



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO

División de Ciencias e Ingeniería

**Desarrollo de un sistema de caracterización de
ensambles membrana-electrodo para un generador
de hidrógeno tipo ESP**

TESIS RECEPCIONAL

Para obtener el Grado de

Ingeniero en Sistemas de Energía

PRESENTA

LIZBETH MORALES SALAS

DIRECTOR DE TESIS

M.E.S. ROBERTO ACOSTA OLEA

Chetumal, Quintana Roo, Diciembre 2005

049701



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
División de Ciencias e Ingeniería

Tesis elaborada bajo la supervisión del Comité de Asesoría y aprobada como requisito parcial, para obtener el grado de:

INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

COMITÉ

Director: M.E.S. Roberto Acosta Olea

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Roberto Acosta Olea', is written over a horizontal line.

Asesor: Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luis Gerardo Arriaga Hurtado', is written over a horizontal line.

Asesor: Dr. Joel Omar Yam Gamboa

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Joel Omar Yam Gamboa', is written over a horizontal line.

Chetumal, Quintana Roo, Diciembre de 2005

DEDICATORIA

A mis padres María Salas Córdoba y Eliud Morales Peralta por la educación que me han brindado, su afecto, y la gran dedicación, por que si ellos no hubieran estado siempre pendientes de mí, no me estaría titulado, gracias a ese cariño que siempre, día con día es aún más grande. Por su apoyo moral aún con la distancia.

Mi mayor inspiración, ha sido mi hermano, José Elihut Amilcar Morales Salas, por ser siempre mi mejor ejemplo, esa sencillez de persona, ese entusiasmo con que siempre hace las cosas. Siempre, en todo momento me ha brindado su apoyo y sus consejos, sin importar lo ocupado que esté, para mí eso es muy valioso, me gustaría ser como él. El siempre me decía: "No importa lo lenta que seas realizando las cosas, sino más bien el entusiasmo y la dedicación con que las haces, disfrútalas".

AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros del laboratorio del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), por estar siempre conmigo, respondiendo siempre mis dudas. Ellos son: Enrique Escobedo, Alberto Zamora "el Beto" y "Rogelio". A los chicos del verano científico: Elva y Matías.

A mi pequeña familia de amigos en Cuernavaca, "los Chetumaleños": José Francisco Martínez Ortega "El paco", Gliserio Romeli Barbosa Pool "El Duende" y Lidieth Gutiérrez Sánchez. Es un placer estar acompañada con ellos, convivir día con día en su compañía, sinceramente, ellos han sido mi brazo derecho en la elaboración de éste proyecto, por eso mi pequeña familia de amigos.

A pesar de la distancia, el que siempre está ayudándome, resolviendo papeleo, todos esos detalles, es mi amigo Franc., le estaré siempre agradecida.

Al Dr. Gerardo Arriaga, por permitirme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente al venir al IIE, por su dedicación, amistad y sobretodo su paciencia. Al Dr. Omar Yam Gamboa por el desvelo que le causé por mi tesis. Al M.E.S Roberto Acosta Olea por estar siempre pendiente de los estudiantes, en que no sean conformistas, tratando de que siempre estemos actualizándonos como futuros ingenieros.

Al Dr Ulises Cano, por su dedicación en la elaboración de esta tesis, es agradable saber que existen personas que aunque no tienen la responsabilidad, estén siempre apoyando y compartiendo sus conocimientos.

"Olvidar para tirar sin tener que pensar es imposible de perdonar"



ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	I
OBJETIVO	II
JUSTIFICACIÓN	II
HIPÓTESIS	III

CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES

1.1	Introducción	1
1.2	Hidrógeno como combustible	2
1.2.1	Ventajas del hidrógeno	3
1.2.2	Desventajas del hidrógeno	4
1.2.3	Combustible residencial e industrial	5
1.2.4	En el transporte	5
1.3	Generación de hidrógeno por electrólisis	6
1.3.1	Concepto de electrólisis	6
1.3.2	Electrólisis del agua	8
1.4	Electrolizadores	9
1.4.1	Alcalinos (EA)	10
1.4.2	Electrolito Sólido Polimérico (ESP)	10

CAPÍTULO II.- ELECTROLIZADORES ESP

2.1	Diseño y funcionamiento	12
2.2	Componentes de un electrolizador tipo ESP	13
2.2.1	Ensamble membrana electrodo	14
2.2.2	Electrodos (materiales electrocatalíticos)	17
2.2.3	Placas de soporte y distribuidoras de corriente (mallas)	19
2.2.4	Sellos	20
2.2.5	Tanques de abastecimiento de agua y almacenamiento de los gases.	20
2.3	Bases Electroquímicas y Termodinámica	21
2.3.1	Energía libre Gibbs	21
2.3.2	Aspectos cuantitativos de la electrólisis- Faraday	22
2.3.3	El fenómeno de oxidación – reducción	23
2.3.4	Potenciales de electrodos (Ecuación de Nernst)	24
2.3.5	Eficiencia	25
2.4	Diseño del electrolizador	26



CAPÍTULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1	Preparación de los ensambles membrana electrodo MEA'S	29
3.1.1	Activación de la membrana (tratamiento químico)	29
3.1.2	Preparación de la película electrocatalítica	32
3.1.3	Aplicación de la tinta electrocatalítica	34
3.1.4	Ensamble del dispositivo	37
3.2	Pruebas del Ensamble	38
3.2.1	Variación de sellos comerciales en el electrolizador ESP	38
3.2.2	Variación de nafión/carbón en la película electrocatalítica	39
3.2.3	Optimización de la técnica del depósito en las MEAS	41
3.2.4	Curvas potenciodinámica con diferentes cantidades de mallas	42
3.2.5	Impedancia electroquímica del electrolizador ESP	43

CAPÍTULO IV.- RESULTADOS

4.1	Curvas potenciodinámicas del electrolizador con diferentes cantidades de mallas con y sin una placa metálica en ambos lados de la celda.	47
4.2	Curvas potenciodinámicas de diferentes membranas cambiando la relación nafión/carbón	52
4.3	Impedancias	55

CAPÍTULO V.- CONCLUSIONES

	Conclusiones	59
--	--------------	----

	REFERENCIAS	61
--	-------------	----



ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES	
Figura 1.1	Sustitución de la energía en el mundo 1
Figura 1.2	Transición global de los sistemas de energía. 2
Figura 1.3	Distribución de hidrógeno para autobuses (Hidrogenera) por parte de Linde GAS. 6
Figura 1.4	Automóvil de la BMW en Alemania: modelo 2000 750hL con combustión a hidrógeno. 6
Figura 1.5	Celda de combustible instalado en un automóvil 6
Figura 1.6	Esquema de una celda electrolítica 7
Figura 1.7	Electrolizador Alcalino 10
Figura 1.8	Proceso del Electrolizador Alcalino. 10
CAPÍTULO II.- ELECTROLIZADORES ESP	
Figura 2.1	Esquema del funcionamiento del electrolizador ESP. 13
Figura 2.2	Esquema de un Stack de electrolizador con dos celdas completas 14
Figura 2.3	Esquema del conjunto de iones en la membrana de nafión. 16
Figura 2.4	Estructura atómica básica de la membrana (Nafión 117) 17
Figura 2.5	Esquema de la región de interfase Trifásica del electrodo 18
Figura 2.6	Esquema de algunos componentes de un electrolizador 19
Figura 2.7	Electrolizador tipo ESP sin una de las placas de soporte para la visualización de algunos de sus componentes. 20
Figura 2.8	Componentes del Electrolizador 20
Figura 2.9	Tanque de abastecimiento del agua y almacenamiento del gas. 20
Figura 2.10	Vista frontal del electrolizador ESP 26
Figura 2.11	Electrolizador ESP fabricado en el laboratorio 27
Figura 2.12	vista lateral del electrolizador 27
Figura 2.13	Esquema de los componentes que conforman el funcionamiento del electrolizador 28
Figura 2.14	Componentes del electrolizador ESP sin las placas de soporte 28
CAPÍTULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Figura 3.1	Baño químico de la membrana sólida polimérica 32
Figura 3.2	Viales 33
Figura 3.3	Balanza Analítica 33
Figura 3.4	Materiales Electrocatalíticos utilizados. 33
Figura 3.5	Equipo de ultrasonido 34
Figura 3.6	Colocación del reactivo en el equipo de ultrasonido 34



Figura 3.7	Aerógrafo para el depósito	35
Figura 3.8	Ubicación del suministro de los gases.	35
Figura 3.9	Aplicación de la tinta catalítica sobre la membrana mediante la técnica de spray.	36
Figura 3.10	Cámara de gases	36
Figura 3.11	(a).-Puesta del ensamble en las placas, (b) y (c).- Ensamble listo para introducir a la prensa	37
Figura 3.12	Prensa Hidráulica (Carver ® modelo 3889-1D0A00)	37
Figura 3.13	Diferentes materiales probados para la utilización de éste como sello del electrolizador ESP.	38
Figura 3.14	(a).- Colocación del ensamble en el horno, (b).- Finalización de la optimización, (c).- Resultado del ensamble.	41
Figura 3.15	Equipos utilizados para la determinación de propiedades electroquímicas del electrolizador ESP.	42
Figura 3.16	Configuración del software Corrware para la iniciación de las pruebas potenciodinámicas	42
Figura 3.17	Ejemplo de una curva potenciodinámica del ensamble	43
Figura 3.18	Circuito equivalente utilizado para conocer la resistencia total y la capacitancia de doble capa del electrolizador	44
Figura 3.19	Espectro de impedancia en el plano complejo del electrolizador (diagrama de Nyquist/Argand).	44

