedades electrónicas del catalizador debilitando los enlaces entre el platino y la superficie intermedia. Además, elementos como el rutenio, el estaño, el plomo o el rodio se asocian con un alto número de pasos en la oxidación del metanol y son capaces de proveer sitios adyacentes de reacción facilitando el proceso de oxidación.

3.3 CATÁLISIS ELECTRÓDICA

Las reacciones catalíticas son empleadas desde la antigüedad, en donde se utilizaban diversos materiales para poder transformar ciertas sustancias en otras (por ejemplo, azúcares a etanol). El término "catálisis" fue introducido por Berzelius en la primera mitad del siglo XIX para explicar reacciones de descomposición proponiendo que los catalizadores eran sustancias con poderes que influyen en la afinidad de las sustancias. Una definición válida incluso hoy en día fue formulada por Ostwald en 1895^[49]:

"Un catalizador acelera una reacción química sin afectar la posición del equilibrio"

Aunque al principio se asumió que los catalizadores permanecían sin cambio durante el curso de la reacción, ahora es conocido que se encuentran involucrados en enlaces químicos con los reactantes durante el proceso catalítico.

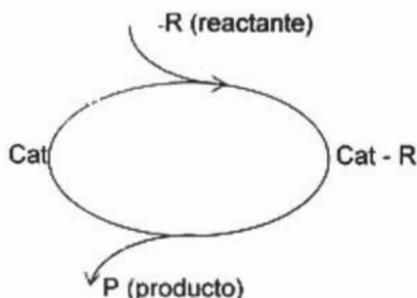


Figura 3.3.1 Actividad del catalizador

Como se observa en la figura 3.3.1, en teoría, un catalizador ideal no debe ser consumido, pero en la práctica esto no es posible. El catalizador sufre cambios químicos y su actividad disminuye, en este caso, debe ser regenerado o reemplazado.

Además de acelerar reacciones, los catalizadores tienen otra importante propiedad, pueden influenciar la selectividad de reacciones químicas. Esto significa que productos completamente diferentes pueden ser obtenidos del mismo material utilizando diferentes sistemas catalíticos.

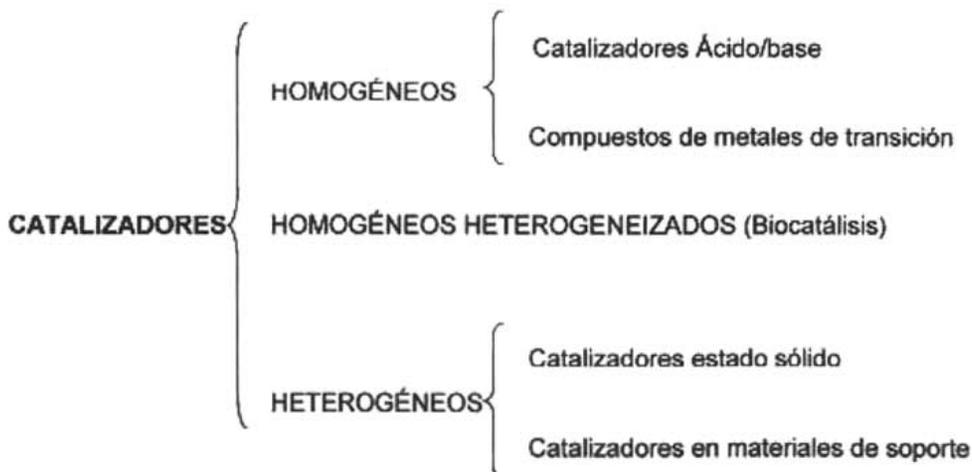
Los catalizadores pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos, aunque la mayoría de éstos se ocupan industrialmente en las dos últimas fases y sus principales propiedades son:

- Actividad
- Selectividad
- Estabilidad

La actividad es una medida de qué tan rápido se llevan a cabo una o más reacciones en presencia de un catalizador y se define en términos cinéticos. La selectividad de una reacción es la fracción de material inicial que es convertido al producto deseado y es expresada por la relación entre la cantidad de producto deseado y la cantidad reaccionante. La estabilidad química, mecánica o térmica determina su tiempo de vida, es influida por factores como la contaminación del sistema.

Los catalizadores pueden ser clasificados de acuerdo a varios criterios, estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. De acuerdo a este último

criterio existen dos grandes grupos, catalizadores heterogéneos y catalizadores homogéneos como se muestra en el cuadro siguiente:



Los procesos catalíticos que toman lugar en una fase uniforme gaseosa o líquida son clasificados como catalizadores homogéneos. Son compuestos químicos definidos o complejos coordinados, los cuales junto con el reactante se encuentran dispersos molecularmente en el medio de reacción.

Los catalizadores heterogéneos se encuentran en diferentes fases, generalmente el catalizador es un sólido y los reactantes se encuentran en fase gas o líquida.

Los biocatalizadores son moléculas proteicas de tamaño coloidal, algunas de estas actúan en forma disuelta en células mientras otras son enlazadas químicamente en la membrana celular.

Mientras que para los catalizadores heterogéneos las fronteras siempre están presentes entre el catalizador y los reactantes, en la catálisis homogénea se encuentran en la misma fase y debido a su alto grado de dispersión, exhiben una mayor actividad por unidad de masa que los catalizadores heterogéneos permitiendo el uso de bajas concentraciones. La principal desventaja de los catalizadores homogéneos es la separación del producto y el catalizador, lo cual no sucede con los catalizadores heterogéneos que se pueden separar por simples métodos como filtración o centrifugación, mientras que en los homogéneos es necesaria una

destilación o una extracción líquido-líquido. En la tabla 3.3.1 se resumen algunas de las propiedades de cada tipo de catalizador.

Tabla 3.3.1 Propiedades de los catalizadores

	Catalizadores Homogéneos	Catalizadores Heterogéneos
<i>Efectividad</i>		
Centros activos	Todos los átomos	Átomos de la superficie
Concentración	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Menor
Problemas de difusión	Prácticamente ausente	Presente
Condiciones de reacción	Amplia (50-200 °C)	Severa (>250°C)
Aplicabilidad	Limitada	Amplia
Pérdida de Actividad	Reacción irreversible con productos.	Sinterizado del metal.
<i>Propiedades</i>		
Estructura/Estequiometría	Definida	Indefinida
Posibilidades de Modificación	Alta	Baja
Estabilidad Térmica	Baja	Alta
<i>Separación</i>		
Reciclado	Laboriosa	Lecho fijo
Costo de las pérdidas	Posible	Innecesario (lecho fijo) o fácil (suspensión)
	Alto	Bajo

3.3.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Las reacciones catalizadas heterogéneamente son compuestas por pasos químicos y físicos puramente. Para que los procesos catalíticos se lleven a cabo es necesario transportar los materiales iniciales hasta el lugar de la reacción, por lo que además de las reacciones químicas los procesos de difusión, adsorción y desorción son importantes.

Es importante distinguir entre procesos de adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción). La fisorción es el resultado de fuerzas de van der Waals, fuerzas atractivas dipolo-dipolo y dipolo inducido, en donde la energía de adsorción es comparable en magnitud con el calor de evaporación de los adsorbatos. En la

quimisorción los enlaces químicos son formados entre el catalizador y el material inicial e involucra intercambio electrónico. Las moléculas resultantes en la superficie son mucho más reactivas que las moléculas adsorbidas libres y las energías de adsorción son comparables en magnitud con los calores de reacción química. Ambos tipos de adsorción son exotérmicos, por lo que al elevar la temperatura disminuye la cantidad de adsorbatos al equilibrio. La fisisorción es rápida y el equilibrio es rápidamente alcanzado, mientras que la quimisorción requiere generalmente altas energías de activación. La superficie también tiene un papel importante en la adsorción, tanto en magnitud como en el tipo. Mientras que en la fisisorción sólo la magnitud del área es importante, en la quimisorción es altamente específica. Las diferencias entre fisisorción y quimisorción se muestran en la tabla 3.3.2.

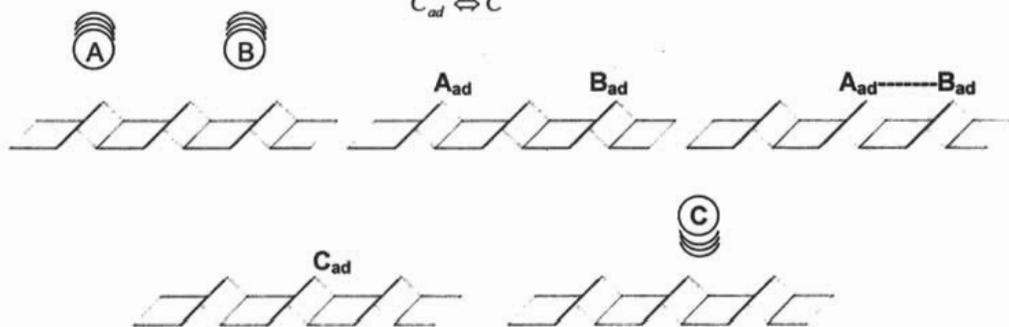
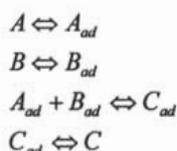
Tabla 3.3.2 Características de los procesos de fisisorción y quimisorción

	FISISORCIÓN	QUIMISORCIÓN
Causa	Fuerzas de van der Waals, no hay transferencia de electrones.	Fuerzas covalentes/electrostáticas, transferencia de electrones.
Adsorbentes	La mayoría de sólidos.	Algunos sólidos
Adsorbatos	Todos los gases debajo de puntos críticos.	Algunos gases reactivos disociación en átomos, iones.
Intervalo de Temperatura	Bajas temperaturas	Altas temperaturas
Calores de Adsorción	Bajo aproximado al calor de fusión. Siempre exotérmica.	Alto, aproximado al calor de reacción. Usual exotérmica
Rapidez	Muy rápida	Dependiente de la temperatura
Energía de Activación	Baja	Generalmente alta
Superficie cubierta	Multicapas	Monocapas
Reversibilidad	Altamente reversible	Frecuentemente reversible
Aplicaciones	Determinación de áreas y tamaños de poros.	Determinación de concentraciones superficiales, cinética, rapidez de adsorción y desorción, determinación de centros activos

3.3.2 MECANISMOS DE REACCIONES HETEROGÉNEAS^[5,49]

Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (1921).

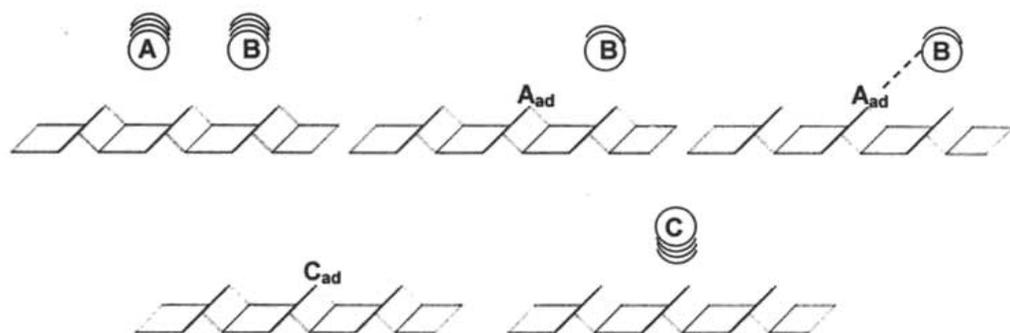
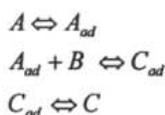
Este mecanismo está basado en la siguiente suposición: Ambos reactivos, A y B, son adsorbidos sin disociación en diferentes sitios libres de la superficie catalítica. Esto es seguido por la reacción superficial actual para dar el producto definitivo:



Cada uno de los pasos puede ser la etapa determinante, aunque generalmente se acepta que la reacción entre las dos especies adsorbidas lo es.

Mecanismo de Eley-Rideal (1943)

En este mecanismo solamente una de las especies reaccionantes se encuentra adsorbida en la superficie del catalizador. En el estado activado, el adsorbato reacciona con el material inicial en la fase no sólida para dar un producto final. En este caso sólo el grado de recubrimiento de A es decisivo para la cinética de la reacción:



Existen diferentes aspectos de igual importancia en la catálisis heterogénea. Los de mayor relevancia son los efectos energéticos, geométricos y los electrónicos.

La quimisorción y los aspectos energéticos son aspectos importantes en la catálisis heterogénea, los centros activos en la superficie del catalizador son probablemente el resultado de valencias libres o defectos de electrones, los cuales debilitan el enlace en las moléculas adsorbidas. En ocasiones, el producto de transición formado puede estar tan fuertemente enlazado a la superficie que su desorción o futura reacción se dificulta. En este caso el catalizador está contaminado por el producto y se vuelve inactivo.

La geometría es otra propiedad a considerar en la quimisorción, por lo que la porosidad y la superficie de los sólidos deben tomarse en cuenta. El factor geométrico significa que una molécula tiene que ser adsorbida de tal manera que ajuste apropiadamente en la superficie atómica para que pueda ser activada. Si se asume que la molécula adsorbida es tan grande que ocupa más de un sitio activo, es claro que los efectos geométricos tienen gran importancia. Una de las primeras predicciones elaboradas con base en los efectos geométricos fue que la quimisorción de moléculas diatómicas debe depender fuertemente de los parámetros de red en los catalizadores metálicos. Aparentemente muchos de los mejores catalizadores tienen

estructura cúbica centrada en las caras además de presentar ciertas distancias interatómicas propias de cada proceso.

El concepto de factores electrónicos en catálisis relaciona la estructura electrónica de los sólidos y la reactividad de los adsorbatos intermedios. En cuanto a factores electrónicos es necesario hacer una diferenciación en el comportamiento de dos tipos de catalizadores sólidos: Los catalizadores Ácido/Base y los catalizadores Redox.

Los catalizadores Ácido/base, o iónicos, no llevan cargas móviles y se comportan como aislantes. Con el incremento en la temperatura la propiedad aislante es parcialmente perdida. En este caso la carga es llevada por iones, principalmente protones y requieren especies intermedias.

En el grupo de catalizadores Redox, éstos exhiben conductividad eléctrica con electrones móviles, el enlace químico se rompe con la ayuda del catalizador lo que lleva a la formación de radicales seguida de transferencia de electrones entre los reactantes. Los catalizadores redox típicos son metales, semiconductores, y complejos metálicos especiales. Los metales que presentan una capa de óxido en la superficie bajo condiciones oxidantes, son considerados como semiconductores.

En los metales, la valencia es formada por las bandas *s* o *d*. El principal grupo de elementos con banda *s* de valencia son donadores de electrones y forman fuertes enlaces con los aceptores de electrones como el oxígeno o el azufre, por lo que no son adecuados como catalizadores. En contraste, los metales de transición con bandas *d*, son excelentes catalizadores. Los metales generalmente tienen una banda *d* con alta densidad electrónica, las propiedades catalíticas son fuertemente influidas por dicha densidad. En muchos casos se ha encontrado una estrecha relación entre la actividad catalítica de los metales de transición y las propiedades electrónicas de las bandas *d* sin llenar, esto es mostrado por la tendencia general en la rapidez de adsorción a lo largo de los renglones en la tabla periódica en los metales de transición. El grado en el cual la banda *d* es llenada con electrones tiene fuerte influencia en la capacidad de quimisorción de los metales, por lo que al alejar un metal activo con otro, puede incrementar o disminuir su actividad.

Muchos de los fenómenos de contaminación en catálisis heterogénea pueden ser fácilmente entendidos al tomar en cuenta la adsorción competitiva para los sitios activos. Si una especie en la mezcla de reactantes es fuertemente adsorbida y es no reactiva, es una contaminación que ocupa los sitios de reacción. En un reactor, se puede encontrar un periodo de inducción antes que la reacción tome una rapidez significativa. Excluyendo aquellos casos en donde se involucran radicales libres, se ha visto que el fenómeno puede ser causado por contaminación que es fuertemente adsorbida pero es algo reactiva para formar productos con menor fuerza de adsorción. De ésta manera, la rapidez de desactivación de un catalizador puede ser causada por la adsorción de una especie contaminante dado que la reducción en la rapidez de reacción es una función de la cantidad de especie adsorbida.

3.4 CATÁLISIS EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL

Los electrocatalizadores para las celdas de combustible tienen que cumplir con varios requerimientos; es necesario proveer altas actividades intrínsecas para la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo ya sea hidrógeno o metanol, y para la reducción en el cátodo, además debe tener una durabilidad elevada con una expectativa de vida de miles de horas. Los electrocatalizadores deben tener también una buena conductividad eléctrica para minimizar pérdidas resistivas en la capa catalizadora y ser de fácil manufactura con buena reproducibilidad.

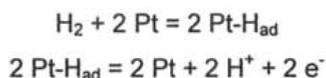
Lo que resulta importante para el funcionamiento de los electrocatalizadores, tomando en cuenta la catálisis heterogénea, es un número de requerimientos que incluyen la alta actividad de sitios y un elevado número de los mismos, entre otras cosas:

- Conductividad eléctrica
- Buena interacción con el ionómero (en el caso de membrana intercambiadora de protones)
- Acceso a gases reaccionantes
- Estabilidad en contacto con los reactivos, productos y electrolitos.

Para garantizar que una celda de combustible ofrezca la máxima eficiencia, ambas reacciones electrónicas necesitan llevarse a cabo tan cerca de sus potenciales termodinámicos de equilibrio tanto como sea posible.

En el caso de las celdas de membrana intercambiadora de protones, solamente dos tipos de combustibles son considerados, el hidrógeno y el metanol. La oxidación de otro derivado de hidrocarburo como etanol, formaldehído, y ácido fórmico no tiene uso práctico^[3].

La electro-oxidación del hidrógeno sobre metales nobles (Pt,Pd) se lleva a cabo con mucha facilidad. Otros metales también prueban alta actividad para la oxidación, pero en ambientes ácidos los metales nobles presentan gran estabilidad ante la corrosión o pasivación. La densidad de corriente de intercambio i_0 de la reacción sobre el Pt es de aproximadamente 10^{-3} A cm^{-2} ; esta alta densidad de corriente implica que el ánodo se mantiene a un potencial cerca al potencial teórico reversible. El mecanismo de electro-oxidación del H_2 sobre Pt en electrolitos ácidos procede por adsorción disociativa del H_2 , la cual es la etapa determinante del proceso, seguida de la transferencia de carga.



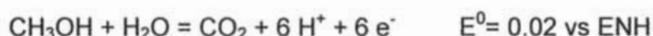
Dada la gran actividad intrínseca del H_2 sobre el Pt, cuando se opera con H_2 puro solamente se requieren pequeñas cantidades del metal, sin embargo es muy difícil operar en condiciones tales que el H_2 se encuentre en forma pura ya que es reformado de hidrocarburos generando pequeñas cantidades de compuestos contaminantes, entre los más importantes el CO y el CO_2 .

Es conocido que el CO se enlaza fuertemente sobre el Pt produciendo reduciendo los sitios de adsorción y oxidación para el H_2 ^[5]. A pesar que la oxidación electroquímica del CO es termodinámicamente favorable, en la práctica se requiere un gran sobrepotencial para que la oxidación se lleve a cabo. El grado de contaminación de CO es dependiente de la temperatura y la concentración de CO. El grado de cobertura de CO sobre Pt a temperaturas de operación es muy alto de 0.98 a 1.0^[5]. Elevando la temperatura, el grado de cobertura disminuye aproximadamente

a 0.5. La presencia de CO₂ es mucho menor que la del CO, dado que el primero se desorbe con facilidad de la superficie.

3.4.1 ELECTROCATÁLISIS DE LA OXIDACIÓN DEL METANOL

La electro-oxidación directa del metanol es atractiva desde distintos puntos de vista; la conversión directa de un hidrocarburo oxigenado conlleva la necesidad de un sistema procesador de combustible para producir un gas rico en hidrógeno. El metanol es un combustible líquido y como tal posee una alta densidad por unidad de volumen que puede ser producido a partir de combustibles fósiles y por procesos biológicos. A pesar que el potencial termodinámico para la electro-oxidación completa del metanol en electrolitos ácidos es cercano al de la oxidación del hidrógeno, la reacción completa es mucho más demandante debido a la transferencia electrónica múltiple hasta producir dióxido de carbono;



En general, el sobrepotencial en la mejor superficie catalítica es alto, mayor a 200 mV a temperatura de operación. Esto refleja la necesidad de deshidrogenar e insertar oxígeno en el metanol adsorbido para remover los seis electrones de cada molécula. Dado que la transferencia de estos electrones no ocurre simultáneamente, sino en etapas sencillas, esto puede llevar a la formación de especies intermedias adsorbidas que actuarán como contaminantes para la subsecuente adsorción y oxidación del metanol.

Las superficies de Pt limpias inicialmente muestran alta actividad para la oxidación del metanol pero ésta rápidamente decae con la formación de las especies intermedias. Estos intermedios son removidos solamente llevándolos a un alto sobrepotencial en donde son oxidados, por lo que la identificación de estos intermedios ha sido sujeto de mucha investigación y discusión. En años recientes ha sido concluido que el CO es el residuo más importante en la descomposición del metanol^[34,35,38,39,41,42,44,51,52].

El mecanismo generalmente aceptado para la oxidación de metanol en catalizadores de platino procede con la electrosorción del metanol seguida por el transporte electrónico lo que parece ser el paso determinante del proceso. El agua es adsorbida en los sitios adyacentes al enlace de CO para formar el CO₂, el cual se desorbe de la superficie. A potenciales por debajo de 450 mV (ENH) la superficie del platino se contamina con una monocapa de CO provocando que el metanol y el agua no puedan adsorberse en los sitios activos y por ende la oxidación a niveles insignificantes. El desarrollo de nuevos catalizadores se enfoca en la adición de compuestos secundarios para promover sitios de adsorción de otros iones capaces de reaccionar con el CO para producir el CO₂.

3.5 MODELADO DE LA INTERFASE ELECTROQUÍMICA

El estudio de los fenómenos físicos frecuentemente conduce a la elaboración de modelos. Un modelo puede ser descrito como la representación racional, frecuentemente matemática, de un fenómeno que además contiene características esenciales de la situación real. Los modelos pueden perseguir dos fines: primero, pueden representar todos los hechos presentados experimentalmente y segundo, pueden predecir el comportamiento del sistema bajo distintas condiciones.

El objetivo de los electroquímicos es de manera general, identificar los procesos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito, ya sea elaborando un modelo para el comportamiento interfacial o tratando de encontrar los valores de algunos parámetros del sistema de interés cuando los mecanismos de reacción son conocidos, aunque en algunos casos, las relaciones empíricas son suficientes^[53]. Para lograr su objetivo, es necesario utilizar una técnica que permita separar o distinguir fenómenos de manera independiente y su interrelación.

Algunas técnicas que son capaces de caracterizar el estado de la superficie o especies adsorbidas en la interfase necesitan el uso de cámaras de vacío, por lo que no pueden ser empleadas para un análisis "in situ" de la interfase electroquímica.

Otras técnicas que utilizan ondas electromagnéticas son utilizadas en estudios de interfase, sin embargo poca es su utilidad cuando ocurre una alteración de la superficie. La selección de una técnica depende del fenómeno que se quiere estudiar, se puede establecer un mecanismo de reacción, como probar un modelo, o determinar los parámetros cinéticos de un mecanismo conocido o al menos comúnmente asumido. Algunas técnicas de perturbación son extensivamente utilizadas debido a su gran disponibilidad para la extracción de parámetros cinéticos cuando el transporte de masa es complicado; sin embargo, cuando reacciones heterogéneas complejas interactúan con el transporte de masa, el análisis de los transientes en el dominio del tiempo lleva a pobres resultados al tratar de extraer los mecanismos de reacción y el análisis en el dominio de la frecuencia resulta más eficiente, por lo que las mediciones de impedancia sobre un amplio intervalo de frecuencias se ha incrementado.

3.5.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) se encuentra establecida como uno de los métodos más poderosos, útiles y de gran capacidad para extraer información de los mecanismos para analizar sistemas electroquímicos y cada uno de los elementos que los conforman^[54].

El poder de esta técnica reside en el hecho de que es una técnica de "estado estable" capaz de acceder a fenómenos cuyo tiempo de relajación es de varios ordenes de magnitud^[54-58]. El amplio rango de frecuencias que puede ser estudiado permite abarcar un amplio intervalo de fenómenos interfaciales.

Una de las principales características de las técnicas basadas en impedancia radica en la aplicación de muchos conceptos utilizados en el análisis de circuitos eléctricos puede ser aplicado al análisis de los datos obtenidos al aplicar la técnica; sin embargo no se debe caer en el error de abusar de estas analogías.

La función impedancia está definida estrictamente en el dominio de la frecuencia sólo para sistemas que satisfacen las restricciones de los sistemas lineales, por lo que para que un sistema electroquímico sea analizado en términos de su análogo

eléctrico, los datos de dicho sistema deben cumplir con las restricciones de la teoría lineal^[58]: Causalidad, Linealidad, Estabilidad y ser finita en todas las frecuencias.

La respuesta de cualquier sistema lineal a una perturbación puede ser descrita por una función de transferencia, en el caso que la perturbación sea una señal de corriente alterna se tiene a la ecuación 3.5.1

$$H(s) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(s)}{I(s)} \dots\dots\dots 3.5.1$$

En la que s es la frecuencia, $V(s)$ e $I(s)$ son el voltaje y corriente en el dominio de Laplace, respectivamente. Si la frecuencia es de tipo sinusoidal, entonces la transformación $s=j\omega$, provoca que la función de transferencia se convierta en:

$$H(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \dots\dots\dots 3.5.2$$

En la ecuación 3.5.2 el voltaje y la corriente son del tipo sinusoidal y dependientes de la frecuencia ω . Con la condición de que el sistema se comporte linealmente, es decir, que la interfase debe permanecer estable sobre el tiempo de ensayo, el mecanismo controlante debe ser la transferencia de carga, entonces, la función de transferencia H puede ser reconocida como una impedancia Z_f . Desde un punto de vista teórico, la impedancia es una de las variables más importantes en electroquímica; esto se debe a que si se determina la impedancia sobre una amplia banda de valores de frecuencia, se puede obtener información mecánica del sistema por procedimientos puramente eléctricos. Debido a que $Z(\omega)$ es un número complejo puede ser representada como un vector, (Ecuación 3.5.3).

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \dots\dots\dots 3.5.3$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, Z' es la impedancia real y Z'' es la impedancia imaginaria, ambos números dependientes del valor de la frecuencia ω . La ecuación 3.5.3 conduce a una de las formas gráficas de representar los datos de impedancia: el diagrama de Nyquist, también conocido como plano complejo, en este diagrama no se grafica directamente la variable independiente. Al eje de las ordenadas le corresponden los valores de $-Z''$ y al eje de las abscisas los valores de Z' , (figura 3.5.1). El vector impedancia a un valor de frecuencia ω dado, $Z(\omega)$ parte del origen y llega al par

ordenado (Z' , $-Z''$), por lo que se puede calcular su magnitud y de su ángulo de fase θ para cada valor de la frecuencia.

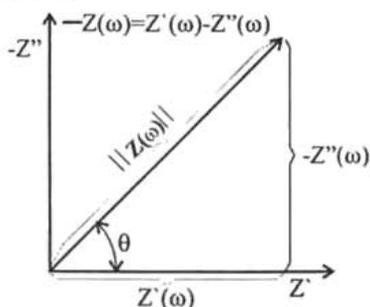


Figura 3.5.1. Vector impedancia en su representación rectangular y polar.

De la figura 3.5.1 se pueden deducir la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase a partir de la transformación de un número complejo a su representación polar, ecuaciones 3.5.4 y 3.5.5

$$\|Z(\omega)\| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \dots\dots\dots 3.5.4$$

$$\tan(\theta) = \frac{-Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \dots\dots\dots 3.5.5$$

De estas ecuaciones surge otra forma de representar la impedancia del sistema: los diagramas de Bode, para la magnitud de la impedancia y para el ángulo de fase respectivamente, en ambos se grafica directamente el logaritmo de la frecuencia contra la magnitud de la impedancia y ángulo de fase. En estos diagramas sí se compara el comportamiento del sistema contra la variable independiente, de tal forma que con esta representación se logran comparar de forma más exitosa los espectros obtenidos con el comportamiento del sistema bajo estudio.

La impedancia de una interfase resulta ser dependiente de la frecuencia en todo momento. Para sistemas que tienen un comportamiento ideal (figura 3.5.2), la resistencia del electrolito "Re" se detecta en la intersección con el eje real en el límite de las altas frecuencias; en el límite de bajas frecuencias suele presentarse otra intersección con el eje real, este valor corresponde a (Re+Rct), siendo "Rct" la resistencia a la transferencia de carga en estado estable. Entre esos dos límites la

dependencia de $Z(\omega)$ sigue un comportamiento no resistivo^[57], existen dos posibles causas para este comportamiento:

- I. Una contribución capacitiva debida a la doble capa electroquímica.
- II. Contribuciones denominadas faradaicas debidas a los cambios en parámetros que determinan el estado de la superficie del electrodo (concentración superficial de especies, rugosidad de la superficie, cambios en los factores de cobertura).

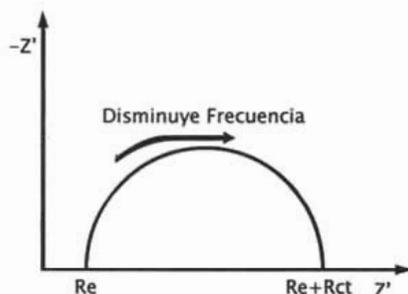


Figura 3.5.2. Diagrama de Nyquist que representa una interfase electroquímica idealizada.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ha probado ser un método experimental muy poderoso para el estudio de los procesos electroquímicos^[59]. El amplio intervalo de frecuencias disponibles permite la investigación de procesos superficiales que varían ampliamente en los tiempos de relajación. Además, las simples formas de perturbación y las funciones de respuesta vuelven el análisis matemático de mecanismos de reacciones complejas relativamente simple.

Cuando existe una perturbación en potencial de forma sinusoidal en un mecanismo que involucra n pasos intermedios, la respuesta en corriente total es de la forma:

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

Donde E es el potencial, y θ_i es el factor de cobertura o la fracción de superficie cubierta por la especie i . Si tal respuesta es expandida como la suma de términos cada uno de los cuales es de primer orden con respecto a una de las variables obtenemos:

$$\delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{\theta_1, \dots, \theta_n} \delta E + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_i} \right)_{\theta, E} \delta \theta_i \dots \dots \dots 3.5.6$$

con:

$$\begin{aligned} \delta E &= \Delta E e^{j\omega t} \\ \delta \theta_i &= \Delta \theta_i e^{j\omega t} \end{aligned} \dots\dots\dots 3.5.7$$

La admitancia faradaica es obtenida dividiendo ambos lados por δE obteniendo:

$$Y_f = \frac{\delta i}{\delta E} = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{\theta_1, \dots, \theta_n} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_i} \right)_{\theta, E} \left(\frac{\delta \theta_i}{\delta E} \right) \dots\dots\dots 3.5.8$$

La derivación de la expresión de la impedancia ($Z_f = 1/Y_f$) es completada mediante la evaluación de los términos del lado derecho de la ecuación para el mecanismo de interés.

En principio, es posible derivar toda la información concerniente al comportamiento electroquímico a través de un ajuste de las mediciones de impedancia; sin embargo, en la práctica resulta demasiado riesgoso debido a que, como se ha mencionado, los elementos de ajuste no representan un sistema real y no son apropiados para su análisis, por lo que es necesario desarrollar un análisis numérico que provea un modelo razonable de dicho sistema, para ello se han desarrollado un gran número de modelos basados en señales de impedancia aunque aún se comparan con aquellos que utilizan analogías eléctricas en circuitos equivalentes o utilizan elementos eléctricos para el tratamiento matemático^[8,11,12,14,19,22,23,30,59-75]. Existen distintos métodos de análisis para la respuesta en corriente al perturbarse de forma sinusoidal con el potencial, particularmente en mecanismos de especies intermedias adsorbidas en la evolución de hidrógeno y en fenómenos de electrocristalización utilizando factores de cobertura^[76-80].

3.5.2 MODELOS DE LA INTERFASE ELECTROQUÍMICA

La transferencia de carga en una interfase electroquímica ocurre de manera general en una sucesión de fenómenos acoplados:

- El transporte de especies reactivas desde el seno de la solución asociadas frecuentemente con reacciones en dicha fase.
- La adsorción de las especies electroactivas sobre el electrodo.
- Reacciones interfaciales electroquímicas y químicas

La adsorción y las reacciones tienen lugar en la superficie electródica pero el transporte de masa ocurre en fases heterogéneas que tienen que ser cuidadosamente controladas (figura 3.5.3). El objetivo de la electroquímica es el estudio de cada fenómeno elemental de manera aislada de los demás,

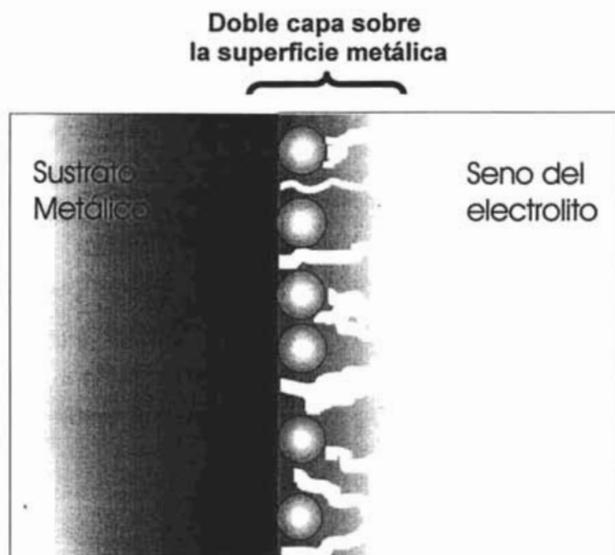


Figura 3.5.3. Modelo de la interfase

La elaboración de un modelo para el comportamiento de la interfase se deriva de ecuaciones generales que toman en cuenta el carácter no lineal de los procesos involucrados. La comparación del modelo con datos experimentales involucra cálculos adicionales de complejidad directamente relacionada con el modelo. El procedimiento de linealización utilizando análisis de señales pequeñas de ecuaciones no lineales que describe el modelo resulta particularmente eficiente^[53].

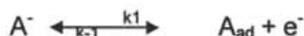
Varios métodos han sido desarrollados para obtener una expresión para la impedancia en el caso de reacciones heterogéneas. Uno de esos métodos fue utilizado por Gerisher y Mehl^[53] en su estudio de impedancia debida a especies intermedias adsorbidas en la reacción de evolución de hidrógeno y fue utilizado extensivamente por Epelboin en el estudio de varios fenómenos electroquímicos.

3.5.2.1 METODO DE ADSORCION DE EPELBOIN^[81]

Este modelo esta basado en las siguientes suposiciones:

- Solamente procesos de adsorción y transferencia de carga ocurren en la interfase bidimensional.
- La adsorción de las especies intermedias obedece la isoterma de Langmuir y es caracterizada por un factor de cobertura θ .
- La cinética de las reacciones es para sistemas heterogéneos.
- Las velocidades de reacción son exponencialmente dependientes (leyes de Tafel).
- El máximo número de sitios ocupados es caracterizado por un coeficiente γ .

El método es ilustrado de mejor manera considerando una simple reacción electroquímica de adsorción:



En esta reacción, la fracción de sitios en la superficie ocupados por A_{ad} al tiempo "t" es θ . Bajo condiciones no estacionarias la densidad de corriente para la reacción es:

$$\frac{i}{F} = k_1 [A^-] (1 - \theta) - k_{-1} \theta \dots\dots\dots 3.5.9$$

en la cual las constantes de rapidez k_1 y k_{-1} están dadas bajo las condiciones de Langmuir:

$$\begin{aligned} k_1 &= k_1^0 e^{aE} \\ k_{-1} &= k_{-1}^0 e^{-bE} \end{aligned} \dots\dots\dots 3.5.10$$

De acuerdo a las ecuaciones 3.5.9 y 3.5.10, la corriente es una función de θ y E , por lo tanto, para cualquier cambio arbitrario en estas variables, la respuesta de corriente será:

$$\delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_\theta \delta E + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_E \delta \theta \dots\dots\dots 3.5.11$$

La admitancia faradaica es simplemente:

$$Y_f = \frac{\delta i}{\delta E} = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_E \left(\frac{\delta \theta}{\delta E} \right) \dots\dots\dots 3.5.12$$

Las cantidades del lado derecho de la ecuación 3.5.12 deben ser evaluadas en términos de los parámetros cinéticos para la reacción diferenciando la ecuación 3.5.9 con respecto a E y θ obteniendo:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_\theta = \{ak_1[A^-](1-\theta) + bk_{-1}\theta\}F \dots\dots\dots 3.5.13$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_E = -\{k_1[A^-] + k_{-1}\}F \dots\dots\dots 3.5.14$$

lo cual mediante la sustitución en la ecuación 3.5.12 arroja

$$Yf = aFk_1[A^-](1-\theta) + bFk_{-1}\theta - F(k_1[A^-] + k_{-1})\left(\frac{\delta\theta}{\delta E}\right) \dots\dots\dots 3.5.15$$

La respuesta del factor de cobertura θ con respecto a la variación de potencial puede ser obtenida de su dependencia con el tiempo bajo condiciones de estado no estacionario:

$$\gamma\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = Fk_1[A^-](1-\theta) - Fk_{-1}\theta \dots\dots\dots 3.5.16$$

donde γ es la carga asociada a una monocapa completa de cobertura.

Si se asume que:

$$\delta\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = \left(d\frac{\delta\theta}{dt}\right) \dots\dots\dots 3.5.17$$

entonces, la diferenciación total de la ecuación 3.5.16 utilizando 3.5.17 resulta:

$$\gamma\left(d\frac{\delta\theta}{dt}\right) = -F(k_1[A^-] + k_{-1})\delta\theta + F[ak_1[A^-](1-\theta) + bk_{-1}\theta]\delta E \dots\dots\dots 3.5.18$$

Hasta este punto no se ha especificado la naturaleza de la función de perturbación, sin embargo, para una variación sinusoidal de E y θ en las ecuaciones 3.5.7 se utiliza la ecuación 3.5.19:

$$d\frac{\delta\theta}{dt} = j\omega\delta\theta \dots\dots\dots 3.5.19$$

La sustitución de la ecuación 3.5.19 en 3.5.18 arroja la expresión deseada para la respuesta de θ con respecto a E:

$$\frac{\delta\theta}{\delta E} = \frac{ak_1[A^-](1-\theta) + bk_{-1}\theta}{k_1[A^-] + k_{-1} + \frac{j\gamma\omega}{F}} \dots\dots\dots 3.5.20$$

la cual bajo su inserción en la ecuación 3.5.15 nos da la admitancia faradaica:

$$Yf = aFk_1[A^-](1-\theta) + bFk_{-1}\theta - \frac{F\{ak_1[A^-](1-\theta) + bk_{-1}\theta\}}{1 + \frac{j\gamma\omega}{F(k_1[A^-] + k_{-1})}} \quad \dots\dots\dots 3.5.21$$

Si el sistema se encuentra en estado estacionario de corriente directa, θ puede ser obtenida de la ecuación 3.5.16 suponiendo que no cambia respecto al tiempo obteniendo entonces:

$$\theta = \frac{k_1[A^-]}{k_1[A^-] + k_{-1}} \quad \dots\dots\dots 3.5.22$$

Mediante la sustitución de la ecuación 3.5.22 en 3.5.21 seguida de un arreglo se obtiene finalmente la impedancia faradaica para el proceso de adsorción:

$$Zf = \left\{ \frac{k_1[A^-] + k_{-1}}{k_1 k_{-1} F[A^-](a+b)} \right\} \left\{ 1 + \frac{F(k_1[A^-] + k_{-1})}{j\gamma\omega} \right\} \quad \dots\dots\dots 3.5.23$$

A pesar que esta función es suficiente para representar el sistema dependiente del potencial, es necesario acoplarla matemáticamente a otros elementos para dar cierto sentido físico a su interpretación. La ecuación 3.5.23 es de la forma:

$$Z = Rct + \frac{1}{j\omega Cs} \quad \dots\dots\dots 3.5.24$$

Para un circuito con una capacitancia faradaica "C" en serie con la resistencia a la transferencia de carga Rct acoplando las ecuaciones 3.5.23 y 3.5.24 se deriva:

$$Rct = \left\{ \frac{k_1[A^-] + k_{-1}}{k_1 k_{-1} F[A^-](a+b)} \right\} \quad \dots\dots\dots 3.5.25$$

$$C = \left\{ \frac{\gamma k_1 k_{-1} [A^-](a+b)}{(k_1[A^-] + k_{-1})^2} \right\} \quad \dots\dots\dots 3.5.26$$

Si la impedancia faradica dada en la ecuación 3.5.24 se encuentra en paralelo con la capacitancia de la doble capa, se asume que no ocurre acoplamiento entre la carga de la doble capa y los procesos faradaicos, entonces la admitancia para este circuito es:

$$Y = j\omega Cdl + \frac{1}{Rct + \frac{1}{j\omega C}} \quad \dots\dots\dots 3.5.27$$

la cual mediante su inverso para la función de impedancia se transforma en:

$$Z' = \frac{RctC^2}{(C + Cdl)^2 + (\omega CRctCdl)^2} \dots\dots\dots 3.5.28$$

$$Z'' = \frac{C + Cdl + (\omega RctC)^2 Cdl}{\omega [(C + Cdl)^2 + (\omega CRctCdl)^2]} \dots\dots\dots 3.5.29$$

Si se asume que *a* y *b* son positivos, entonces *Rct* y *C* serán invariablemente positivos restringiendo la función al primer cuadrante del diagrama del plano complejo, de lo contrario el diagrama ocupará más de un cuadrante. Además, si la reacción es rápida (reversible), las constantes de rapidez tienden a infinito y *Rct* a cero entonces:

$$Z' = 0$$

$$Z'' = \frac{1}{\omega(C + Cdl)} \dots\dots\dots 3.5.30$$

las cuales son los componentes de una combinación en paralelo de las dos capacitancias *C* y *Cdl*.

El diagrama de plano complejo para adsorción electroquímica es obtenido graficando *Z''* vs *Z'* como una función de la frecuencia y reconociendo que en la mayoría de los procesos de adsorción se encuentra que *C >> Cdl*^[59] con lo cual se obtiene un gráfico como el de la figura 3.5.4

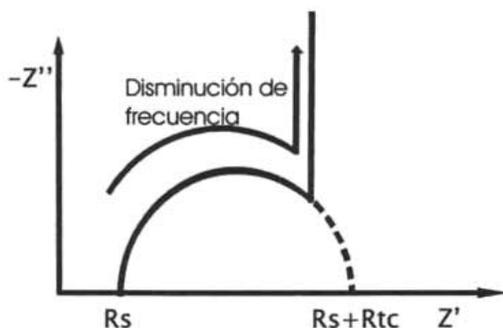


Figura 3.5.4 Diagrama de Nyquist donde se muestra un mecanismo de difusión asociado al proceso de adsorción.

3.5.2.2 MODELO DE TRANSPORTE DE MASA^[54]

La reacción redox para el sistema más simple está representada fundamentalmente por la ecuación general:



La difusión de estas especies cercanas a la superficie del metal en la ausencia de convección y de electro-migración, es descrita por la segunda ley de Fick y presentada en la tabla 3.5.1.

TABLA 3.5.1. Segunda ley de Fick expresada para la especie O y R.

Especie O	Especie R
$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \dots 3.5.32$	$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \dots 3.5.33$

Donde $C_i = C_i(t, x)$ es la concentración de la especie i al tiempo "t" en la posición "x" de la superficie del metal y D_i el coeficiente de difusión de la especie i .

Para poder resolverse, las ecuaciones 3.5.32 y 3.5.33 son sujetadas a las condiciones iniciales y de frontera que se muestran en la tabla 3.5.2:

TABLA 3.5.2 Condiciones inicial y de frontera para las ecuaciones 3.32 y 3.33

	Especie O	Especie R
Condición Inicial	$C_O(t, x) = C_O^b, t=0, x \geq 0$	$C_R(t, x) = C_R^b, t=0, x \geq 0$
Condiciones de Frontera	$C_O(t, x) \rightarrow C_O^b$ cuando $t > 0, x \rightarrow \infty$	$C_R(t, x) \rightarrow C_R^b$ cuando $t > 0, x \rightarrow \infty$
	$D_O \frac{\partial C_O(t, x)}{\partial x} = \frac{i}{nF}, t > 0, x = 0$	$D_R \frac{\partial C_R(t, x)}{\partial x} = -\frac{i}{nF}, t > 0, x = 0$

Donde " C_i^b " es la concentración en el seno de la solución, "A" es el área superficial del electrodo, "F" la constante de Faraday, "n" número de equivalentes intercambiados, con la indicación que:

$$D_O \frac{\partial D_O}{\partial x} + D_R \frac{\partial D_R}{\partial x} = 0 \dots\dots\dots 3.5.34$$

Para resolver las ecuaciones 3.5.32 y 3.5.33 es necesario transformarlas en ecuaciones diferenciales ordinarias mediante transformada de Laplace obteniendo las ecuaciones de la tabla 3.5.3:

Tabla 3.5.3. Concentraciones expresadas en el dominio de Laplace

Especie O	Especie R
$\bar{C}_O(x) = \frac{C_a^b}{s} - \frac{i}{nFD_O\sqrt{sD_O}} e^{-\sqrt{sD_O}x}$	$\bar{C}_R(x) = \frac{C_R^b}{s} + \frac{i}{nFD_R\sqrt{sD_R}} e^{-\sqrt{sD_R}x}$

Donde s es la variable de Laplace y las barras superiores indican la función en el dominio de Laplace. Evaluando estas ecuaciones cuando $x=0$ se conoce la concentración del reactivo O y del producto R en la superficie del electrodo, lo cual se muestra en la tabla 3.5.4:

Tabla 3.5.4. Concentraciones evaluadas en $x=0$

Especie O	Especie R
$\bar{C}_O(0) = \frac{C_a^b}{s} - \frac{i}{nFD_O\sqrt{sD_O}}$	$\bar{C}_R(0) = \frac{C_R^b}{s} + \frac{i}{nFD_R\sqrt{sD_R}}$

Ahora, la corriente para la ecuación 3.5.31 puede escribirse en términos del potencial aplicado;

$$I = nFAk_{sh} \{C_O(x=0)e^{-b_a(E-E^{*eq})} - C_R(x=0)e^{-b_c(E-E^{*eq})}\} \dots\dots\dots 3.5.35$$

Donde " E^{*eq} " y " k_{sh} " son el potencial estándar y la constante de rapidez estándar, respectivamente, b_a y b_c son los inversos de las constantes de Tafel. Para garantizar linealidad (es decir, cuando la función de transferencia es una impedancia), es necesario usar una pequeña perturbación de la forma:

$$E(t) = E_i + \Delta E(t) \dots\dots\dots 3.5.36$$

Donde E_i es una constante y ΔE es tal que los términos exponenciales pueden ser linealizados. Combinando las ecuaciones 3.5.35 y 3.5.36 la corriente es ahora expresada como:

$$I = nFAk_{sh} \{C_O(x=0)(1 - b_a\Delta E)e^{-b_a(E_i-E^{*eq})} - C_R(x=0)(1 - b_c\Delta E)e^{-b_c(E_i-E^{*eq})}\} \dots\dots\dots 3.5.37$$

De acuerdo a esta ecuación, el cambio en I es dado por la diferencial total (en forma de Transformada de Laplace):

$$\overline{d(I)} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{C_o, C_R} \overline{d(E)} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_o}\right)_{E, C_R} \overline{d(C_o)} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_R}\right)_{E, C_o} \overline{d(C_R)} \dots\dots\dots 3.5.38$$

Dividiendo 3.5.38 entre \overline{dE} , sabiendo que la impedancia está dada por:

$$\frac{\overline{dI}}{\overline{dE}} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{C_o, C_R} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_o}\right)_{E, C_R} \frac{\overline{dC_o}}{\overline{dE}} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_R}\right)_{E, C_o} \frac{\overline{dC_R}}{\overline{dE}} = \frac{1}{Z_f} \dots\dots\dots 3.5.39$$

y si las diferenciales de las ecuaciones de la tabla 3.5.4 con respecto a dE son:

$$\frac{\overline{dC_o}}{\overline{dE}} = \frac{1}{nFAD_o^{1/2} s^{1/2}} \frac{d(I)}{dE} = -(nFAD_o^{1/2} s^{1/2} Z_f)^{-1} \dots\dots\dots 3.5.40$$

$$\frac{\overline{dC_R}}{\overline{dE}} = \frac{1}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \frac{d(I)}{dE} = (nFAD_R^{1/2} s^{1/2} Z_f)^{-1} \dots\dots\dots 3.5.41$$

Al substituir estas expresiones en la ecuación 3.5.39 entonces la Impedancia queda como:

$$Z_f = \left[\frac{1}{\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{C_o, C_R}} \right] + \frac{\left(\frac{\partial I}{\partial C_o}\right)_{E, C_R}}{nFAD_o^{1/2} s^{1/2} \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{C_o, C_R}} + \frac{\left(\frac{\partial I}{\partial C_R}\right)_{E, C_o}}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2} \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{C_o, C_R}} \dots\dots\dots 3.5.42$$

Representando las cantidades en corchetes cuadrados como Θ (resistencia a la transferencia de carga); haciendo "β" y "γ" los términos de los numeradores de la ecuación 3.5.42 se obtiene la ecuación 3.5.43.

$$Z_f = \Theta + \frac{\beta}{nFAD_o^{1/2} s^{1/2}} - \frac{\gamma}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \dots\dots\dots 3.5.43$$

Bajo condiciones de estado estacionario, usando una perturbación sinusoidal, la impedancia en el dominio de la frecuencia, es obtenida a partir de la transformada de Heaviside substituyendo $s = j\omega$, donde $j = \sqrt{-1}$. A partir del Teorema de Demoivre $j^{-1/2} = (1 - j) / 2^{1/2}$, se obtiene la ecuación 3.5.44:

$$Z_f = \Theta + \left[\frac{\beta}{D_o^{1/2}} - \frac{\gamma}{D_R^{1/2}} \right] \frac{1}{\sqrt{2nFA}} (1 - j)\omega^{-1/2} \dots\dots\dots 3.5.44$$

Sustituyendo σ en esta ecuación, donde σ representa las magnitudes que están en corchetes cuadrados se obtiene:

$$Z_f = \Theta + \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \dots\dots\dots 3.5.45$$

Esta última ecuación muestra que además de la transferencia de carga se toma en cuenta la transferencia de masa en la impedancia faradaica, la segunda parte del lado derecho de la ecuación es una clásica Impedancia de Warburg. Por lo tanto la función de transferencia aquí obtenida describe las contribuciones debidas a los fenómenos de transferencia de carga y masa en la impedancia faradaica. En la figura 3.5.5 se muestra el comportamiento de distintos mecanismos: activación y difusión.

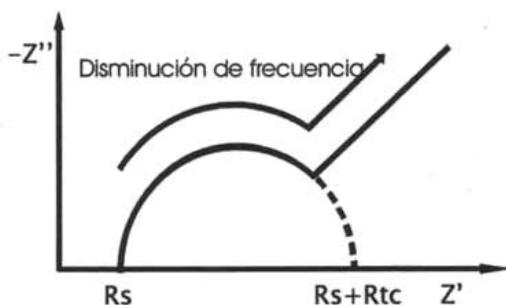


Figura 3.5.5 Diagrama de Nyquist donde se muestra la contribución de la impedancia de Warburg.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la parte experimental, se diseñó una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo con los materiales de interés, electrodo de referencia de calomelanos saturado y contra-electrodo de acero inoxidable 304 como se muestra en la figura 4.1:

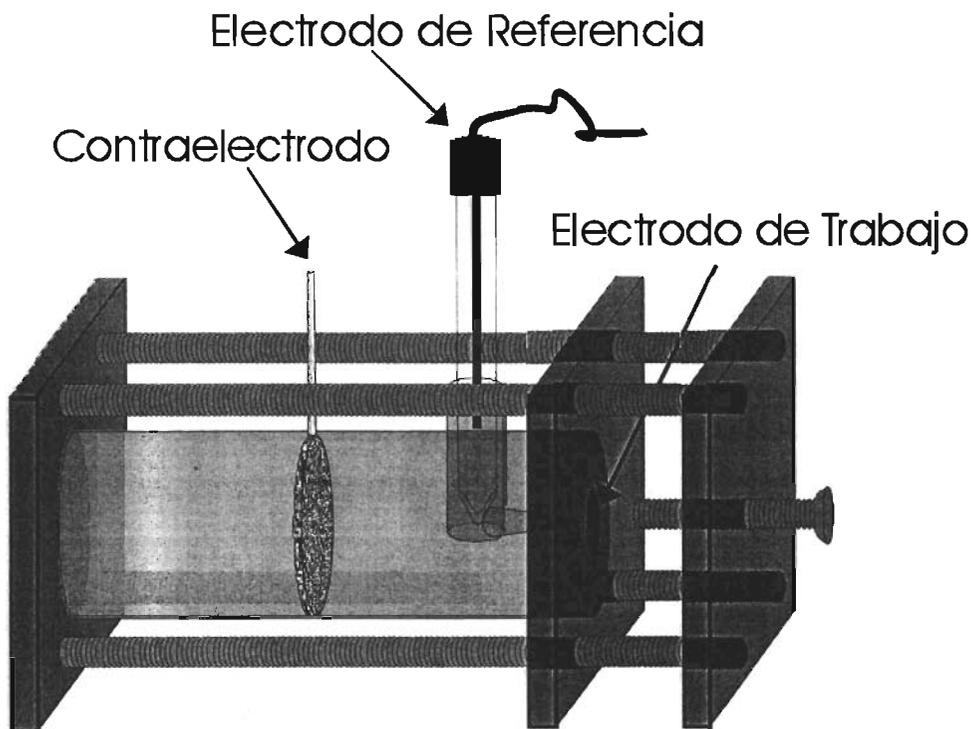


Figura 4.1 Celda Electroquímica Diseñada.

La distribución en la celda y la selección de materiales utilizados en los electrodos cubrió tres factores^[81]:

1. La necesidad de establecer un campo eléctrico simétrico al electrodo de trabajo.
2. La resistencia de la celda debe mantenerse lo más baja posible y evitar caídas ohmicas.
3. Evitar la contaminación del electrolito debida a reacciones paralelas a la de interés.

El primer requerimiento se cumplió colocando el contra-electrodo con la misma geometría y justo enfrente del electrodo de trabajo a una distancia que garantizaba que el campo eléctrico era normal a todos los puntos de la superficie. El gran tamaño del contra-electrodo provocó que el electrodo de trabajo se viera envuelto en el campo formado.

El empleo de un electrolito soporte y de capilares con el electrodo de referencia de calomelanos saturado fue necesario para cumplir con el segundo requerimiento. El electrolito soporte (H_2SO_4) tiene poca influencia en la corriente del sistema y otorga un considerable aumento en la movilidad iónica del electrolito evitando mecanismos de migración^[4]. La distancia entre la superficie del electrodo de trabajo y la punta del capilar fue aproximada a 2 veces el diámetro del mismo, distancia a la cual se reduce la caída ohmica produciendo poca interferencia con el campo eléctrico^[82].

El material y tamaño del contra-electrodo fueron primordiales para satisfacer el tercer requerimiento de la celda. Al ser inerte en el electrolito de trabajo, el acero inoxidable 304 evitó reacciones paralelas a la oxidación del metanol; además, la relación de superficie contraelectrodo:electrodo de trabajo fue mayor que 10:1, con lo que se garantizó que la densidad de corriente en el contraelectrodo fuera muy pequeña evitando actividad electroquímica en el mismo.

Además de metanol como electrolito, se propusieron 2 combinaciones de metanol con ácido sulfúrico como electrolito soporte debido a su buena disociación en el medio, una alta conductividad y a no interferir con la reacción de oxidación del metanol, ya que se ha demostrado la interacción del anión con el proceso de interés presentando corrientes muy bajas en la presencia de este electrolito^[13], además que, en caso de producción de CO_2 , no hubiera sido afectado^[3]. Se emplearon tres distintos materiales Pt, Ti y RuO_2 con lo que se creó la matriz experimental que se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Matriz Experimental.

Material/electrolito	CH ₃ OH	CH ₃ OH:H ₂ SO ₄	CH ₃ OH:H ₂ SO ₄	CH ₃ OH
Platino	1 M	1 M : 1 M	5 M : 1 M	5 M
Titanio	1 M	1 M : 1 M	5 M : 1 M	5 M
RuO ₂	1 M	1 M : 1 M	5 M : 1 M	5 M

La preparación de la superficie en el caso del platino consistió en la abrasión de una placa con un papel de lija de carburo de silicio graduado, con un número de rugosidad de 1200. La abrasión de la placa se realizó antes de cada prueba electroquímica para garantizar la presencia de sitios activos.

La preparación de la superficie para el RuO₂ consistió en el depósito del óxido de rutenio sobre una placa de titanio. En este caso, no fue posible lijar la superficie antes de realizar las pruebas electroquímicas debido a la baja dureza del depósito de RuO₂, las pruebas se realizaron sobre el depósito con la precaución que el área expuesta al electrolito presentara una cobertura total del RuO₂.

La preparación de la superficie en el caso del titanio consistió en la abrasión de la placa con un papel de lija de carburo de silicio graduado, con un número de rugosidad de 800. La abrasión de la placa, al igual que en el caso del platino, se realizó antes de cada prueba electroquímica para garantizar la presencia de sitios activos.

Los equipos utilizados en la experimentación fueron un Potenciostato Solartron™ modelo 1287 y un analizador de frecuencias Solartron™ modelo 1260. La paquetería computacional empleada para el diseño de las pruebas y la adquisición de datos fue el CorrWare 2, CorrView 2, Zplot 2 y el ZView 2.

Las pruebas se realizaron a potencial de circuito abierto y la caracterización electroquímica se hizo mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Se realizaron pruebas con una señal de 10 mV y un intervalo de frecuencias desde 10MHz hasta 100 kHz para abarcar siete décadas logarítmicas.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Los resultados para la matriz experimental propuesta se presentan de la siguiente manera:

Primero se muestran los potenciales de reposo de los tres materiales en las cuatro condiciones experimentales, en segundo lugar, los tres materiales, Pt, RuO₂ y Ti, de forma individual, en un comparativo de las diferentes concentraciones de metanol y combinaciones de metanol-electrolito soporte para cada material por separado mediante diagramas en el plano complejo (Diagramas de Nyquist), de ángulo de fase y del valor absoluto de la impedancia (Diagramas de Bode). Al final, se muestran en el mismo gráfico los tres materiales en el mismo medio para las cuatro diferentes condiciones de estudio.

En la tabla 5.1 se presentan los valores de potencial de reposo para los materiales en las distintas condiciones.

Tabla 5.1 Potenciales de reposo referidos al electrodo normal de hidrógeno para Pt, RuO₂ y Ti en CH₃OH 1M y 5M y en la mezclas CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M y CH₃OH 5M : H₂SO₄ 1M.

	CH ₃ OH 1M	CH ₃ OH 1M : H ₂ SO ₄ 1M	CH ₃ OH 5M : H ₂ SO ₄ 1M	CH ₃ OH 5M
Platino	0.45 V	0.61 V	0.60 V	0.48 V
RuO ₂	0.34 V	0.35 V	0.45 V	0.39 V
Titanio	-0.21 V	-0.41 V	-0.40 V	-0.20 V

5.1 PLATINO

A continuación se presenta la caracterización electroquímica por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para los diferentes electrolitos propuestos en la matriz experimental en el caso en que el sustrato es una placa de platino.

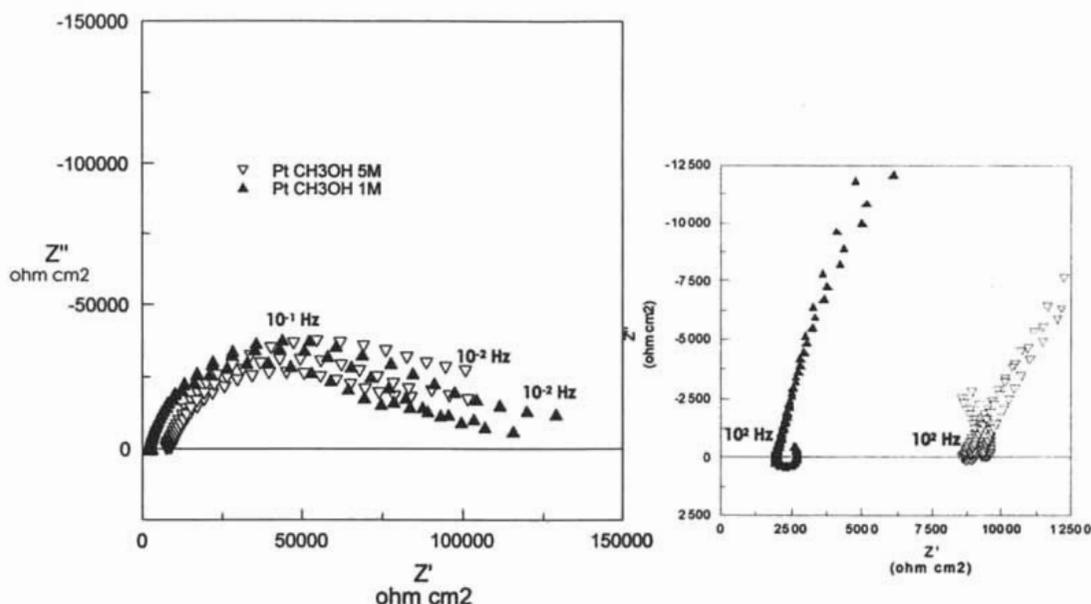


Figura 5.1.1 Diagrama complejo de Pt en CH_3OH 1M (triángulos rellenos) y 5M (triángulos vacíos).

En la Figura 5.1.1 se observa un cambio significativo a diferente concentración de CH_3OH solamente en altas frecuencias. El desplazamiento de las curvas sobre el eje de impedancia real corresponde a un cambio en la resistencia del electrolito, presentando mayor resistencia a mayor concentración, también se observa un comportamiento inductivo en ambas concentraciones probablemente debido a fenómenos de adsorción-desorción en la superficie metálica. Ambas curvas presentan, hacia bajas frecuencias, que no cierran hacia el eje de la impedancia real, por lo que no se trata de un comportamiento totalmente de transferencia de carga, pero tampoco es totalmente difusivo, lo que puede significar un comportamiento mixto en donde se encuentra la acción paralela de diferentes etapas determinantes del proceso, activación-difusión. Se puede presentar la transferencia de carga y la difusión de especies desde el seno de la solución hacia la interfase.

En el diagrama de Bode de Impedancia, presentado en la figura 5.1.2, se observa la diferencia entre la resistencia de los electrolitos, mostrando claramente cómo la resistencia de la solución más concentrada es mayor. El aumento en la resistencia de dicha solución es debido a la menor movilidad iónica que presentan las soluciones más concentradas. Los valores negativos en el diagrama de Bode de Ángulo de fase demuestran la presencia de posibles fenómenos de adsorción, aunque éstos son asociados con las bajas frecuencias y en este caso se presentan en alta frecuencia. La disminución en magnitud de ángulo en la concentración mayor de CH_3OH es indicativo de la diferencia entre resistencia a la transferencia de carga, pero el desplazamiento indica un control difusivo que, a pesar de presentarse en ambas concentraciones como se observó en el diagrama complejo, es mayor en la solución más concentrada.

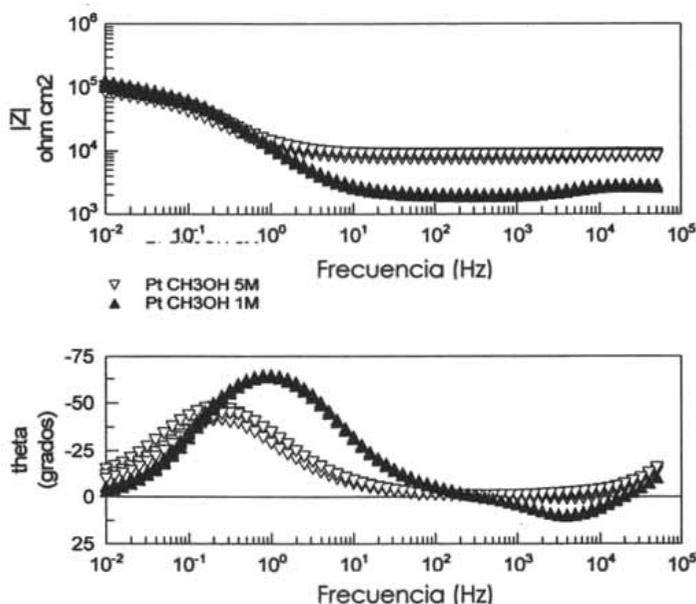


Figura 5.1.2 Diagramas de Bode de Platino en metanol 1M (puntos rellenos) y 5M (puntos vacíos)

En la figura 5.1.3 se observa cómo actúa la combinación del electrolito soporte con la mayor concentración de CH_3OH presentando una mayor resistencia a la transferencia de carga, además, la forma de las curvas a bajas frecuencias denota aún más un control difusivo en la de menor concentración de CH_3OH ; sin embargo, los resultados presentados en la figura 5.1.4 demuestran que la presencia de dicho control favorece a la mezcla con una concentración más elevada de CH_3OH dado que el desplazamiento con respecto a la de menor concentración es debido al comportamiento difusivo ya que ambas son similares en cuanto a magnitud de ángulo y presentan prácticamente los mismos valores de resistencia del electrolito. Si la transferencia de carga influyera en ese desplazamiento, la magnitud del ángulo disminuiría.

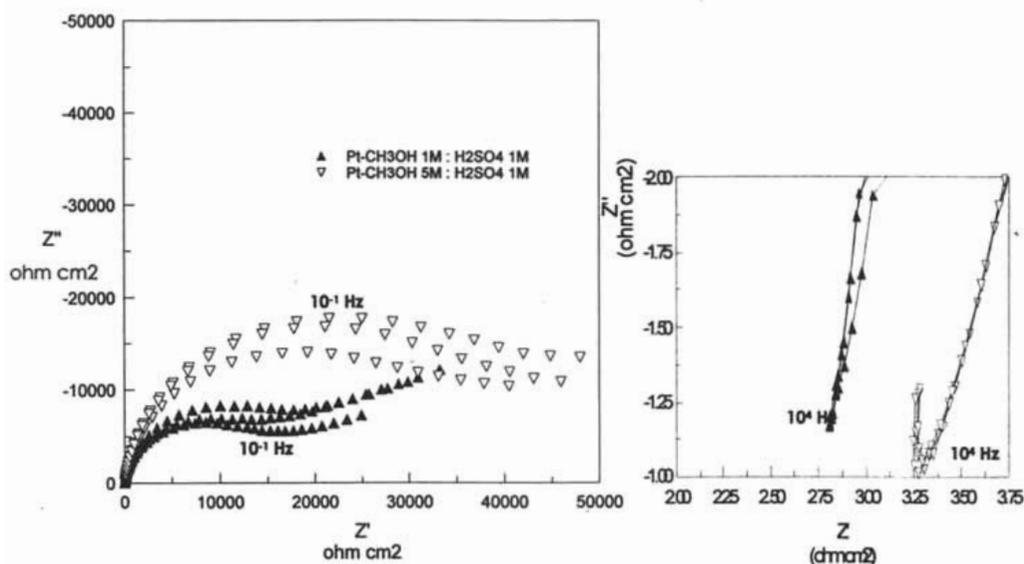


Figura 5.1.3 Diagrama complejo de Pt en $\text{CH}_3\text{OH } 1\text{M} : \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1\text{M}$ (rellenos) y $\text{CH}_3\text{OH } 5\text{M} : \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1\text{M}$ (vacíos)

La diferencia presentada entre las distintas mezclas de CH_3OH y las mezclas de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{SO}_4$ en el ángulo de fase de las figuras 5.1.2 y 5.1.4 se debe a las distintas resistencias a la transferencia de carga y de la solución, así como del

comportamiento en la interfase, mostrando una mayor influencia en las soluciones sin electrolito soporte y con mayor concentración de CH_3OH . Esto se esperaba debido a la poca movilidad de los iones en las soluciones sin H_2SO_4 , con lo cual, es más relevante el transporte de especies; aunque otro motivo podrían ser las especies adsorbidas en la superficie metálica.

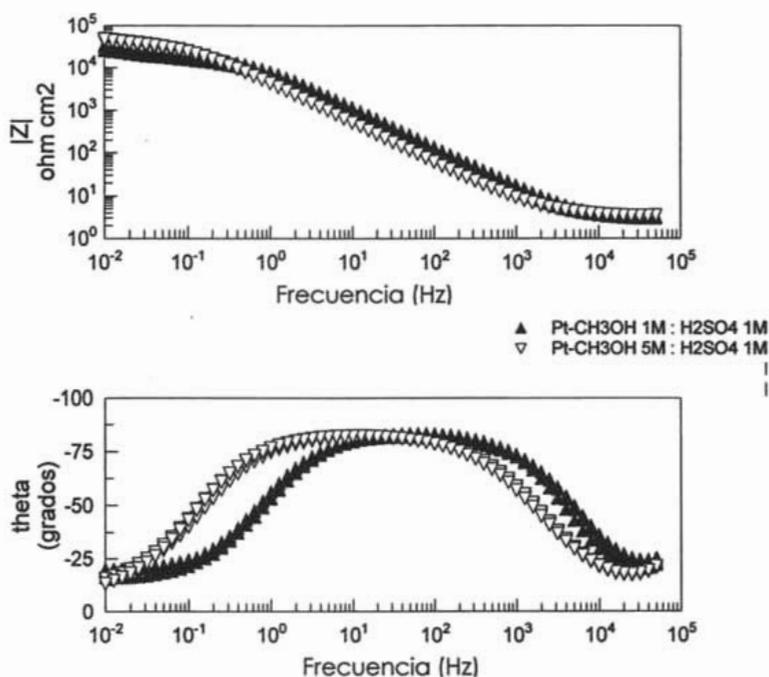


Figura 5.1.4 Diagramas de Bode de Pt en CH_3OH 1M : H_2SO_4 1M (rellenos) y CH_3OH 5M : H_2SO_4 1M (vacíos)

Esta última idea es reforzada si se observa el comparativo de la figura 5.1.5, en donde el comportamiento inductivo en altas frecuencias es mucho mayor en las soluciones de CH_3OH sin electrolito soporte, con lo cual se asume la disminución de zonas activas por el probable desarrollo de una interfase con especies adsorbidas.

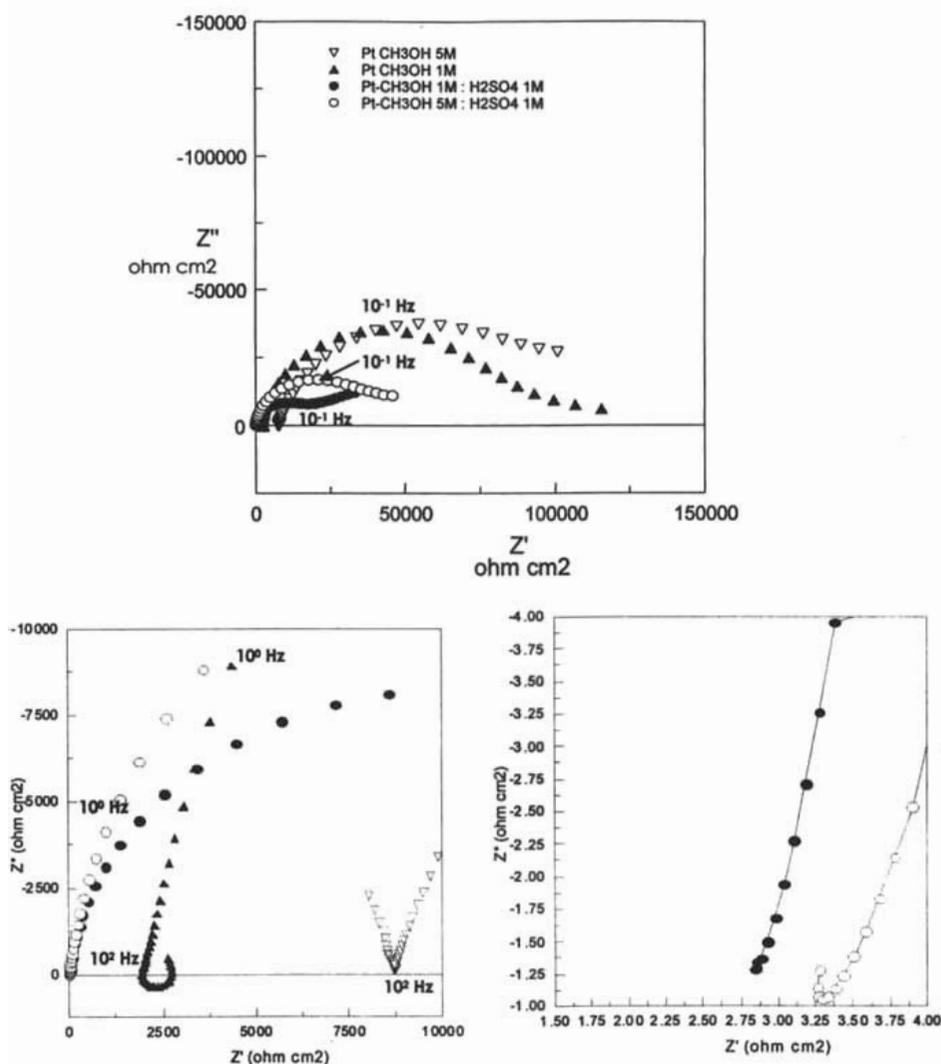


Figura 5.1.5 Diagrama complejo de Pt en CH₃OH 1M (triángulo relleno), CH₃OH 5M (triángulo vacío), CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M (círculos rellenos) y CH₃OH 5M : H₂SO₄ 1M (círculos vacíos)

5.2 ÓXIDO DE RUTENIO (RuO_2)

A continuación se presenta la caracterización electroquímica por medio de EIS para los diferentes electrolitos propuestos en la matriz experimental en el caso en que el sustrato es un depósito de óxido de rutenio (RuO_2) sobre titanio.

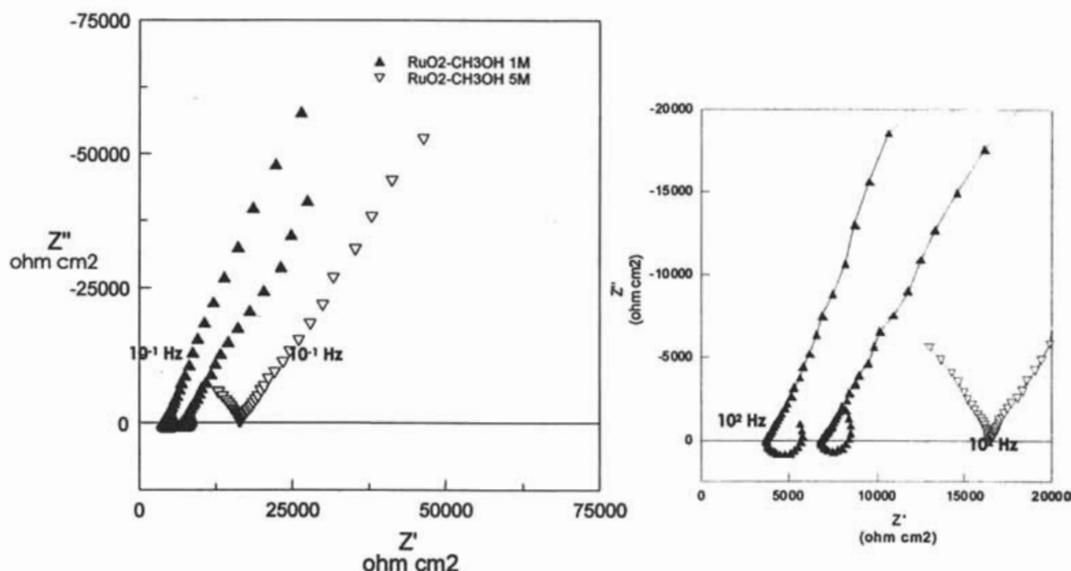


Figura 5.2.1 Diagrama complejo de RuO_2 en $\text{CH}_3\text{OH 1M}$ (triángulo relleno) y $\text{CH}_3\text{OH 5M}$ (triángulo vacío)

Al observar la forma de las curvas en la figura 5.2.1 se encuentran similitudes en ambas soluciones de CH_3OH . Existe un comportamiento inductivo en altas frecuencias que se transforma en difusivo al disminuir la frecuencia. El comportamiento observado con el RuO_2 es similar al del platino; la solución con mayor concentración de CH_3OH presenta una mayor resistencia que se manifiesta en el valor de la impedancia real, además, ambos sistemas muestran señales de mecanismos de adsorción-desorción a altas frecuencias y difusión a bajas, aunque en el caso del platino se observaba la transferencia de carga y en el RuO_2 solamente se observa el mecanismo de difusión. Esto se presenta también en el gráfico de

Bode de la figura 5.2.2. En el diagrama de Impedancia se observa la diferencia en la resistencia del electrolito, siendo mayor en la solución con un mayor contenido de CH_3OH , y en el diagrama de ángulo de fase se observa, en altas frecuencias, un comportamiento inductivo presentando ángulos por debajo del eje de las ordenadas y, hacia bajas frecuencias, el comportamiento de una interfase mucho más desarrollada que en el caso del platino debida probablemente a la capa porosa que forma el óxido de rutenio.

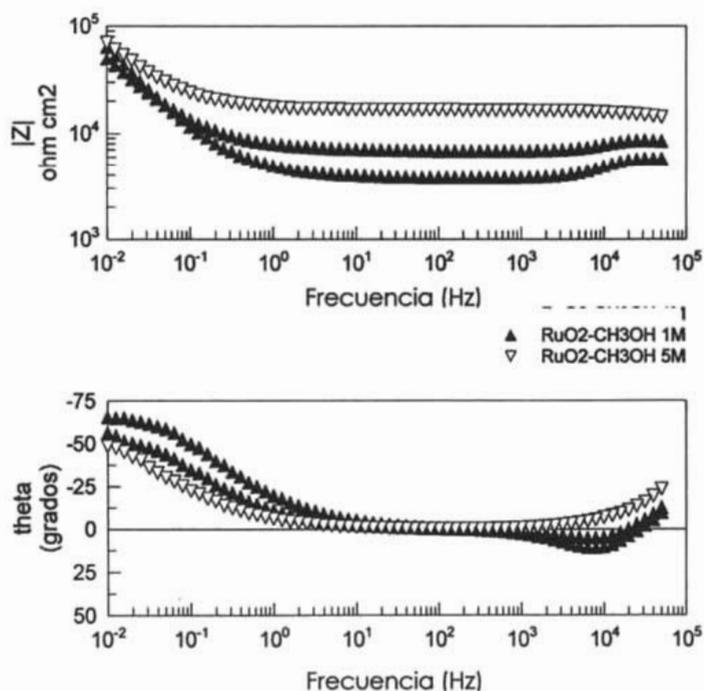


Figura 5.2.2 Diagramas de Bode de RuO_2 en CH_3OH 1M (triángulo relleno), CH_3OH 5M (triángulo vacío)

Las soluciones de CH_3OH con electrolito soporte se comportan exactamente igual que aquellas que no lo contienen; aunque muestran distintas magnitudes, también

presentan comportamientos inductivos a altas frecuencias y difusivos en bajas frecuencias como se puede observar en la figura 5.2.3. La mayor concentración de CH_3OH produce un mayor comportamiento difusivo al presentar una pendiente más elevada a bajas frecuencias en el diagrama complejo.

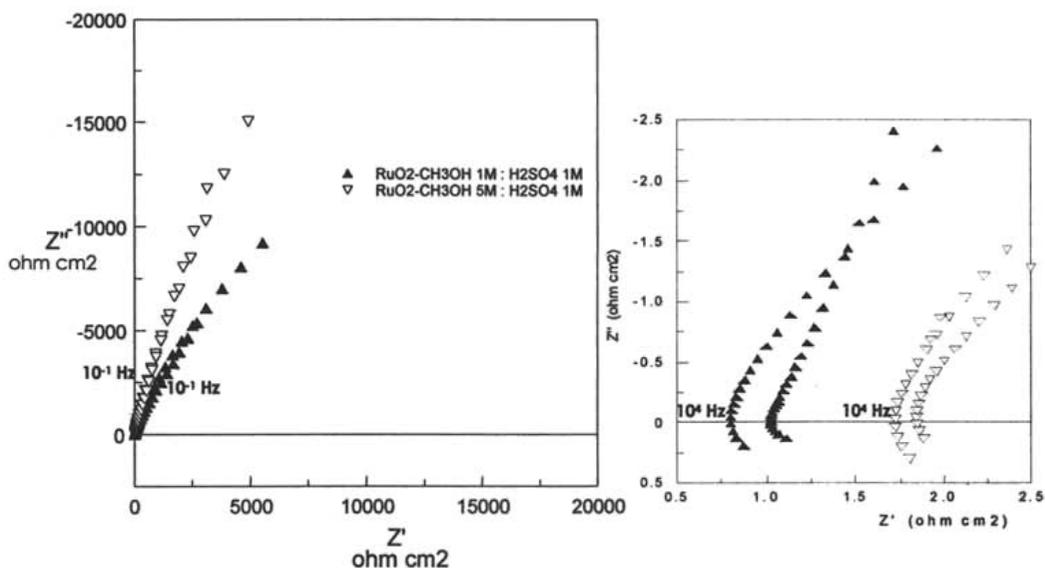


Figura 5.2.3 Diagrama complejo de RuO_2 en $\text{CH}_3\text{OH } 1\text{M} : \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1\text{M}$ (triángulos rellenos) y $\text{CH}_3\text{OH } 5\text{M} : \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1\text{M}$ (triángulos vacíos)

En los diagramas de Bode de la figura 5.2.4 se confirma el comportamiento antes mencionado. Se presentan tendencias de mecanismos de adsorción en altas frecuencias manifestados por una disminución en el ángulo de fase seguidas de mecanismos difusivos a bajas frecuencias denotadas por mantener el ángulo constante a través de casi tres décadas de frecuencia.

La diferencia entre los diagramas de las figuras 5.2.2 y 5.2.4 es nuevamente la magnitud en la resistencia del electrolito, siendo menor en la presencia del electrolito soporte. Contrariamente al caso del platino, en el óxido de rutenio no se encuentran diferencias significativas en el ángulo de fase en las distintas combinaciones utilizadas y el control que siempre se encuentra es el difusivo.

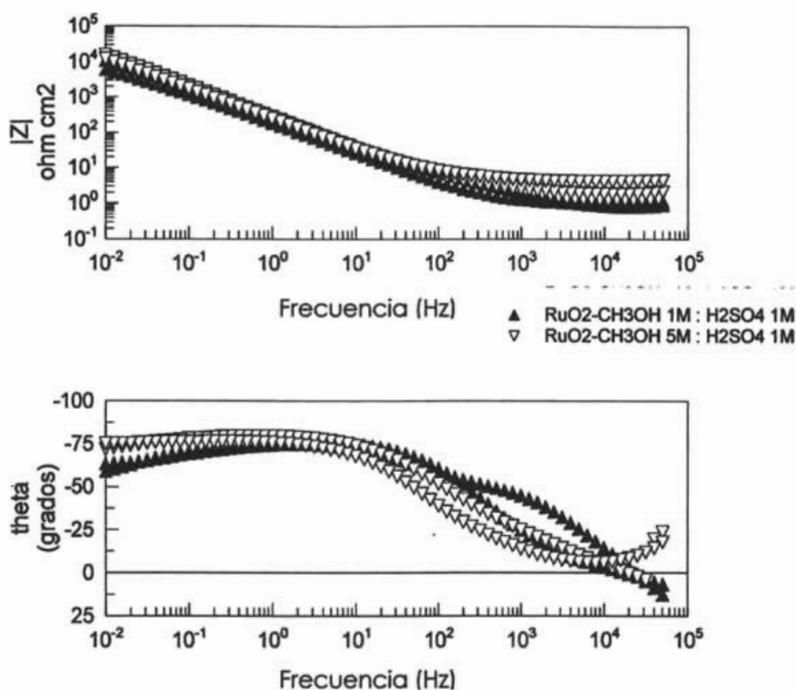


Figura 5.2.4 Diagramas de Bode de RuO_2 en $\text{CH}_3\text{OH } 1\text{M} : \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1\text{M}$ (triángulos rellenos) y $\text{CH}_3\text{OH } 5\text{M} : \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1\text{M}$ (triángulos vacíos)

La similitud en cuanto al comportamiento de las soluciones de CH_3OH y $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{SO}_4$ sobre el óxido de rutenio (RuO_2) se presentan en la figura 5.2.5, en donde las diferencias son en cuanto a magnitud, tanto de la curva completa como del comportamiento inductivo que en ambos casos es mucho mayor sin electrolito soporte, lo que lleva a pensar en un control con mayor influencia difusional en su ausencia. La concentración de CH_3OH no cambia el comportamiento inductivo en presencia del electrolito soporte, pero en su ausencia se encuentra que este comportamiento es mayor en las soluciones con mayor contenido de CH_3OH .

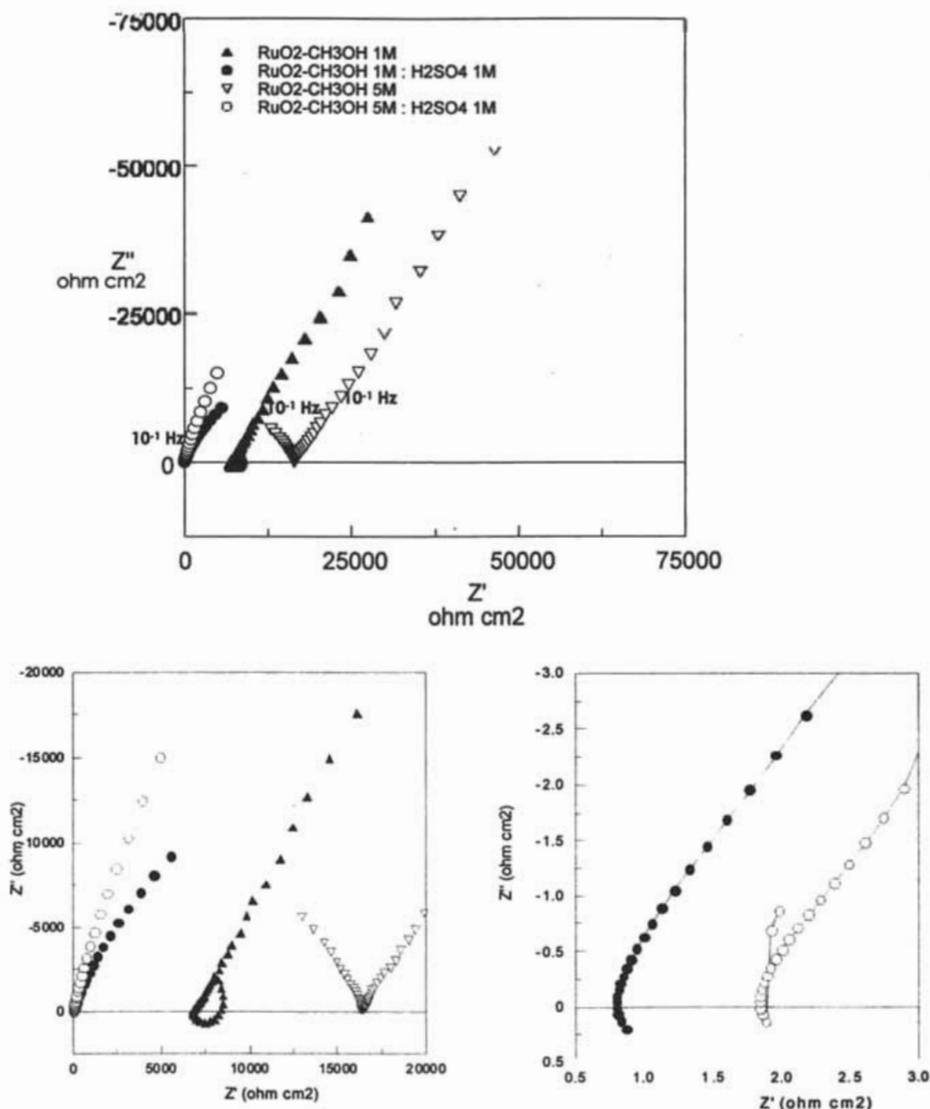


Figura 5.2.5 Diagrama complejo de RuO₂ en CH₃OH 1M (triángulo relleno), CH₃OH 5M (triángulo vacío), CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M (círculos rellenos) y CH₃OH 5M : H₂SO₄ 1M (círculos vacíos)

5.3 TITANIO

En seguida se presenta la caracterización electroquímica por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para los diferentes electrolitos propuestos en la matriz experimental en el caso en que el sustrato es una placa de titanio.

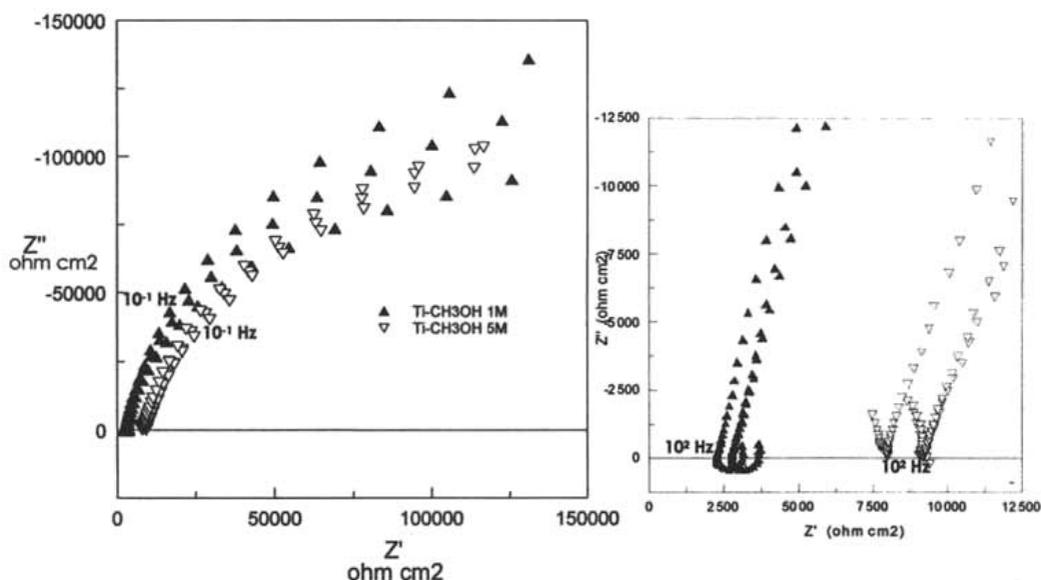


Figura 5.3.1 Diagrama complejo de Ti en CH_3OH 1M (triángulo relleno), CH_3OH 5M (triángulo vacío)

Como se puede ver en la figura 5.3.1, no existe una diferencia notoria en cuanto a las soluciones con diferente concentración de CH_3OH en el diagrama complejo. Al igual que en los materiales anteriores, la resistencia del electrolito es mayor en la solución con mayor contenido de CH_3OH y también presenta el comportamiento inductivo en altas frecuencias, más pronunciado a mayor concentración de CH_3OH . De la misma manera que en el platino, la curva no completa el semicírculo en el eje de impedancia real, lo cual puede ser causado por el desarrollo de la interfase, por

ejemplo con especies adsorbidas o la formación de un óxido que impida la presencia de sitios activos en la superficie metálica.

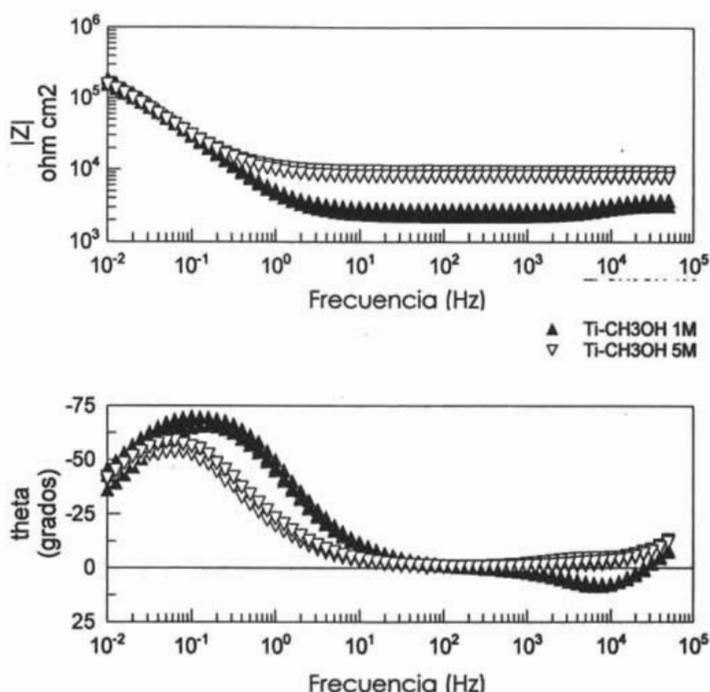


Figura 5.3.2 Diagramas de Bode de Ti en CH₃OH 1M (triángulo relleno), CH₃OH 5M (triángulo vacío).

En el diagrama de Bode de Impedancia de la figura 5.3.2 también se observa el cambio en la resistencia del electrolito así como un comportamiento difusivo. En el diagrama de ángulo de fase se observa una gran similitud entre las diferentes concentraciones de CH₃OH y la diferencia es únicamente debida a las diferentes resistencias tanto del electrolito como de la transferencia de carga; es decir, de nueva cuenta se puede argumentar un mayor desarrollo en la interfase a mayor

concentración de CH_3OH debido a una capa de óxido muy estable^[apéndice] o a la adsorción de especies intermedias de la reacción de oxidación.

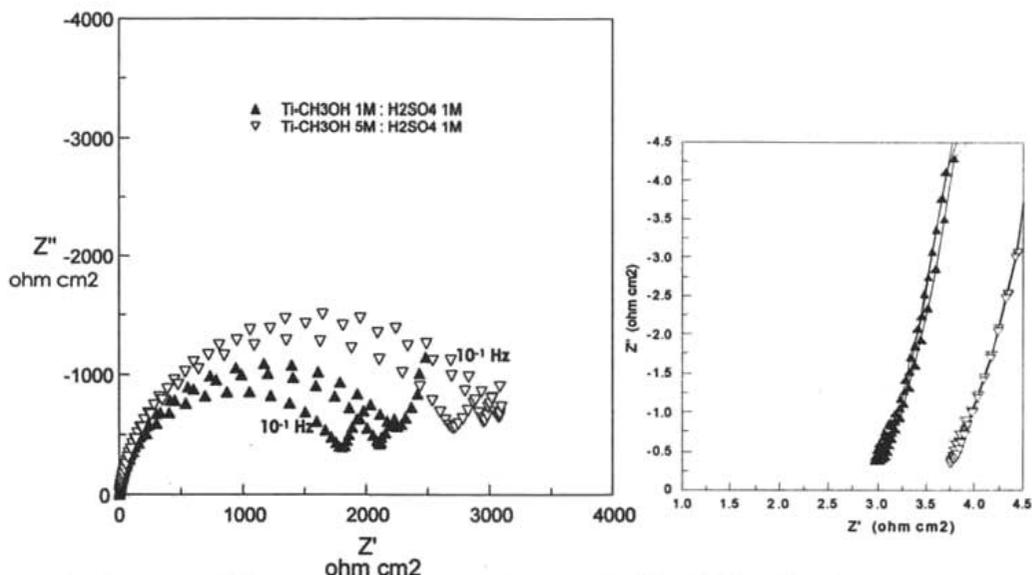


Figura 5.3.3 Diagrama complejo de Ti en $\text{CH}_3\text{OH 1M : H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M}$ (triángulos rellenos) y $\text{CH}_3\text{OH 5M : H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M}$ (triángulos vacíos)

Así como en la figura 5.3.1; en la figura 5.3.3 no existe un cambio significativo en el diagrama complejo en las dos combinaciones de CH_3OH con electrolito soporte y prácticamente, en las altas frecuencias el comportamiento inductivo de ambas combinaciones es igual. Contrariamente a los materiales anteriores, la presencia del electrolito soporte no sólo cambia la magnitud de los valores de impedancia sino también la forma de las curvas, lo que infiere cambios en los posibles mecanismos. Por un lado, en las soluciones sin electrolito soporte se presenta una gran resistencia a la transferencia de carga y comportamientos inductivos de gran magnitud, el semicírculo no se cierra y en los diagramas de ángulo de fase se muestra un comportamiento difusivo, mientras que en presencia del electrolito soporte la magnitud de la resistencia a la transferencia de carga es considerablemente menor, el semicírculo casi se cierra pero a bajas frecuencias presenta un comportamiento parecido al difusivo de Warburg^[54].

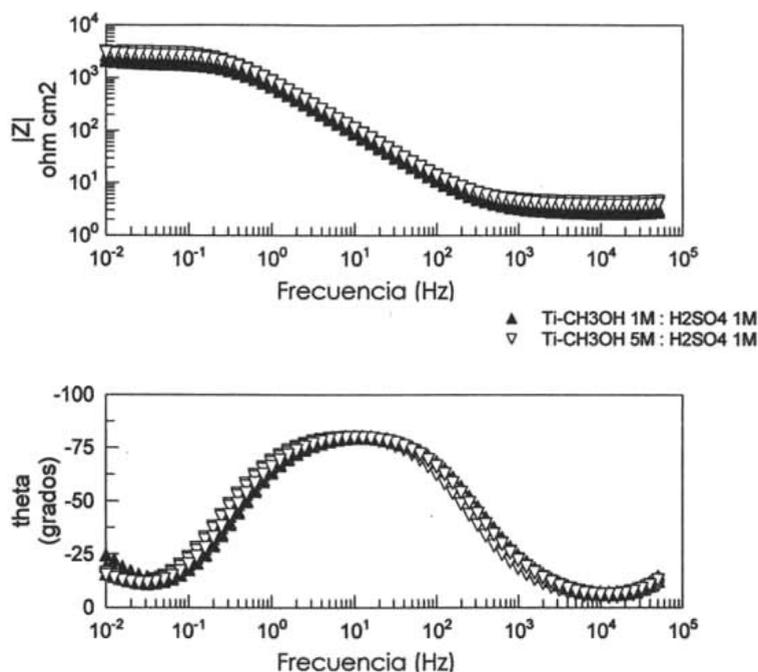


Figura 5.3.4 Diagramas de Bode de Ti en CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M (triángulos rellenos) y CH₃OH 5M : H₂SO₄ 1M (triángulos vacíos)

La figura 5.3.4 demuestra que a pesar de presentar diagramas de Bode en Impedancia de control activacional, el diagrama de ángulo de fase presenta otro tipo de control en altas y bajas frecuencias, lo que puede indicar la posible presencia de difusión. En la figura 5.3.5 se observan las diferencias que presenta el sistema en presencia del electrolito soporte. En este caso, la concentración de CH₃OH parece no tener efecto en las soluciones.

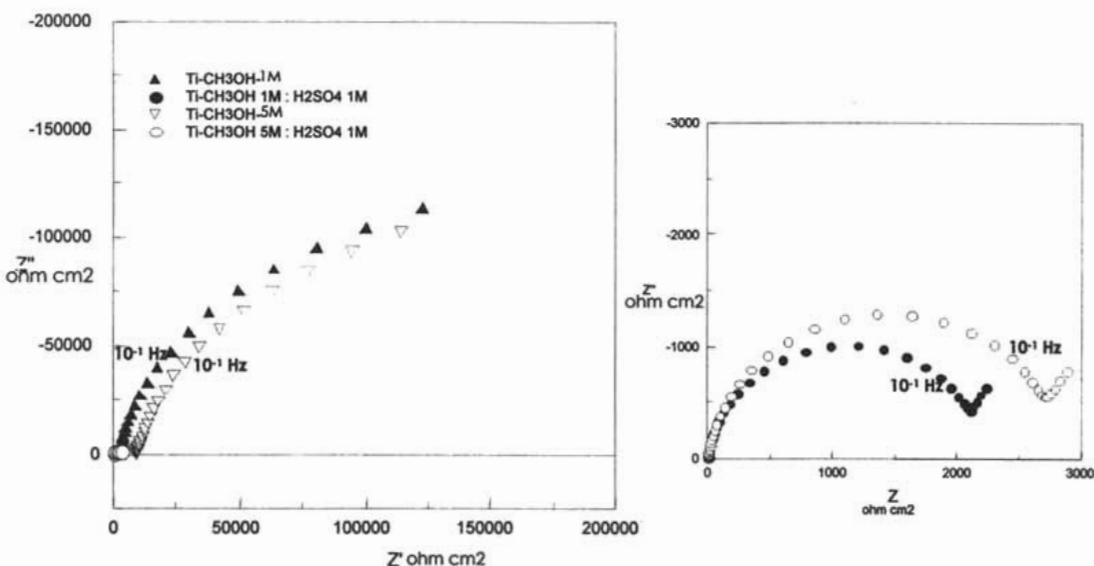


Figura 5.3.5 Diagrama complejo de Ti en CH_3OH 1M (triángulo relleno), CH_3OH 5M (triángulo vacío), CH_3OH 1M : H_2SO_4 1M (círculos rellenos) y CH_3OH 5M : H_2SO_4 1M (círculos vacíos)

5.4 Pt, RuO_2 y Ti en CH_3OH

Como se pudo observar en los resultados anteriores, al colocar todos los materiales en la misma solución podemos notar que, tanto en la solución 1M como en la 5M de CH_3OH , en los tres se presenta el mismo comportamiento en altas frecuencias. Existe una parte inductiva que en el caso del platino y del titanio resulta ser idéntica y es más pronunciada en el RuO_2 como muestra la figura 5.4.1.

La forma que adquieren los distintos materiales en medias y bajas frecuencias en el diagrama complejo son indicativos de: en el caso del platino y el titanio, el desarrollo de una interfase que, entre la formación de capas de óxidos y las especies adsorbidas en la superficie, reducen el número de sitios activos en donde el CH_3OH pueda reaccionar, incrementándose aún más a mayor concentración de metanol, con lo cual, se obtienen resistencias a la transferencia de carga elevadas.

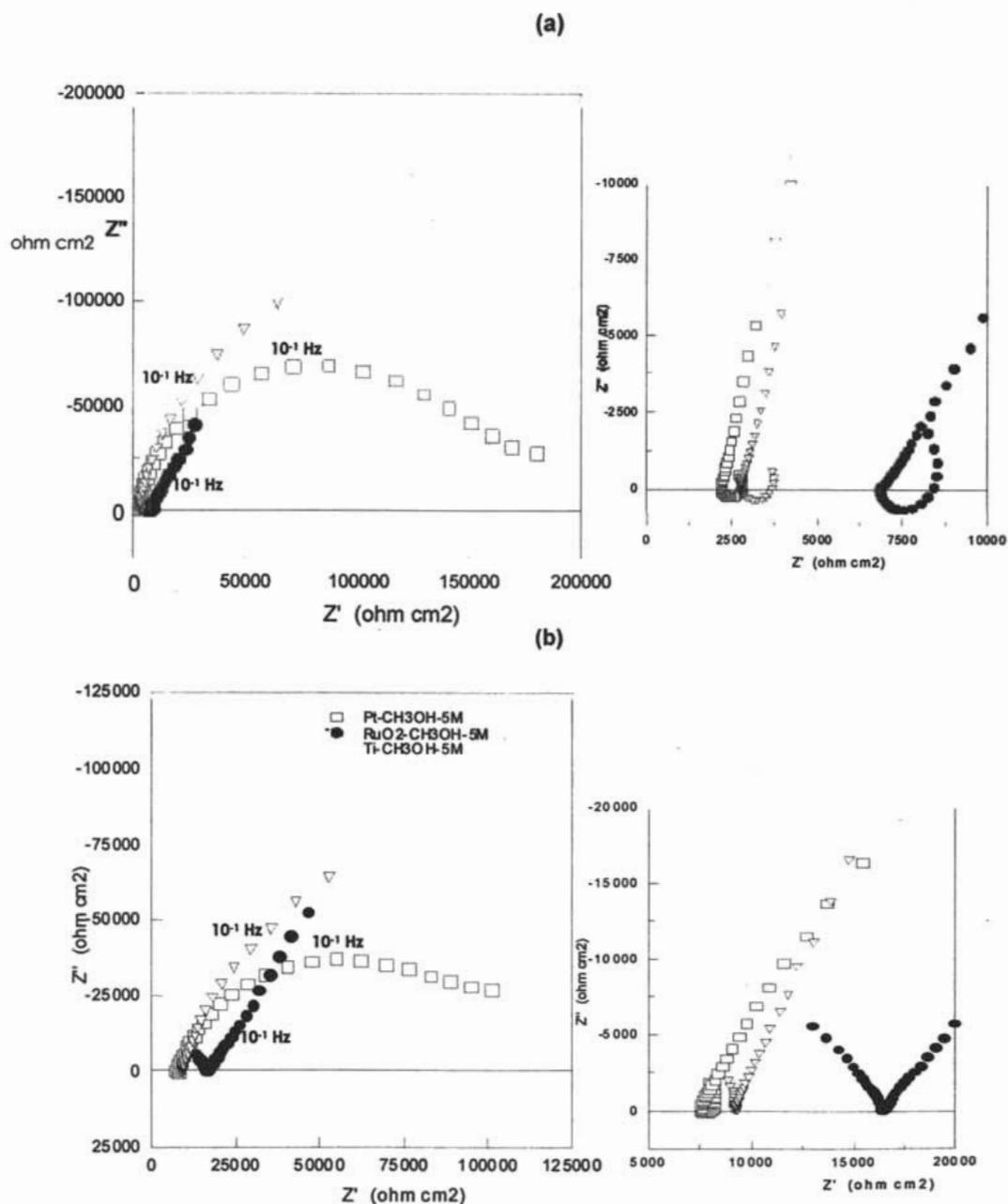


Figura 5.4.1 Diagrama complejo de Pt (cuadrado vacío), RuO₂ (círculo relleno) y Ti (triángulo vacío) en: (a) CH₃OH 1M y (b) CH₃OH 5M

En el caso del óxido de rutenio, la causa por la cual muestra un comportamiento difusivo es debido a su porosidad. Los valores elevados de ángulo encontrados en la parte difusiva de los diagramas complejos indican que la capa de óxido tiene un comportamiento capacitivo pronunciado, lo que puede reflejar una resistencia mayor y el comportamiento difusivo ya mencionado.

La poca movilidad iónica que se encuentra en las soluciones de CH_3OH sin electrolito soporte aunado al desarrollo de la interfase que disminuye los sitios activos de reacción produce los altos valores de resistencia a la transferencia de carga y resistencia del electrolito. Esto se aprecia en las figuras 5.4.2 y 5.4.3, en donde se observan las curvas desplazadas hacia la izquierda y la baja magnitud de ángulo en el diagrama de Bode de ángulo de fase.

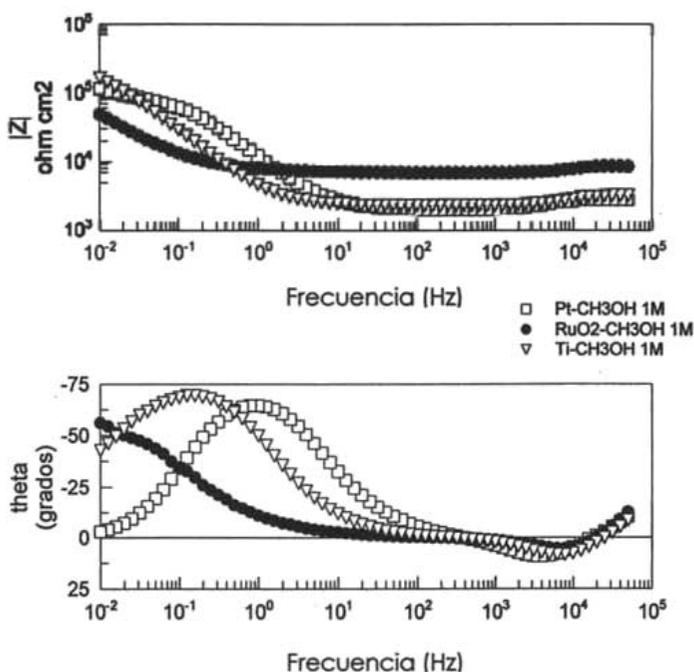


Figura 5.4.2 Diagramas de Bode de Pt (cuadrado vacío), RuO₂ (círculo relleno) y Ti (triángulo vacío) en CH₃OH 1M

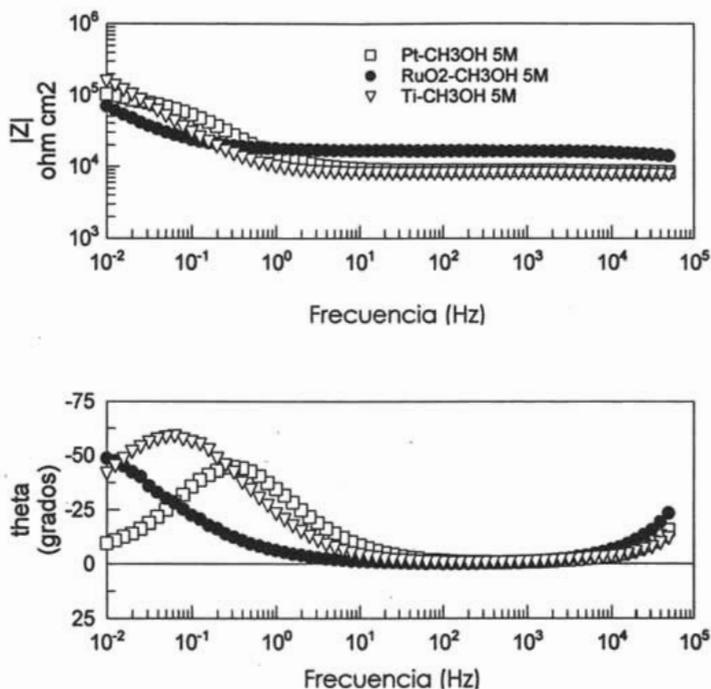


Figura 5.4.3 Diagramas de Bode de Pt (cuadrado vacío), RuO₂ (círculo relleno) y Ti (triángulo vacío) en CH₃OH 5M

El comportamiento de los distintos materiales en soluciones de CH₃OH indica que la cinética de la reacción no es la etapa determinante del proceso, sino el transporte de las especies en la interfase ya que el mecanismo difusivo siempre está presente.

La capa formada en la interfase es promovida por la concentración de CH₃OH ya que a mayor concentración, es mayor el comportamiento inductivo asociado a la adsorción de especies intermedias y se encuentra un mayor comportamiento difusivo.

5.5 Pt, RuO₂ y Ti en CH₃OH : H₂SO₄

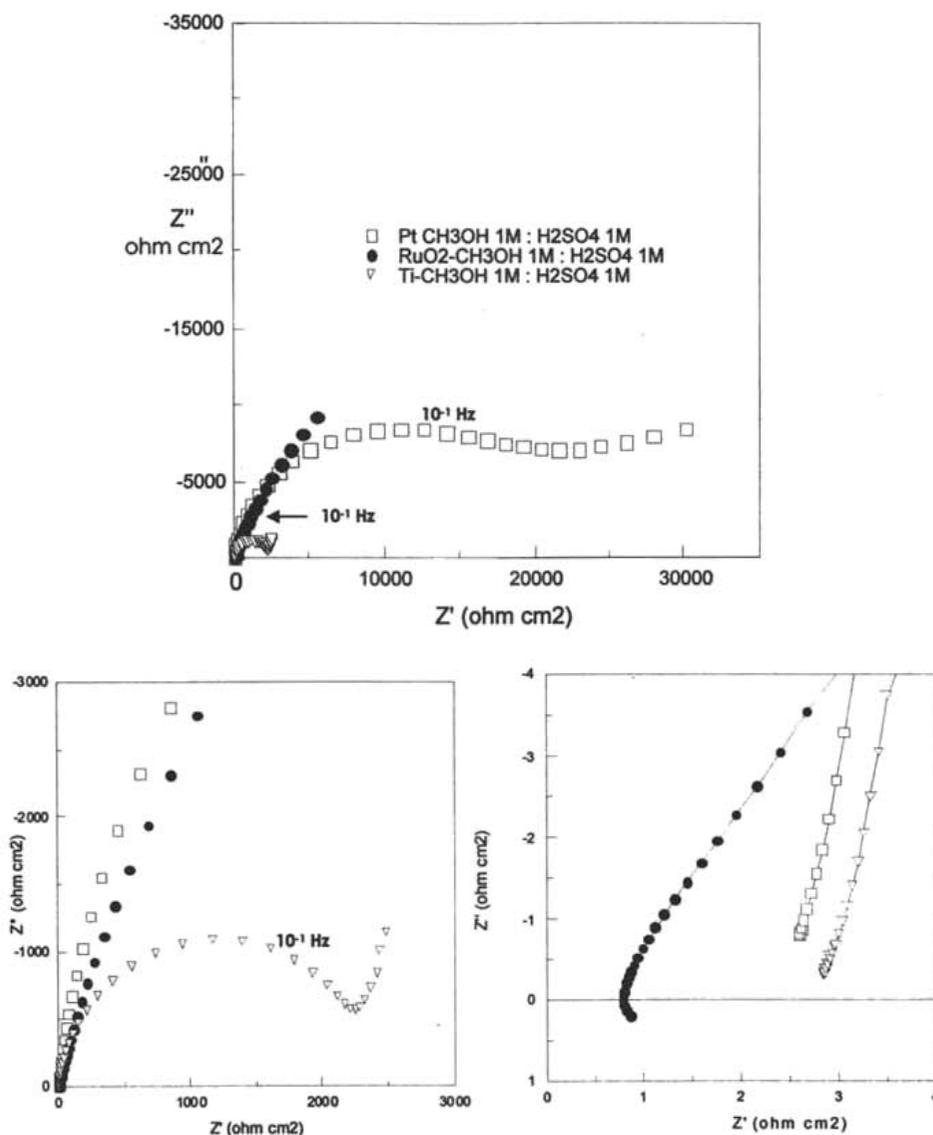


Figura 5.5.1 Diagrama complejo de Pt (cuadrado vacío), RuO₂ (círculo relleno) y Ti (triángulo vacío) en mezcla CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M

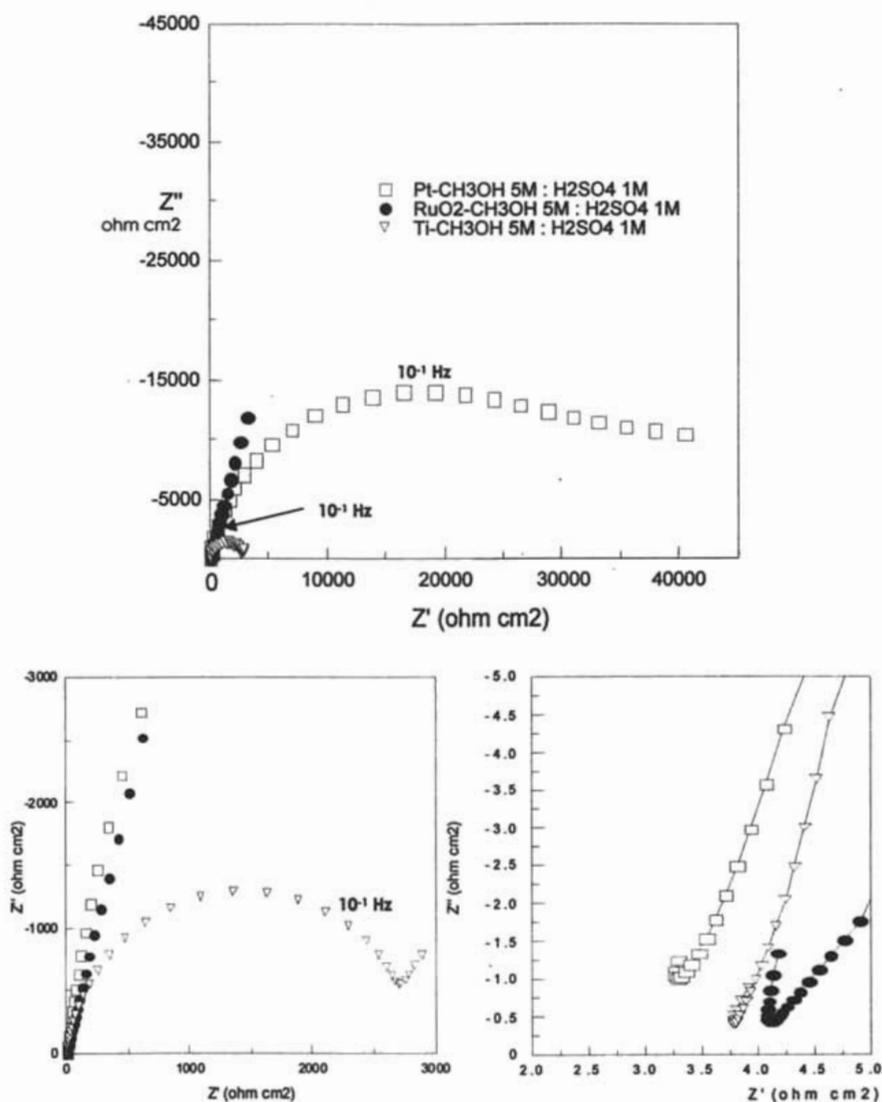


Figura 5.5.2 Diagrama complejo de Pt (cuadrado vacío), RuO_2 (circulo relleno) y Ti (triángulo vacío) en mezcla CH_3OH 5M : H_2SO_4 1M

La adición de un electrolito soporte que facilita el transporte de especies en la interfase tiene un efecto en los tres materiales, sobre todo en el titanio, como el observado en las figuras 5.5.1 y 5.5.2.

En el platino se reduce la resistencia a la transferencia de carga y el comportamiento inductivo en altas frecuencias lo que significaría un mayor número de sitios activos en la superficie metálica, aunque se sigue presentando un mecanismo de difusión que se observa tanto en el diagrama complejo como en los diagramas de Bode. El óxido de rutenio no cambia su situación con respecto a la solución sin electrolito soporte, la capa poco porosa del óxido sigue siendo limitante para el transporte de las especies aún en presencia del H_2SO_4 .

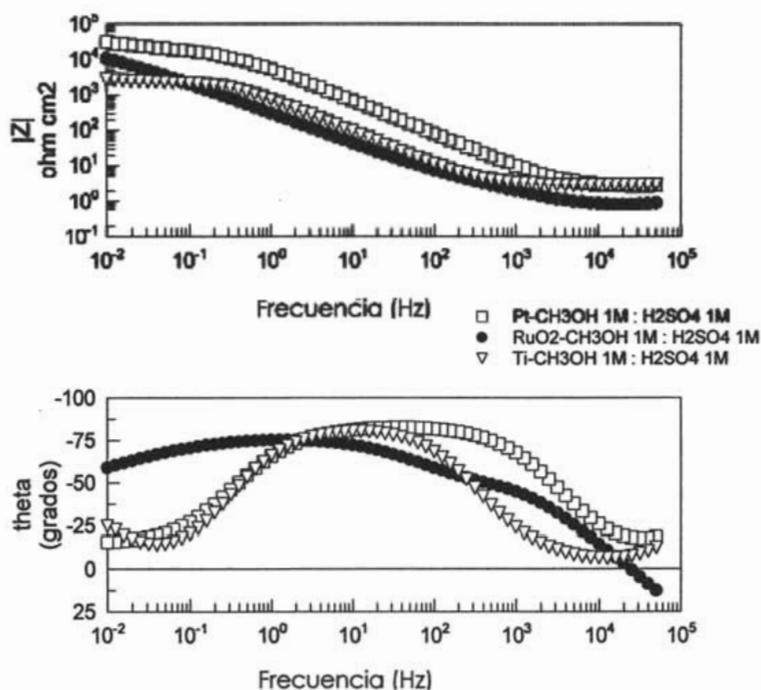


Figura 5.5.3 Diagramas de Bode de Pt (cuadrado vacío), RuO₂ (círculo relleno) y Ti (triángulo vacío) en mezcla CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M

En cuanto al titanio, a bajas frecuencias el comportamiento es totalmente distinto al presentado en ausencia de electrolito soporte. La diferencia presentada en las figuras 5.5.3 y 5.5.4 demuestran la disminución de la resistencia a la transferencia de carga así como el desarrollo de la interfase. Esto indica que la presencia del electrolito soporte influye en la interfase aumentando la movilidad de las especies, de tal manera que el sistema está controlado por la transferencia de carga y el transporte de los productos hacia y desde la interfase.

La concentración del CH_3OH es relevante aún en presencia del electrolito soporte presentando comportamientos inductivos mayores a mayor concentración.

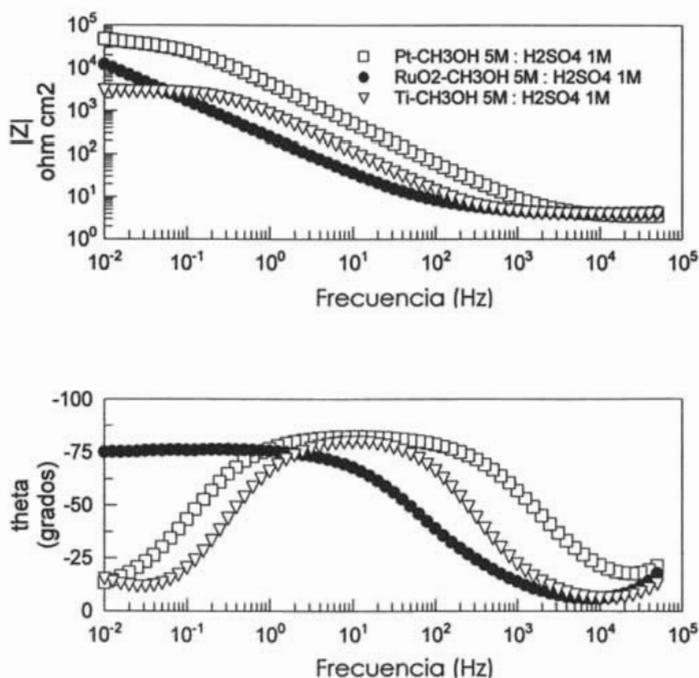


Figura 5.5.4 Diagramas de Bode de Pt (cuadrado vacío), RuO_2 (círculo relleno) y Ti (triángulo vacío) en mezcla CH_3OH 5M : H_2SO_4 1M

5.6 MODELO DE FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA

El primer paso para desarrollar el modelo de función de transferencia, fue proponer un mecanismo de reacción para la electro-oxidación del metanol independientemente del sustrato en donde reaccione. Se propuso una serie de reacciones en cuatro etapas para la oxidación completa de CH₃OH a CO₂, basándose en Langmuir-Hinshelwood, y además una reacción de reducción del protón a hidrógeno adsorbido. Posteriormente, mediante el modelo de adsorción de Epelboin^[81] y basado en las velocidades de reacción del mecanismo propuesto, se desarrolló un modelo que respondió a ese mecanismo en particular y se encontró una función de transferencia en impedancia que representó el sistema de estudio. Finalmente, se realizó un análisis de sensibilidad para el modelo desarrollado y dicho modelo se validó con los resultados experimentales obtenidos.

5.6.1 MECANISMO DE REACCIÓN Y MODELO

El mecanismo propuesto para la electro-oxidación del metanol es el siguiente^[8-47]:



la rapidez para las reacciones anteriores se obtiene de la siguiente manera:

$$v_M = k_M [CH_3OH] (1 - \sum \theta_i) \dots\dots\dots 5.6.6$$

$$v_1 = 4k_1 \theta_M \dots\dots\dots 5.6.7$$

$$v_2 = k_2 [H_2O] (1 - \sum \theta_i) - k_{-2} \theta_{OH} \dots\dots\dots 5.6.8$$

$$v_3 = k_3 \theta_{CO} \theta_{OH} \dots\dots\dots 5.6.9$$

$$v_4 = 2k_4 (1 - \sum \theta_i) - 2k_{-4} \theta_H^2 \dots\dots\dots 5.6.10$$

obteniendo a partir de éstas la densidad de corriente faradaica:

$$i_F = F(v_1 + v_2 + v_3 + v_4) \dots\dots\dots 5.6.11$$

donde:

- F = constante de Faraday
- $k_i = k_i^0 e^{aE}$ proceso anódico
- $k_{-j} = k_{-j}^0 e^{-bE}$ proceso catódico
- θ_i = factor de cobertura especie i
- $a = \alpha F / RT$
- $b = (1 - \alpha) F / RT$
- α = coeficiente transferencia d carga
- R = constante universal de los gases
- T = Temperatura

De acuerdo al modelo de Epelboin^[53,57,81]:

$$\delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right) \delta E + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_i} \right) \delta \theta_i \dots\dots\dots 5.6.12$$

Obteniendo la admitancia y reconociendo las especies adsorbidas:

$$Y = \frac{\delta i}{\delta E} = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right) + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_M} \right) \left(\frac{\delta \theta_M}{\delta E} \right) + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_{CO}} \right) \left(\frac{\delta \theta_{CO}}{\delta E} \right) + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_{OH}} \right) \left(\frac{\delta \theta_{OH}}{\delta E} \right) + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_H} \right) \left(\frac{\delta \theta_H}{\delta E} \right) \dots 5.6.13$$

en donde:

- θ_M = factor de cobertura CH_3OH
- θ_{CO} = factor de cobertura CO
- θ_{OH} = factor de cobertura OH
- θ_H = factor de cobertura H

derivando la ecuación de la densidad de corriente faradaica con respecto al potencial y factores de cobertura se obtiene:

$$\frac{\partial i}{\partial E} = FE [4ak_1\theta_M + ak_2(1 - \sum \theta_i) + bk_{-2}\theta_{OH} + ak_3\theta_{CO}\theta_{OH} - 2bk_4(1 - \sum \theta_i) - 2ak_{-4}\theta_H^2] \dots\dots\dots 5.6.14$$

$$\frac{\partial i}{\partial \theta_M} = F [4k_1 - k_2 - 2k_4] \dots\dots\dots 5.6.15$$

$$\frac{\partial i}{\partial \theta_{CO}} = F [-k_2 + k_3\theta_{OH} - 2k_4] \dots\dots\dots 5.6.16$$

$$\frac{\partial i}{\partial \theta_{OH}} = F [-k_2 + k_{-2} + k_3\theta_{CO} - 2k_4] \dots\dots\dots 5.6.17$$

$$\frac{\partial i}{\partial \theta_H} = F[-k_2 - 2k_4 - 4k_{-4}\theta_H] \dots\dots\dots 5.6.18$$

La variación del factor de cobertura con respecto al potencial puede ser obtenida de la dependencia con respecto al tiempo en condiciones no estacionarias de manera independiente para cada especie:

$$\gamma \frac{d\theta_M}{dt} = -4k_1\theta_M \dots\dots\dots 5.6.19$$

$$\gamma \frac{d\theta_{CO}}{dt} = 4k_1\theta_M - k_3\theta_{CO}\theta_{OH} \dots\dots\dots 5.6.20$$

$$\gamma \frac{d\theta_{OH}}{dt} = k_2(1 - \sum \theta_i) - k_{-2}\theta_{OH} - k_3\theta_{CO}\theta_{OH} \dots\dots\dots 5.6.21$$

$$\gamma \frac{d\theta_H}{dt} = 2k_4(1 - \sum \theta_i) - 2k_{-4}\theta_H^2 \dots\dots\dots 5.6.22$$

donde γ es la carga asociada con una monocapa completa.

Ahora, si aplicamos:

$$\delta \frac{d\theta}{dt} = d \frac{\delta\theta}{dt} \dots\dots\dots 5.6.23$$

entonces:

$$\gamma \left(d \frac{\delta\theta_M}{dt} \right) = (-4aEk_1\theta_M)\delta E + (-4k_1)\delta\theta_M \dots\dots\dots 5.6.24$$

$$\gamma \left(d \frac{\delta\theta_{CO}}{dt} \right) = (4aEk_1\theta_M - aEk_3\theta_{CO}\theta_{OH})\delta E + (-k_3\theta_{OH})\delta\theta_{CO} \dots\dots\dots 5.6.25$$

$$\gamma \left(d \frac{\delta\theta_{OH}}{dt} \right) = (aEk_2(1 - \sum \theta_i) + bEk_{-2}\theta_{OH} - aEk_3\theta_{CO}\theta_{OH})\delta E + (-k_2 - k_{-2} - k_3\theta_{CO})\delta\theta_{OH} \dots\dots\dots 5.6.26$$

$$\gamma \left(d \frac{\delta\theta_H}{dt} \right) = (-2bEk_4(1 - \sum \theta_i) - 2aEk_{-4}\theta_H^2)\delta E + (-2k_4 - 4k_{-4}\theta_H)\delta\theta_H \dots\dots\dots 5.6.27$$

y recordando que

$$\begin{aligned} \delta E &= \Delta E e^{j\omega} \\ \delta\theta_i &= \Delta\theta_i e^{j\omega} \end{aligned} \dots\dots\dots 5.6.28$$

entonces:

$$\gamma \left(d \frac{\delta \theta_i}{dt} \right) = \gamma (j\omega \delta \theta_i) \dots\dots\dots 5.6.29$$

sustituyendo la ecuación 5.6.29 en las ecuaciones 5.6.24 a 5.6.27 y despejando la variación de cada especie con respecto al potencial obtenemos:

$$\frac{\delta \theta_M}{\delta E} = \frac{-4aEk_1\theta_M}{j\omega\gamma + 4k_1} \dots\dots\dots 5.6.30$$

$$\frac{\delta \theta_{CO}}{\delta E} = \frac{aE(4k_1\theta_M - k_3\theta_{CO}\theta_{OH})}{j\omega\gamma + k_3\theta_{OH}} \dots\dots\dots 5.6.31$$

$$\frac{\delta \theta_{OH}}{\delta E} = \frac{E(ak_2(1 - \sum \theta_i) + bk_{-2}\theta_{OH} - ak_3\theta_{CO}\theta_{OH})}{j\omega\gamma + (k_2 + k_{-2} + k_3\theta_{CO})} \dots\dots\dots 5.6.32$$

$$\frac{\delta \theta_H}{\delta E} = \frac{-2E(bk_4(1 - \sum \theta_i) + ak_{-4}\theta_H^2)}{j\omega\gamma + (2k_4 + 4k_{-4}\theta_H)} \dots\dots\dots 5.6.33$$

Éstas, junto con las ecuaciones 5.6.14 a 5.6.18, se sustituyen en la ecuación 5.6.13 para obtener la admitancia faradaica. La impedancia faradaica es obtenida entonces del inverso de la admitancia y es utilizada en el modelo.

$$\begin{aligned} Z_f^{-1} = & [FE[4ak_1\theta_M + ak_2(1 - \sum \theta_i) + bk_{-2}\theta_{OH} + ak_3\theta_{CO}\theta_{OH} - 2bk_4(1 - \sum \theta_i) - 2ak_{-4}\theta_H^2]] + \\ & + \left[F[4k_1 - k_2 - 2k_4] \left[\frac{-4aEk_1\theta_M}{j\omega\gamma + 4k_1} \right] \right] + \left[F[-k_2 + k_3\theta_{OH} - 2k_4] \left[\frac{aE(4k_1\theta_M - k_3\theta_{CO}\theta_{OH})}{j\omega\gamma + k_3\theta_{OH}} \right] \right] + \\ & + \left[F[-k_2 + k_{-2} + k_3\theta_{CO} - 2k_4] \left[\frac{E(ak_2(1 - \sum \theta_i) + bk_{-2}\theta_{OH} - ak_3\theta_{CO}\theta_{OH})}{j\omega\gamma + (k_2 + k_{-2} + k_3\theta_{CO})} \right] \right] + \\ & + \left[F[-k_2 - 2k_4 - 4k_{-4}\theta_H] \left[\frac{-2E(bk_4(1 - \sum \theta_i) + ak_{-4}\theta_H^2)}{j\omega\gamma + (2k_4 + 4k_{-4}\theta_H)} \right] \right] \dots\dots\dots 5.6.34 \end{aligned}$$

En el modelo desarrollado se mantendrán fijas las constantes de reacción tomando valores reportados en la literatura^[13,19,23,26,83], de tal manera que las variables a considerar son las especies adsorbidas y el potencial.

5.6.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO

En el análisis de sensibilidad o verificación del modelo se pone a prueba la metodología realizada variando los parámetros característicos del modelo para observar la respuesta que el sistema arroja.

La impedancia faradaica obtenida fue asociada paralelamente con un elemento capacitivo que simula la presencia de una doble capa^[11,12,19,23,54]. Para la verificación, existen 5 variables a considerar, el potencial y los cuatro factores de cobertura; sin embargo, el CO adsorbido es la principal especie^[32,33,34,37,40,41,44] y existe una gran probabilidad que se encuentre, por lo que se fijó el valor de θ_{CO} y se variaron los factores de cobertura de las demás especies a un potencial de electrodo conocido.

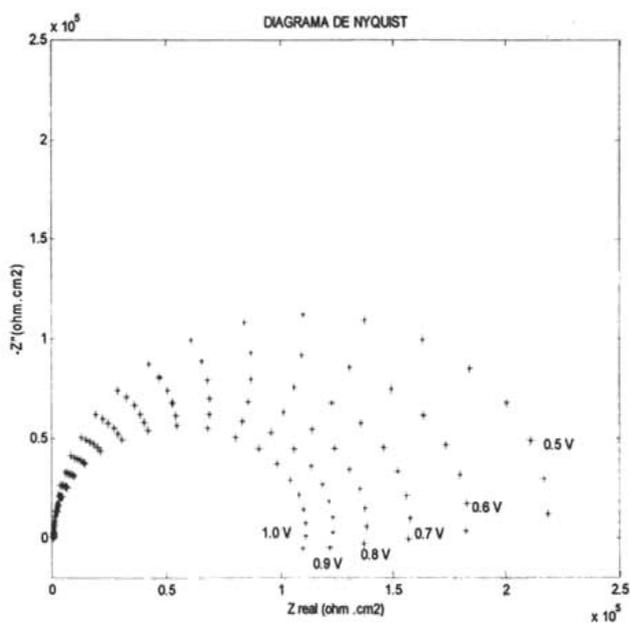


Figura 5.6.1. Diagrama complejo de la variación de potencial con factores de cobertura constantes. $\theta_{MeOH} = 0.1$, $\theta_{CO} = 0.5$, $\theta_{OH} = 0.1$ y $\theta_H = 0.1$.

En la figura 5.6.1 se presenta el análisis de sensibilidad para la variación del potencial con factores de cobertura constantes.

Se observa en todas los valores de potencial un comportamiento de transferencia de carga. A potenciales elevados comienza un comportamiento inductivo propio de las especies adsorbidas, el cual se aprecia más en el diagrama de Bode de ángulo de fase de la figura 5.6.2, en donde a potenciales elevados se aprecian ángulos negativos.

Una vez que se ha demostrado cómo afecta la variación de potencial al modelo propuesto, se probará la sensibilidad del mismo con respecto a los factores de cobertura a un potencial constante.

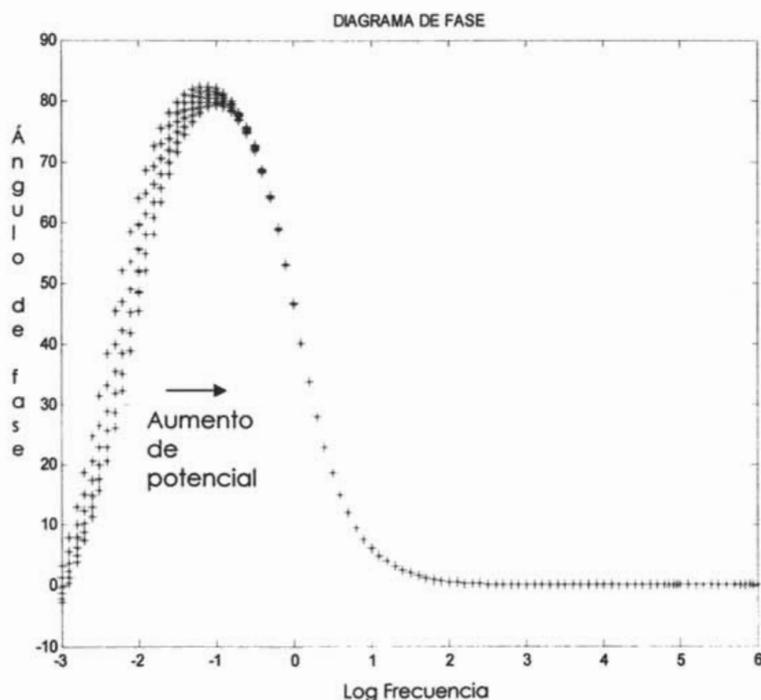


Figura 5.6.2. Diagrama de Bode de ángulo de fase de la variación de potencial con factores de cobertura constantes. $\theta_{MeOH} = 0.1$, $\theta_{CO} = 0.5$, $\theta_{OH} = 0.1$ y $\theta_H = 0.1$.

En principio es necesario probar el modelo con diferentes valores de concentración de CH_3OH , ya que así se hizo experimentalmente. La forma en que se ve afectado el modelo por las diferentes concentraciones es en la rapidez de reacción del metanol. En la figura 5.6.3 se observa el comportamiento del sistema con un valor bajo de la constante de la reacción. La variación en las curvas del diagrama complejo es poco perceptible pero existe.

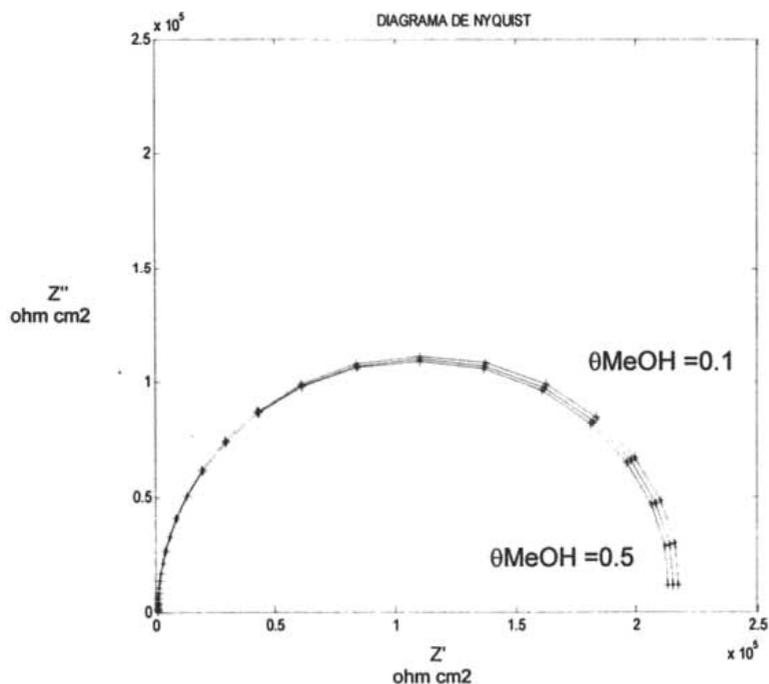


Figura 5.6.3. Diagrama complejo de la variación de θ_{MeOH} para $\theta_{\text{MeOH}} = 0.1$, $\theta_{\text{MeOH}} = 0.3$ y $\theta_{\text{MeOH}} = 0.5$ para un potencial de 0.5 V y $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ y un valor de la constante de rapidez de $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ad}}$ a CO_{ad} de $10^{-6} \text{ mol/cm}^2\text{s}$

Al cambiar la concentración del CH_3OH como se muestra en la figura 5.6.4, se observa que el cambio en el diagrama complejo es mayor a valores más altos de rapidez. Es decir, el comportamiento inductivo propio de un fenómeno de adsorción

es mayor al aumentar la concentración de CH_3OH , con lo que aumentaría la rapidez de la reacción.

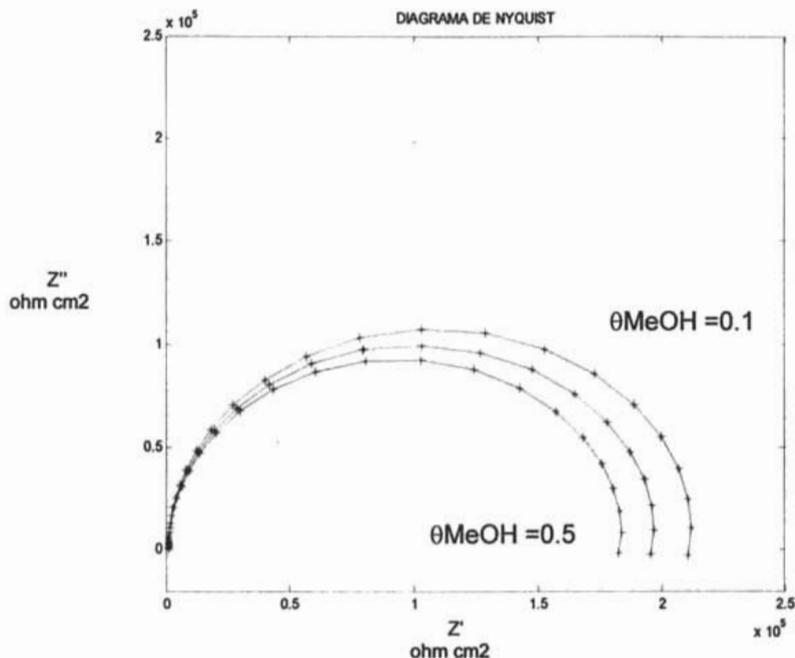


Figura 5.6.4. Diagrama complejo de la variación de θ_{MeOH} para $\theta_{\text{MeOH}} = 0.1$, $\theta_{\text{MeOH}} = 0.3$ y $\theta_{\text{MeOH}} = 0.5$ para un potencial de 0.5 V y $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ y un valor de la constante de rapidez de $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ad}}$ a CO_{ad} de $10^{-5} \text{ mol/cm}^2\text{s}$

Aunque en ambas concentraciones el sistema se comporta de manera similar, es decir, a mayor cobertura, el semicírculo se cierra simulando el comportamiento inductivo que se observó en la variación de potencial, no es suficiente para argumentar que influye de manera importante, por lo que se infiere que el factor de cobertura del CH_3OH no tiene peso en el modelo propuesto.

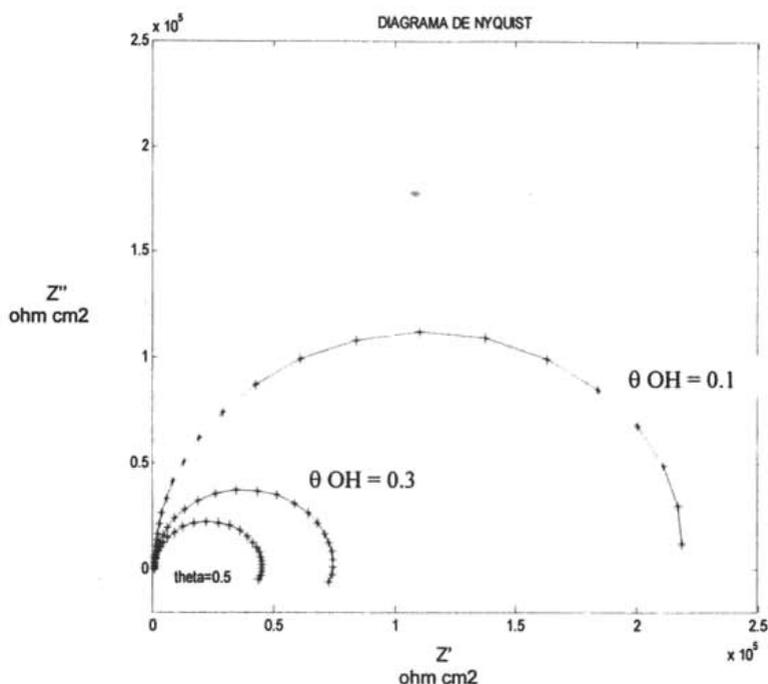


Figura 5.6.5. Diagrama complejo de la variación de θ_{OH} para $\theta_{OH} = 0.1$, $\theta_{OH} = 0.3$ y $\theta_{OH} = 0.5$ para un potencial de 0.5 V y $\theta_{CO} = 0.5$

Contrariamente al sistema en donde se varía el factor de cobertura del CH_3OH , en el caso de la variación del OH adsorbido se observan grandes cambios con el aumento de la cobertura. A medida que se incrementa el factor de cobertura, el comportamiento se vuelve más inductivo y la resistencia a la transferencia de carga se reduce. Es notorio que el modelo es más sensible al factor de cobertura del OH que del CH_3OH . En el caso del OH adsorbido, la concentración del CH_3OH no tiene efecto y aunque aquí no se presenta, el diagrama complejo se mantiene sin cambios con el cambio en la concentración del metanol.

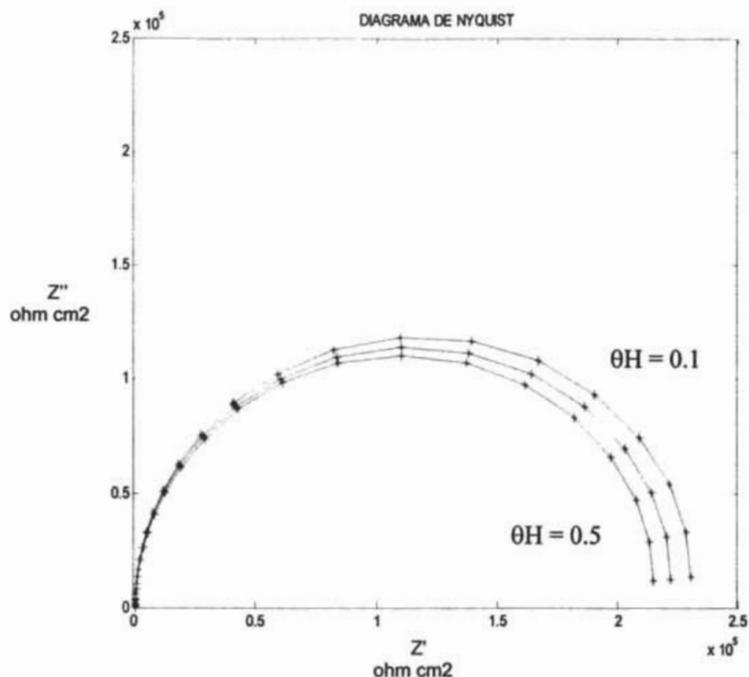


Figura 5.6.6. Diagrama complejo de la variación de θ_H para $\theta_H = 0.1$, $\theta_H = 0.3$ y $\theta_H = 0.5$ para un potencial de 0.5 V y $\theta_{CO} = 0.5$

En la figura 5.6.6 ocurre la misma situación que en la variación de la cobertura de CH_3OH . A pesar de notar un cambio en la tendencia de la curva, el modelo no tiene la suficiente sensibilidad para detectar la presencia del H adsorbida en la superficie, por lo que los cambios son ligeramente apreciables.

En la verificación del modelo matemático propuesto, las variables que demostraron tener mayor influencia en el mismo son: el potencial, el factor de cobertura del OH y el factor de cobertura de CH_3OH al aumentar la concentración.

5.6.3 VALIDACIÓN DEL MODELO

Como se mencionó en la presentación de resultados, el comportamiento de los distintos materiales en los diversos medios no se regía por una etapa controlante sino por una combinación de etapas, comportándose algunas veces como un control por la transferencia de carga y otras, por el transporte de las especies.

Ante la dificultad de tener un modelo que contemple tales situaciones, resultó imperioso enriquecerlo con elementos que comprendan ambos comportamientos. Cuando la interfase metal electrolito se comportó como un sistema capacitivo y activo dependiendo del grado en el cual es cubierto, ya sea por especies adsorbidas, por la formación de una doble capa bien desarrollada por las reacciones que se llevan a cabo en la interfase o por ambas situaciones, se consideró que la interfase podía ser asociada con impedancias activas o de transporte de masa dependiendo del medio de acuerdo con la siguiente expresión^[59]:

$$Z_T = \frac{Z_f Z_D}{(1 - \chi) Z_f} \dots\dots\dots 5.6.35$$

En la expresión anterior, Z_f es la función de transferencia obtenida en la ecuación 5.6.34 y Z_D es la impedancia relacionada con el transporte difusivo en la interfase; χ es un coeficiente cuantitativo y estandarizado que asigna la influencia por activación o difusión; cuando su valor es cero, se trata de un procesos controlado por difusión y cuando es unitario se trata de un proceso controlado por activación. La impedancia total se representa por medio de las impedancias en paralelo acopladas a un capacitor en paralelo.

La expresión 5.6.35 queda demostrada en la figura 5.6.7. en donde queda demostrado el efecto del coeficiente que relaciona dos mecanismos ocurriendo de manera simultánea.

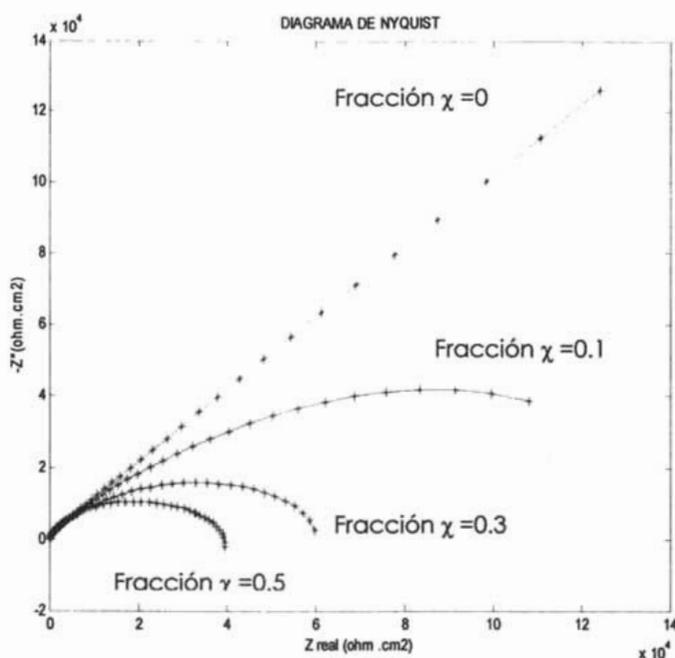


Figura 5.6.7. Diagrama complejo que muestra el cambio de control difusional a control activacional

A continuación se presenta la caracterización electroquímica obtenida experimentalmente junto con los resultados del modelo de la interfase. El comparativo se presenta en primera instancia de manera gráfica y posteriormente tomando en cuenta los valores de las variables que indican la naturaleza del mecanismo y su etapa controlante.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

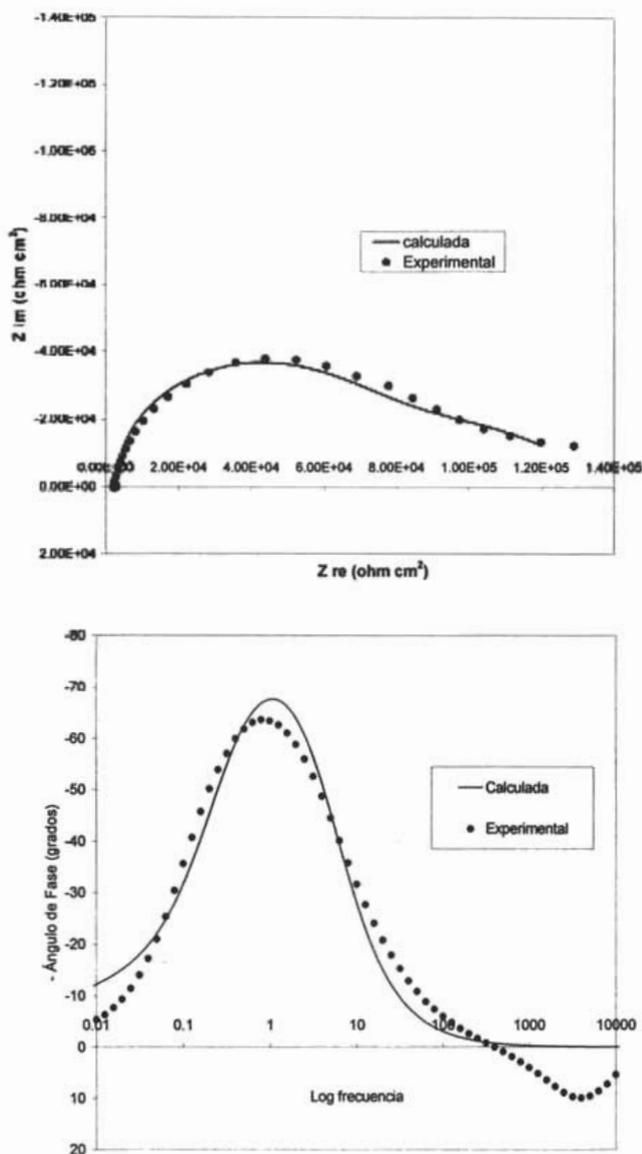


Figura 5.6.8. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el platino en solución de CH_3OH 1M.

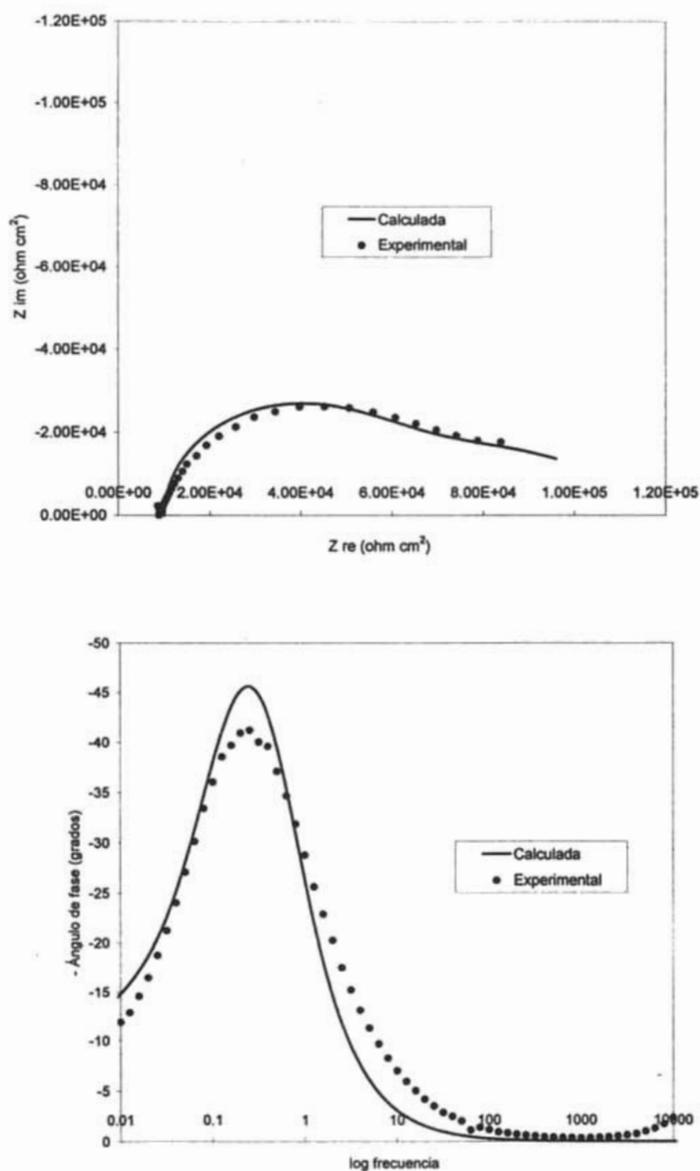


Figura 5.6.9. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el platino en solución de CH₃OH 5M.

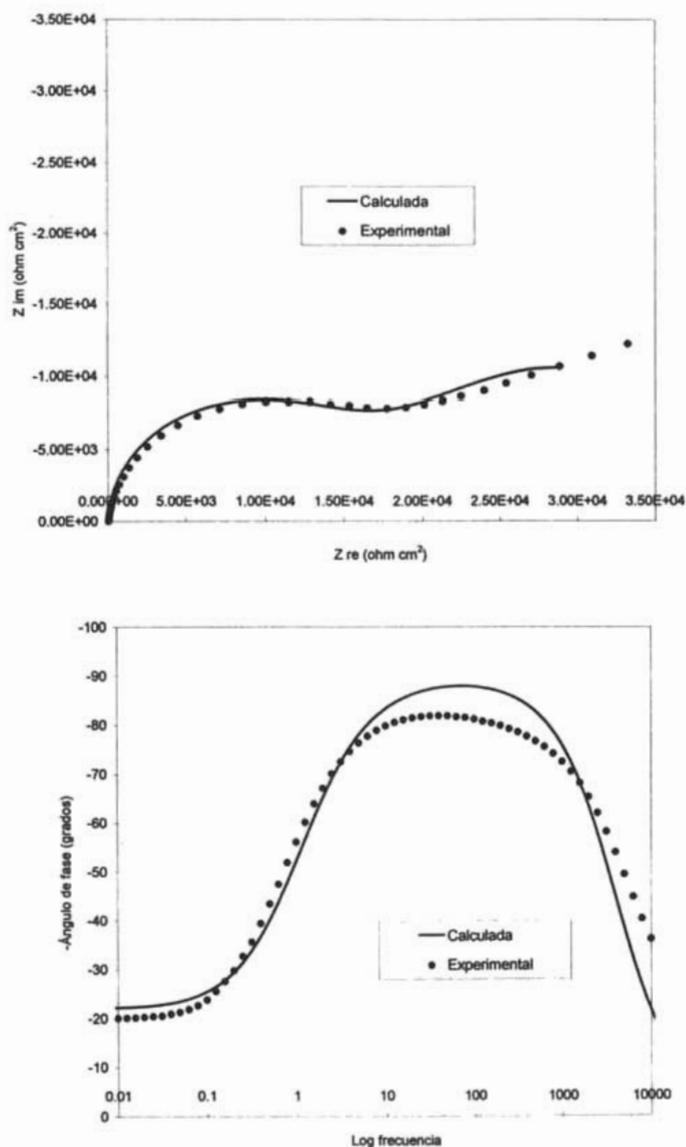


Figura 5.6.10. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el platino en solución de CH_3OH 1M : H_2SO_4 1M

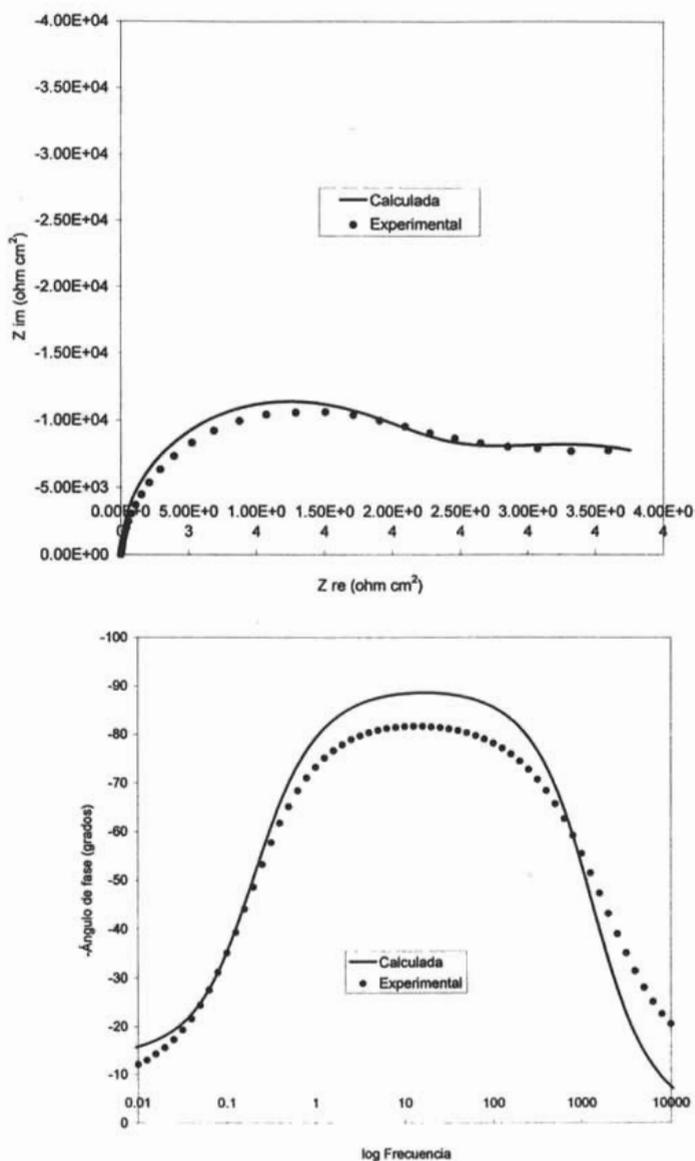


Figura 5.6.11. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el platino en solución de CH_3OH 5M : H_2SO_4 1M

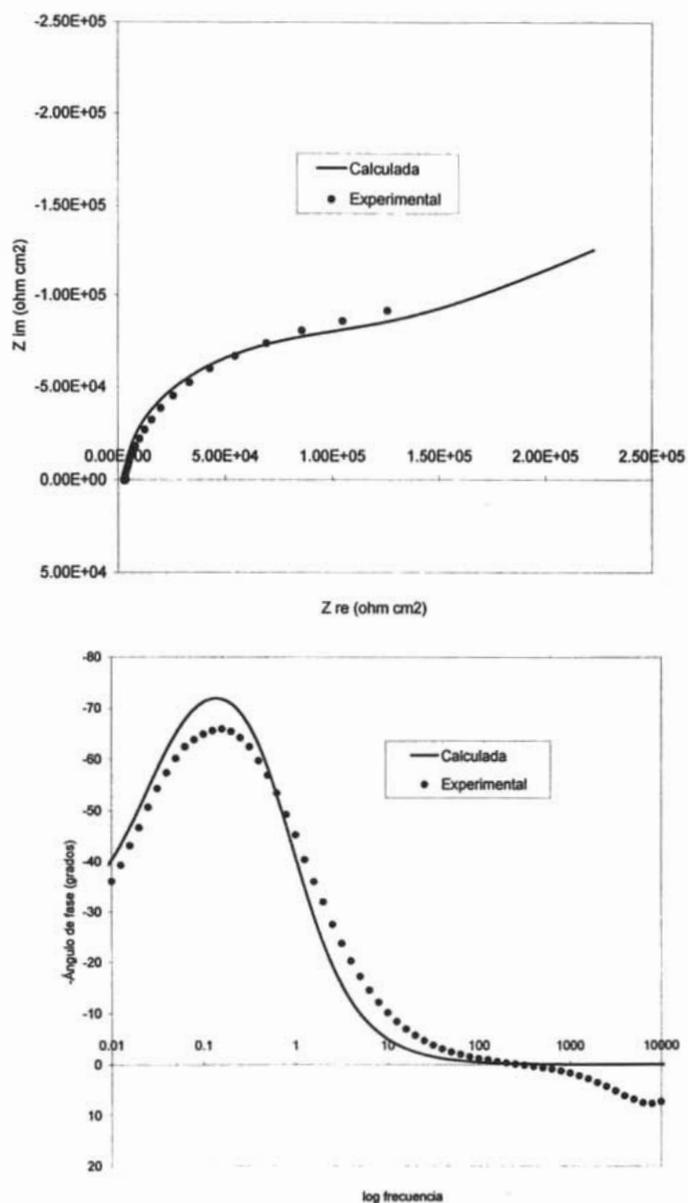


Figura 5.6.12 Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el titanio en solución de CH₃OH 1M

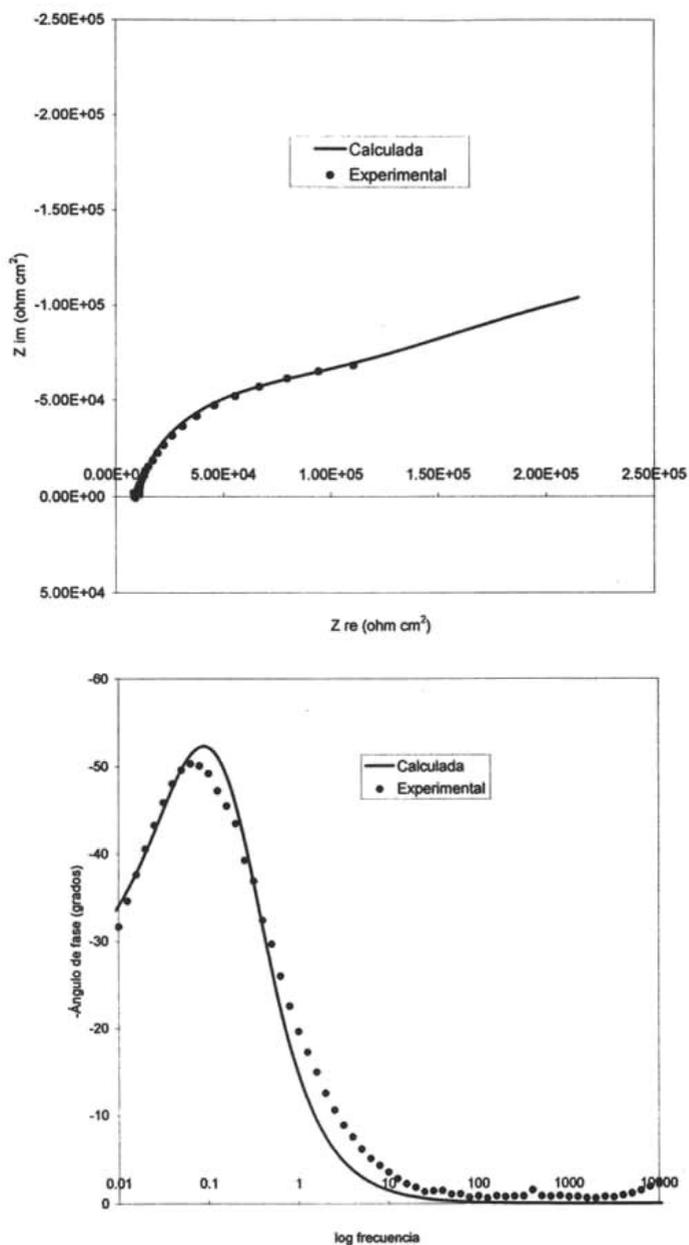


Figura 5.6.13. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el titanio en solución de CH_3OH 5M

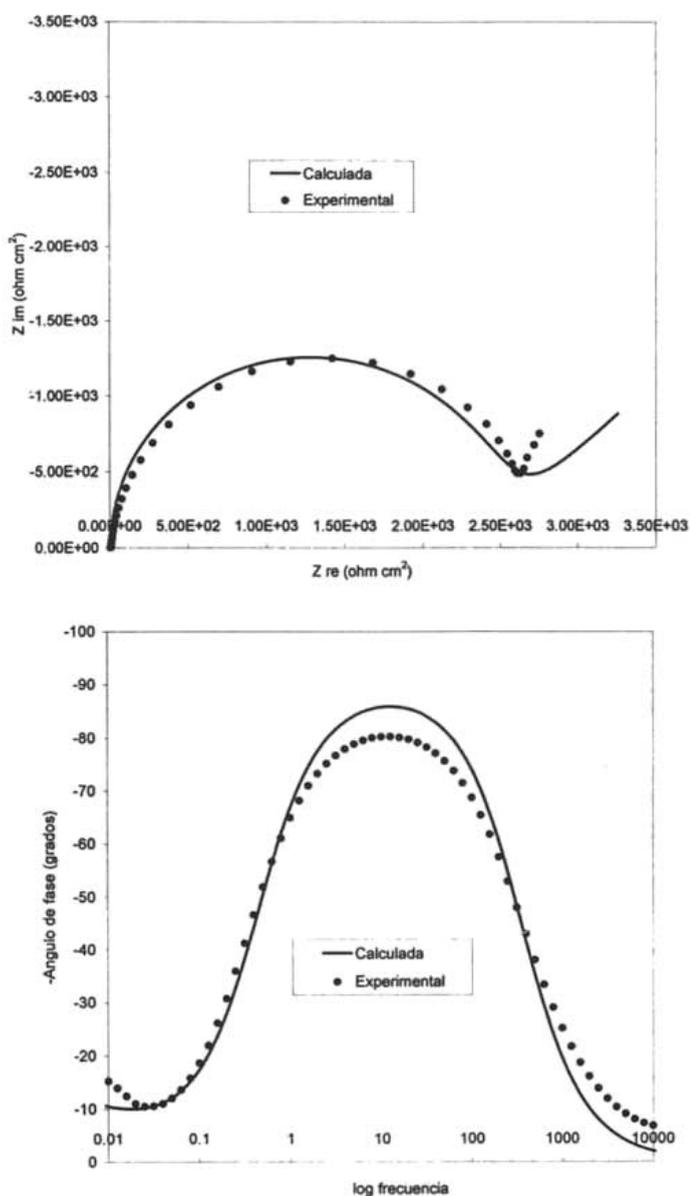


Figura 5.6.14. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el titanio en solución de CH_3OH 1M : H_2SO_4 1M

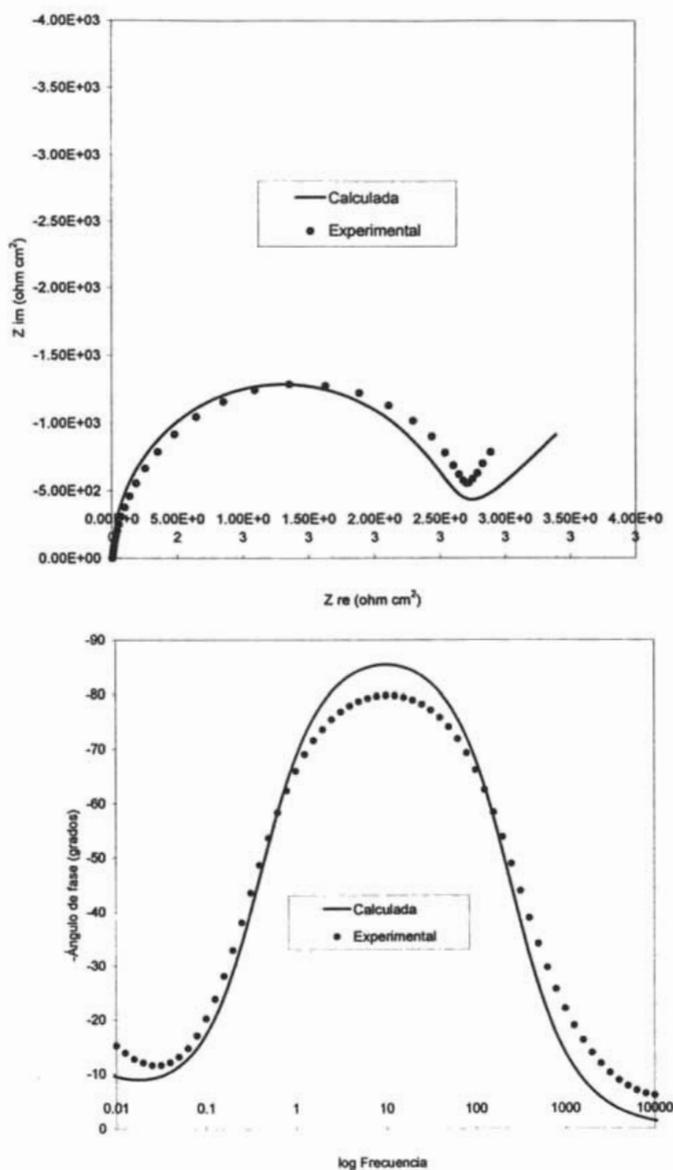


Figura 5.6.15. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el titanio en solución de CH_3OH 5M : H_2SO_4 1M

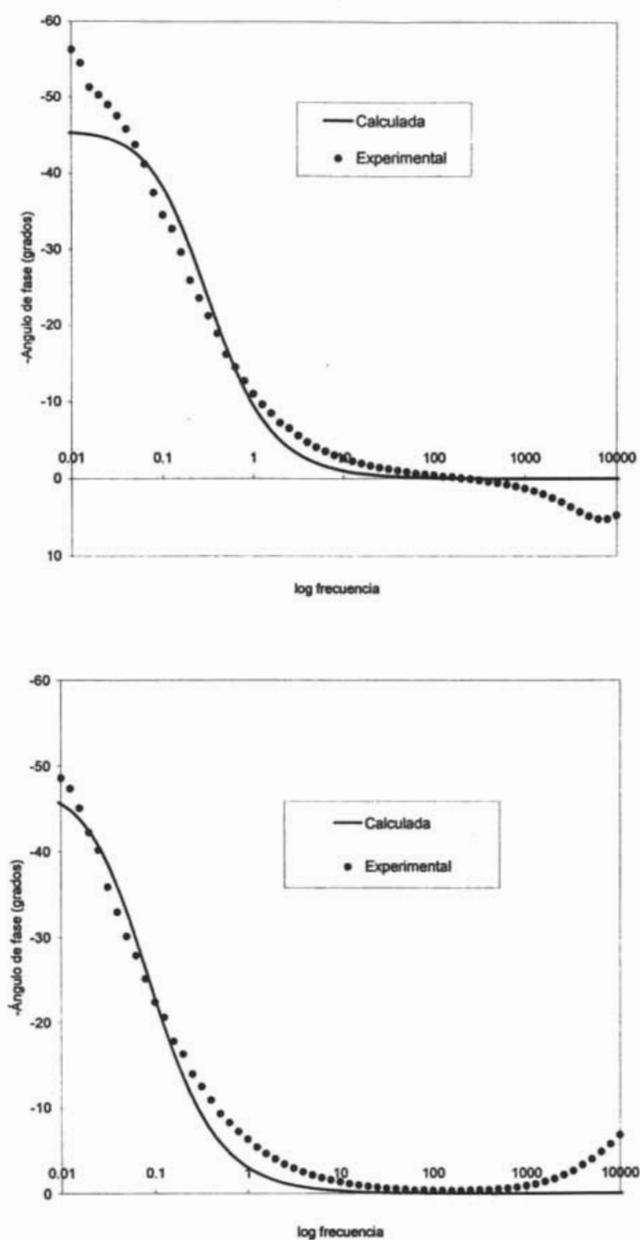


Figura 5.6.16. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el RuO₂ en solución de: arriba CH₃OH 1M y abajo CH₃OH 5M

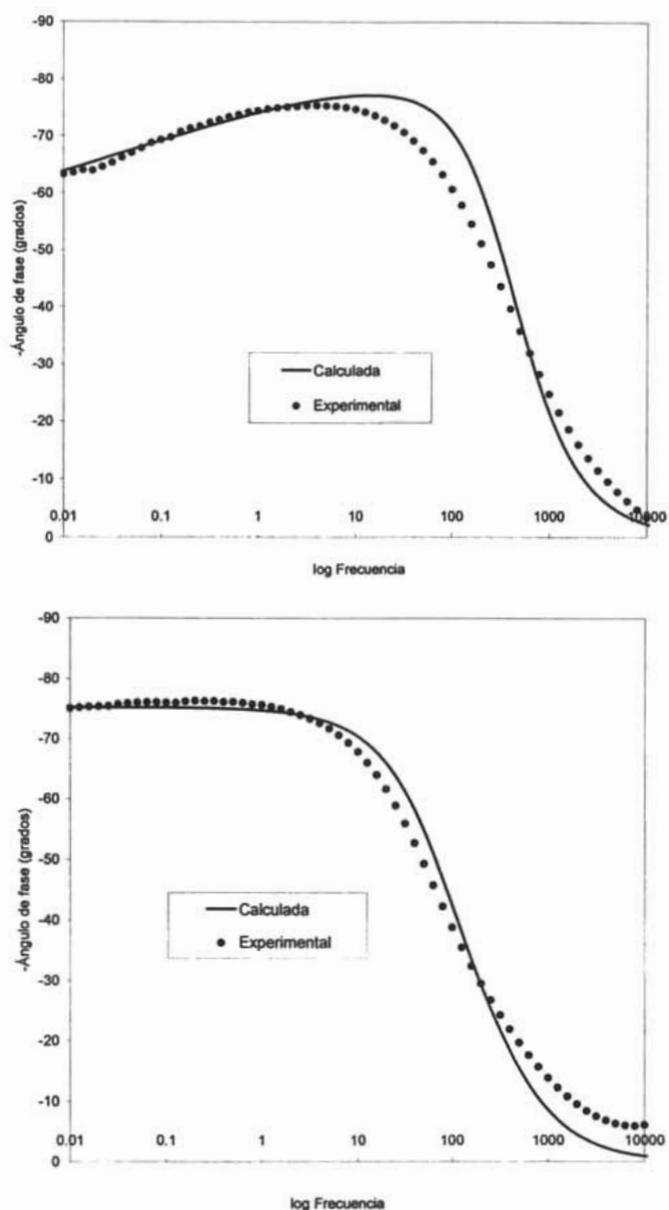


Figura 5.6.17. Comparativo de los resultados experimentales con el modelo propuesto para el RuO₂ en solución de: arriba CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M y abajo CH₃OH 5M : H₂SO₄ 1M

En la tabla 5.6.1 se presentan los parámetros utilizados en el modelo de la interfase. Se presenta el valor de potencial para cada simulación seguido de elementos pasivos y la cobertura de las especies para cada condición experimental, además, los valores del coeficiente de control mixto difusión-activación.

Tabla 5.6.1 Valores de los parámetros utilizados en el modelo

	E (v) vs ENH	R _{tc} (ohm)	C _{dc} (F)	θ_{CO}	θ_{OH}	θ_{MeOH}	θ_H	χ
Pt CH ₃ OH 1M	0.5	6.0E4	1.1E-5	0.8	0.2	0.0	0.0	0.4
Pt CH ₃ OH 5M	0.5	3.5E4	3.0E-5	0.8	0.2	0.0	0.0	0.9
Pt CH ₃ OH 1M: H ₂ SO ₄ 1M	0.6	1.0E4	1.0E-5	0.5	0.2	0.1	0.1	0.3
Pt CH ₃ OH 5M: H ₂ SO ₄ 1M	0.6	1.9E4	4.0E-5	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1
Ti CH ₃ OH 1M	-0.2	1.0E5	6.0E-5	0.8	0.2	0.0	0.0	0.1
Ti CH ₃ OH 5M	-0.2	6.0E4	5.0E-5	0.8	0.2	0.0	0.0	0.2
Ti CH ₃ OH 1M: H ₂ SO ₄ 1M	-0.4	2.4E3	1.5E-4	0.5	0.1	0.1	0.1	0.0
Ti CH ₃ OH 5M: H ₂ SO ₄ 1M	-0.4	2.5E3	1.6E-4	0.5	0.1	0.1	0.1	0.0
RuO ₂ CH ₃ OH1M	0.4	1.0E4	1.0E-4	0.8	0.2	0.0	0.0	0.0
RuO ₂ CH ₃ OH5M	0.4	1.0E4	2.0E-4	0.8	0.2	0.0	0.0	0.0
RuO ₂ CH ₃ OH 1M :H ₂ SO ₄ 1M	0.4	1.0E2	1.0E-4	0.5	0.2	0.1	0.1	0.02
RuO ₂ CH ₃ OH 5M :H ₂ SO ₄ 1M	0.4	1.0E1	1.0E-4	0.5	0.2	0.1	0.1	0.01

Para los parámetros cinéticos del modelo se manejaron los siguientes valores de rapidez^[13,19,23,26,83]

Tabla 5.6.2 Parámetros cinéticos utilizados en el modelo

Parámetro de rapidez	Valor de k
k_1	$1e-6 \text{ cm s}^{-1}$
k_2	$1e-6 \text{ cm s}^{-1}$
k_{-2}	$1e-3 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_3	$1e-8 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_4	$1e-6 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_{-4}	$1e-8 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Como se observa en la tabla 5.6.1, existen dos elementos pasivos acoplados en el modelo de la interfase, una resistencia que simula la transferencia de carga (R_{tc}) y una capacitancia que simula la doble capa electrificada (C_{dc}). Ambos elementos son necesarios en la representación de la impedancia total del sistema.

Tanto la resistencia a la transferencia de carga como la capacitancia asociadas al modelo para los distintos materiales tienen dos vertientes. La primera es la aportación que hacen en el modelo en sí, en donde, en ambos casos, están presentes para que la impedancia faradaica obtenida a partir del mecanismo de reacción represente la magnitud de los datos obtenidos experimentalmente, esto es, la simulación de los datos experimentales por el modelo.

La segunda vertiente hace uso de los valores obtenidos en el modelo para analizar el comportamiento del sistema, es decir, en el caso de la R_{tc} , es posible observar en la magnitud de este parámetro la dificultad o facilidad para llevar a cabo las reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo. En el caso de los valores expuestos en la tabla 5.6.1 es notoria la disminución del valor de R_{tc} cuando se encuentra presente el electrolito soporte, lo que significa que, de alguna manera, las especies tienen mayor oportunidad de reaccionar en presencia del soporte, lo cual es debido a la alta movilidad iónica del sistema en presencia del ácido sulfúrico. Es posible entonces, deducir que existe un control por transferencia de carga y un control por la

difusión de especies que pueden actuar concatenadamente o paralelamente en el proceso. Para poder definir lo anterior es de gran utilidad analizar también los valores de C_{dc} conjuntamente con la R_{tc} y encontrar la etapa determinante del proceso, es decir, si en el modelo se encuentran valores pequeños de R_{tc} y altos de C_{dc} , es probable que se trate de un mecanismo controlado por transferencia de carga seguido de un control difusional, como el observado en el óxido de rutenio y en el titanio; por otro lado, en el platino, se presenta un control por transferencia de carga y por difusión paralelamente ya que los valores de R_{tc} y C_{dc} no presentan la tendencia antes mencionada.

En el modelo también se pueden encontrar los valores de los factores de cobertura que representan el comportamiento en la oxidación del metanol. De la tabla 5.6.1 se deduce que los factores de cobertura que más influencia tienen en el modelo son los de CO y de OH, mientras que los factores de cobertura de metanol e hidrógeno tienen menor influencia que los anteriores. Esto probablemente es debido a que el mecanismo de reacción propuesto se basó en el mecanismo de adsorción para reacciones heterogéneas elaborado por Langmuir-Hinshelwood, para dos especies adsorbidas, por lo cual es de esperar que la formación de una de estas especies sea la reacción que controla el proceso.

Al igual que en el análisis de R_{ct} y C_{dc} , al analizar los valores de la fracción para el control mixto activacional-difusional, éstos demuestran que la transferencia de carga y la difusión se llevan a cabo de manera paralela en la oxidación sobre platino posteriormente a fenómenos de adsorción-desorción, mientras que en el óxido de rutenio y el titanio se presenta un control de transferencia de carga seguido de un comportamiento en donde la etapa controlante es la difusión.

Los valores de potencial utilizados en el modelo corresponden a aquellos encontrados experimentalmente para cada caso de estudio. Sin embargo, el modelo puede predecir el comportamiento cuando el sistema se encuentra polarizado, es decir, cuando se aplica cierto potencial al electrodo para favorecer alguna reacción. La polarización del sistema en sentido anódico, es representada en las figuras 5.6.18 y 5.6.19:

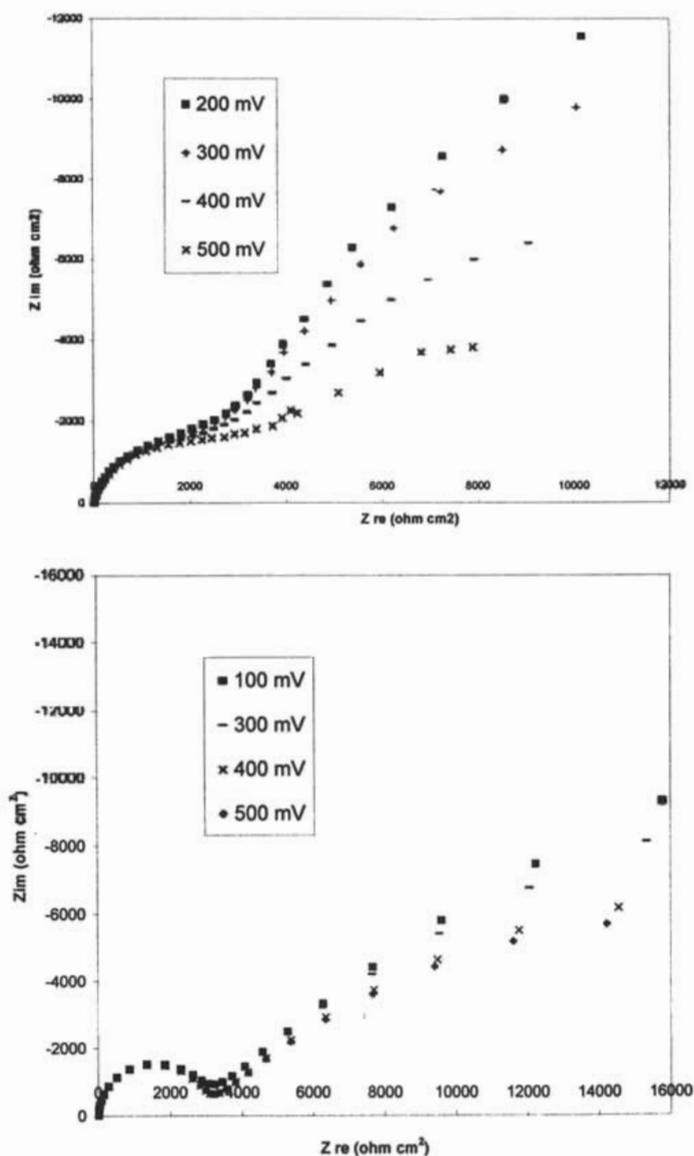


Figura 5.6.18 Diagrama complejo de la polarización anódica de Pt en CH₃OH 1M : H₂SO₄ 1M. arriba, sistema real, abajo, simulación.

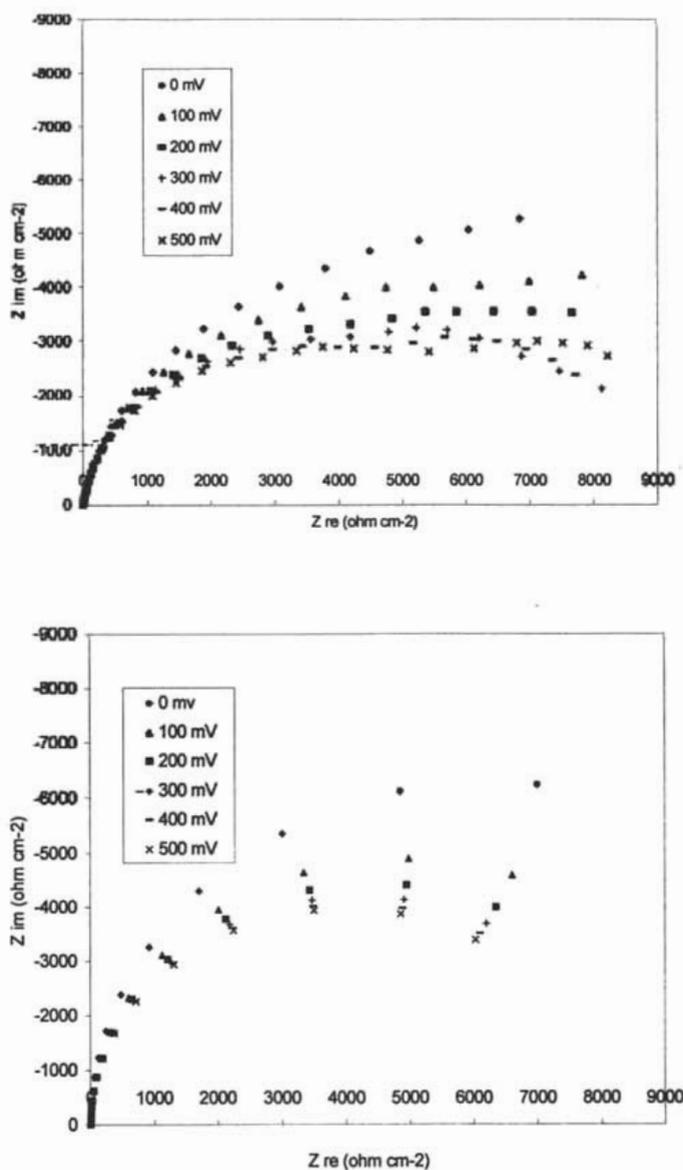


Figura 5.6.19 Diagrama complejo de la polarización anódica de Ti en CH_3OH 5M : H_2SO_4 1M. arriba, sistema real, abajo, simulación.

El modelo describe en buena medida el comportamiento de los sistemas estudiados; a excepción del óxido de rutenio, la combinación de etapas controlantes representó muy bien los datos experimentales, sin embargo no se logró reproducir el comportamiento inductivo presentado en altas frecuencias por los sistemas ya que el modelo solamente lo presentaba en bajas frecuencias; en ajustes simples por circuitos equivalentes, este comportamiento se obtendría mediante la adición de inductores eléctricos, los cuales, son asociadas a fenómenos de adsorción-desorción. No obstante, el modelo presentó buena sensibilidad a las variables de estudio como son el potencial, los factores de cobertura y la concentración de CH_3OH logrando buena reproducibilidad de los resultados experimentales.

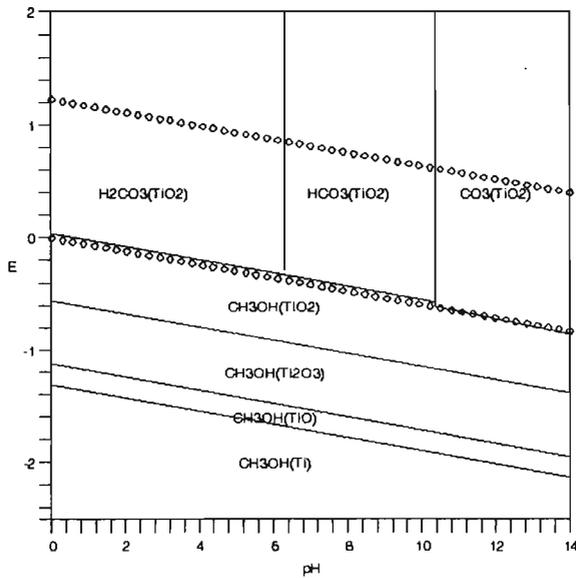
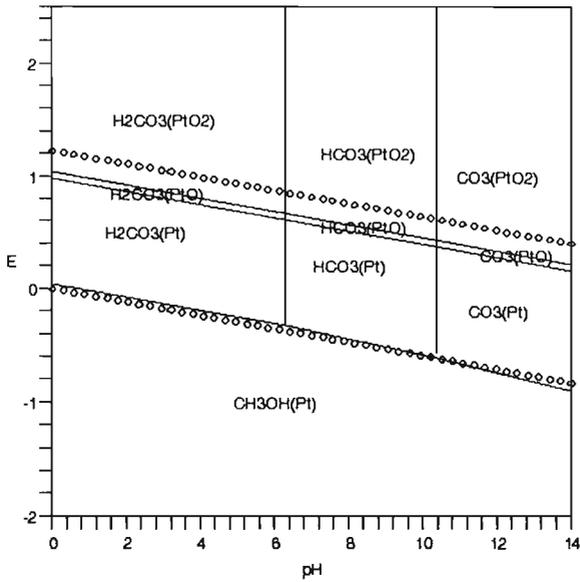
A pesar que el empleo de elementos eléctricos en la representación de una interfase electroquímica presenta ciertas dificultades; como la falta de sentido físico de los elementos pasivos y una naturaleza lineal de elementos eléctricos (ley de Ohm), es posible representar sistemas simples mediante éstos elementos. En los sistemas de estudio fue posible encontrar una buena reproducibilidad de los sistemas experimentales por medio del acoplamiento de elementos pasivos con la función de transferencia encontrada por el mecanismo de reacción, incluso, fue posible identificar el comportamiento del sistema mediante el análisis de dichos elementos asociados al modelo, el cual presentó como principal limitación su fuerte dependencia en el mecanismo de reacción.

CONCLUSIONES

-
- En la electro-oxidación del metanol sobre Pt, Ti y RuO₂, se presenta más de una etapa controlante. En los diagramas de Impedancia se identifican dos tipos de comportamiento: transferencia de carga y difusión. En el caso del platino actúan paralelamente y en el RuO₂ y el Ti en forma sucesiva.
 - En el caso del óxido de rutenio y el titanio, ambos muestran la difusión en la interfase como etapa determinante del proceso, el titanio por sus óxidos termodinámicamente muy estables^[apéndice] y el RuO₂ por su superficie homogéneamente porosa, por lo que los diagramas de impedancia exhiben un comportamiento totalmente capacitivo
 - La actividad presentada por el platino en los diagramas de impedancia, en donde muestra un control mixto, y las características de dicho material suponen procesos de adsorción y desorción de especies a los cuales se atribuye dicho control activacional-difusional.
 - Se obtuvo exitosamente una función de transferencia para la Impedancia faradaica. La adición de elementos pasivos y el desarrollo de un modelo híbrido con control activación-difusión contribuyeron a que la función de transferencia representara la impedancia total del sistema.
 - El modelo desarrollado a partir del mecanismo de reacción es sensible al cambio en el potencial y al cambio de concentración de metanol; además, consideró al CO y al OH como las especies adsorbidas más influyentes en el proceso de electro-oxidación del metanol.

- Al favorecer la reacción de oxidación polarizando anódicamente al platino y al titanio, se favorece también un control por transferencia de carga que es denotado en los diagramas de impedancia, por lo que se deduce que al aumentar el potencial se generan sitios activos para la reacción de oxidación del metanol.
- El modelo teórico propuesto identificó las variables de importancia en el proceso. Con la conjunción de elementos pasivos y el modelo de control mixto se reprodujeron los sistemas reales con bastante precisión.

APÉNDICE



Diagramas de estabilidad termodinámica, E-pH, en un medio $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ para Pt (arriba) y Ti (abajo).

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. Prentice, Geoffrey
"Electrochemical Engineering Principles."
Prentice Hall, Englewood Cliffs 1991
2. Gileadi, Eliezer
"Electrode Kinetics for Chemist, Chemical Engineers and Material Scientists."
Wiley-VCH 1993
3. "Handbook Fuel Cell Technology"
Edited by Gregor Hoogers
CRC Press 2003
4. Iwasita, T.
Electrochimica Acta 47, 3663-3674 (2002)
5. Hagen, Jens
"Industrial Catalysis. A Practical Approach"
Wiley-VCH 1999.
6. Vallejo Puerta Oscar
"Ensamble y Evaluación de una celda combustible tipo PEM."
Tesis de Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) 2003.
7. Jiang, R. & Chu, D.
Journal of The Electrochemical Society 151 (1) A69-A76 (2004)
8. Gojkovic, S.L., Vidakovic, T.R., Durovic, D.R.
Electrochimica Acta 48 (2003) 3607-3614
9. Zhou, S., Schultz, T., Peglow, M. & Sundmacher, K.
Phys. Chem. Chem. Phys. No 3 (2001) 347-355
10. Camara, G.A., Ticianelli, E.A., Mukerjee, S., Lee, S.J., & McBreen, J.
Journal of The Electrochemical Society, 149 (6) A748-A753 (2002)
11. Scout, K., Taama, W.M. & Argyropoulos, P
Journal of Applied Electrochemistry 28 1389-1397 (1998)
12. Wang, X., Hsing, I., Leng, Y. & Yue, P.
Electrochimica Acta 46, 4397-4405 (2001)
13. Wang, X., Hsing, I. & Leng, Y.
Journal of The Electrochemical Society 149, (5) A615-A621, (2002)
14. Giorgi, L., Pozio, A., Bracchini, G., Giorgi, R. & Turtu, S.
Journal of Applied Electrochemistry 31, 325-334 (2001)
15. Lee, J., Eickes, C., Eiswirth, M. & Ertl, G.
Electrochimica Acta 47, 2297-2301 (2002)
16. Liu, P., Logadottir, A. & Norskov, J.
Electrochimica Acta 48, 3731-3742 (2003)

REFERENCIAS

17. Baldauf, M. & Preidea, W.
Journal of Applied Electrochemistry 31, 781-786 (2001)
18. Madden, T., Arvindan, N. & Stuve, E.
Journal of The Electrochemical Society 150 (1) E1-E10 (2003)
19. Wang, X., Hsing, I. & Hu, J.
Journal of Electroanalytical Chemistry 562, 73-80 (2004)
20. Sanicharane, S., Bo, A., Sompalli, B., Gurau, B. & Smotking, E.
Journal of The Electrochemical Society 149 (5) A554-A557 (2002)
21. Wang, H., Löffler, T. & Baltruschat, H.
Journal of Applied Electrochemistry 31, 759-765 (2001)
22. Sugimoto, W., Aoyama, K., Kawaguchi, T., Murakami, Y. & Takasu, Y.
Journal of Electroanalytical Chemistry, Not published, accepted Oct 2004
23. Wang, X. & Hsing, I.
Journal of Electroanalytical Chemistry 556, 117-126 (2003)
24. Leger, J.
Journal of Applied Electrochemistry 31, 767-771 (2001)
25. Scell, M.
Journal of Electroanalytical Chemistry 457, 221-228 (1998)
26. Nordlund, J. & Lindbergh, G.
Journal of The Electrochemical Society 149 (9) A1107-A1113 (2002)
27. Divisek, J., Fuhrmann, J., Gärtner, K. & Jung, R.
Journal of The Electrochemical Society 150 (6) A811-A825 (2003)
28. Haug, A., White, R., Weidner, J. & Huang, W.
Journal of The Electrochemical Society 149 (7) A862-A867 (2002)
29. Sriramulu, S., Jarvi, T. & Stuve, E.
Journal of Electroanalytical Chemistry 467, 132-142 (1999)
30. Meyers, J. & Newman, J.
Journal of The Electrochemical Society 149 (6) A718-A728 (2002)
31. Wieckowski, A.
Journal Electroanalytical Chemistry 78, 229-241 (1977)
32. Capon, A. & Parsons, R.
Journal Electroanalytical Chemistry 65, 285-305 (1975)
33. Czerwinski, A. & Sobkowski, J.
Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 59, 41-46 (1975)
34. Beden, B., Lamy, C., Bewick, A. & Kunitatsu, K.
Journal Electroanalytical Chemistry 117, 343-347 (1981)

REFERENCIAS

35. McNicol, B.D.
Journal Electroanalytical Chemistry 118, 71-87 (1981)
36. Burke, L. & Murphy, O.
Journal Electroanalytical Chemistry 101, 351-361 (1979)
37. Aramata, A. & Ohnishi, R.
Journal Electroanalytical Chemistry 162, 153-162 (1984)
38. Leiva, E. & Giordano, M.
Journal Electroanalytical Chemistry 158, 115-125 (1983)
39. Matsui, H. & Kunugi, A.
Journal Electroanalytical Chemistry 292, 103-113 (1990)
40. Shibata, M. & Motoo, S.
Journal Electroanalytical Chemistry 209, 151-158 (1986)
41. Inada, R., Shimazu, K. & Kita, H.
Journal Electroanalytical Chemistry 277, 315-326 (1990)
42. Goodenough, J., Hamnett, A., Kennedy, B., Manoharan, R & Weeks, S.
Journal Electroanalytical Chemistry 240, 133-145 (1988)
43. Ota, K., Nakagawa, Y. & Takahashi, M.
Journal Electroanalytical Chemistry 179, 179-186 (1984)
44. Kauranen, P. & Skou, E.
Journal Electroanalytical Chemistry 408, 189-198 (1996)
45. Ratcliff, M., Posey, F., Johnson, D. & Chum, H.
Journal of The Electrochemical Society 132 (3) 577-582 (1985)
46. Aramata, A., Masuda, M. & Kodera, T.
Journal of The Electrochemical Society 136 (11) 3288-3295 (1989)
47. Aramata, A. & Masuda, M.
Journal of The Electrochemical Society 138 (7) 1949-1958 (1991)
48. Wasmus, S. & Küver, A.
Journal of Electroanalytical Chemistry 461, 14-31 (1999)
49. Satterfield, Charles
"Heterogeneous Catalysis in Practice"
McGraw-Hill Book Company 2002
50. Dolan, Greg
"Fuel Cell Technologies: Barriers and Opportunities"
2002 IMPCA Latin American Methanol Conference.
San Juan Puerto Rico May 15 2002
51. Kennedy, B. & Smith, A.
Journal of The Electrochemical Society 293, ps. 103-110, 1990

REFERENCIAS

52. Dhar, H., Christen, L.G., Kush, A.K. & Maru, H.C.
Journal of The Electrochemical Society 133 No. 8 ps. 1574-1582, 1986
53. Gabrielli, Claude
"Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis."
Technical report 004/86. Solartron Electronic Group Ltd. 1998
54. Macdonald, Digby D.
"Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes." Ed. by Ravi Varma, j. r. Selman, sponsored by the Electrochemical Society, ic., John Wiley, 1991.
55. Mansfeld, Florian
"Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes" Ed. by Ravi Varma, j. r. Selman, sponsored by the Electrochemical Society, ic., John Wiley, 1991.
56. Macdonald D.D & Mckubre M.C.H,
Electrochemical Corrosion testing, ASTM Spec. Tech. Publ. **STP 727**, (1981).
57. Epelboin, I., Gabrielli, C., Keddam, M. & Takenouti, H.
Electrochemical Corrosion testing, ASTM Spec. Tech. Publ. **STP 727**, (1981).
58. Macdonald, D.D., Sikora, E. & Engelhardt, G.
Electrochimica Acta, **43**, (1998), p.87-107.
59. Castañeda, H. & Urquidi-Macdonald, M.
Corrosion, **60**, 6,(2004).
60. Berthier, F., Diard, J., Landaud, P & Montella, C.
Journal of Electroanalytical Chemistry 362 (1993) 13-20
61. Morin, S., Dumont, H. & Conway, B.E.
Journal of Electroanalytical Chemistry 412 (1996) 39-52
62. Yang, T.H. & Pyun, S.I.
Journal of Electroanalytical Chemistry 414 (1996) 127-133
63. Bai, L., Harrington, D.A. & Conway, B.E.
Electrochimica Acta vol 32 No 12 pp. 1713-1731 (1987)
64. Tilak, B.V., Chen, C.P. & Rangarajan, S.K.
Journal of Electroanalytical Chemistry 324 (1992) 405-414
65. Zhou, D.B. & Vander Poorten, H.
Journal of the Electrochemical Society vol 145 No 3 (1998)
66. Wagner, N & Schulze, M.
Electrochimica Acta 48 (2003) 3899-3907
67. Sadkowsky, A.
Electrochimica Acta 49 (2004) 2259-2269.
68. Niu, L., Li, Q., Wei, F., Chen, X. & Wang, H.
Journal of Electroanalytical Chemistry 544 (2003) 121-128

REFERENCIAS

69. Grzeszczuk, M. & Poks, P.
Electrochimica Acta 45 (2000) 4171-4177.
70. Ciureanu, M. & Wang, H.
Journal of the Electrochemical Society 146 (11) 4031-4040 (1999)
71. Melnick, R.E. & Palmore, T.R.
Journal of Physics and Chemist B 2001, 105, 1012-1025
72. Paganin, V.A., Oliveira, C.L., Ticianelli, C.A., Springer, T.E. & Gonzalez, E.
Electrochimica Acta Vol.43 No. 24 pp 3761-3766 (1998)
73. Andersson, H., Petersson, I. & Ahlberg, E.
Journal of Applied Electrochemistry 31, 1-11, 2001.
74. Milocco, R.H., Castro, E.B. & Real S.G.
Electrochimica Acta 47 (2002) 2035-2041
75. Harrington, D.A. & van den Driessche, P.
Journal of Electroanalytical Chemistry 501 (2001) 222-234.
76. Al-Faqeer, M. & Pickering, H.W.
Journal of the Electrochemical Society 148 (6) E248-E251 (2001)
77. Abd Elhamid, M.H., Ateya, B.G. & Pickering, H.W.
Journal of the Electrochemical Society 147 (6) 2258-2262 (2000)
78. Iyer, R., Pickering, H. & Zamanzadeh, M.
Journal of the Electrochemical Society Vol 136 No. 9 1989
79. Al-Faqeer, F.M., Weil, K.G. & Pickering, H.W.
Journal of the Electrochemical Society 150 (5) B211-B216 (2003)
80. Al-Faqeer, F.M., Weil, K.G. & Pickering, H.W.
Electrochimica Acta 48 (2003) 3565-3572
81. Macdonald, Digby D.
"Transient Techniques in Electrochemistry"
Plenum Press 1977
82. Bard, Allen.
"Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications"
John Wiley and Sons 2a. Edition 2001
83. Vidakovic, T., Christov, M. & Sundmacher, K.
Journal of Electroanalytical Chemistry. Article in Press (2005)