CAPÍTULO IV.- RESULTADOS

Figura 4.1	Curvas potenciodinámica de un Electrolizador con diferente cantidad de mallas.	47
Figura 4.2	Curvas potenciodinámica de la Variación de la cantidad de mallas insertando una placa en el diseño del electrolizador.	48
Figura 4.3	Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con diez mallas sin placa y con placa	50
Figura 4.4	Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con nueve mallas sin placa y con placa	50
Figura 4.5	Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con ocho mallas sin placa y con placa	51
Figura 4.6	Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con siete mallas sin placa y con placa	51
Figura 4.7	Curvas potenciodinámicas variando la relación naftón/carbón	53
Figura 4.8	Curvas potenciodinámicas de la MEA-4 comparándola con la MEA prototipo.	54
Figura 4.9	Espectros de la impedancia a 1.6, 1.65, 1.7, 1.75 y 1.8 volts del electrolizador en el plano de Nyquist/Argand	56
Figura 4.10	Espectros de la impedancia del electrolizador en el plano de Nyquist/Argand. a).- a 1.6 volts b).- 1.65 volts	57
Figura 4.11	Espectros de la impedancia del electrolizador en el plano de Nyquist/Argand. a).- a 1.7 volts b).- 1.75 volts.	57



ÍNDICE DE TABLAS

	Página
CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES	
Tabla 1.1 Comparativo de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles.....	5
Tabla 1.2 Convenciones de los electrodos de acuerdo a la aplicación que se les da	8
Tabla 1.3 Cronología de la Electrolisis del agua.....	9
CAPÍTULO II.- ELECTROLIZADORES ESP	
Tabla 2.1 Propiedades del platino.....	19
Tabla 2.2 Propiedades del óxido de iridio	19
Tabla 2.3 Propiedades del carbón	19
CAPÍTULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Tabla 3.1 Cantidades para la preparación de las tintas catalíticas para un electrodo de área geométrica de 19.5 cm ²	34
Tabla 3.2 Sellos empleados en el diseño del electrolizador ESP.....	38
Tabla 3.3 Relación de nafión/carbón en los electrodos.....	39
Tabla 3.4 Cantidades totales en microlitros de Nafión a depositar en los ensambles.....	41
CAPÍTULO IV.- RESULTADOS	
Tabla 4.1 Resultados obtenidos en la experimentación en la variación de mallas.....	48
Tabla 4.2 Resultados obtenidos en la experimentación en la variación de mallas con placa	49
Tabla 4.3 Pendientes calculadas en la recta de las pruebas potenciodinámicas	52
Tabla 4.4 Resultados obtenidos de los cinco ensambles fabricados en el laboratorio	53
Tabla 4.5 Pendientes calculadas en la recta de las pruebas potenciodinámicas de los cinco ensambles fabricados en el laboratorio.....	54
Tabla 4.6- Valores obtenidos mediante el espectro de impedancia en un plano complejo....	58



RESUMEN

Hoy en día, se busca sustituir los combustibles fósiles por una energía alterna, limpia, sin contaminación y que esté disponible como materia para su explotación a largo plazo. El hidrógeno se ha propuesto como uno de los combustibles con mayor potencial para la sustitución de los combustibles a base de hidrocarburos. Para que el Hidrógeno cumpla con el requisito de la demanda de un combustible de cero emisiones, ser eficiente y ser un proceso renovable, se debe producir por la descomposición de la molécula del agua (H_2O), es decir, por el proceso de la electrólisis del agua. Existen dos tipos de generadores de hidrógeno, mediante este proceso de electrólisis: el electrolizador alcalino (EA) y el electrolizador electrolito sólido polimérico (ESP).

El presente trabajo se enfoca a la generación de hidrógeno tipo ESP, que está conformado por una membrana intercambiadora de protones, dos electrodos impregnados con electrocatalizador y las placas distribuidoras de corriente (mallas).

La información contenida en el siguiente trabajo de investigación se ordena en cinco capítulos. En el primer capítulo, se da un antecedente de la situación actual justificando el porqué el interés en la producción del hidrógeno por medio del proceso de la electrólisis. En el capítulo II, se estudia los componentes que conforman el electrolizador ESP, así como se menciona la función de cada uno de ellos que da lugar a la reacción redox. Se proporciona las bases electroquímicas para comprender el mecanismo.

El interés del electrolizador ESP, fue debido a las ventajas que proporciona a comparación del EA. La generación de hidrógeno por el proceso de la electrólisis tiene un elevado costo por el material que utiliza debido a las propiedades, físicas, químicas y electroquímicas en el electrodo, membrana y distribuidores de corriente. En el capítulo III se caracteriza el ensamble membrana electrodo, pro medio de curvas potenciodinámicas variando la cantidad de reactivo deposito y la variando la cantidad de mallas en el diseño para poder obtener el desempeño óptimo del electrolizador (celda electrolítica). En el capítulo IV se dan los resultados del desarrollo experimental llevado a cabo para poder concluir el objetivo del trabajo de tesis.



OBJETIVO

Objetivo General:

- ◆ Desarrollar un sistema de caracterización de ensambles membrana-electrodo para un generador de hidrógeno tipo ESP

Objetivos Particulares:

- ◆ Preparación de ensambles membrana-electrodo para electrolizadores tipo ESP.
- ◆ Diseñar y fabricar un sistema de caracterización de ensambles membrana-electrodo
- ◆ Caracterizar ensambles membrana-electrodo mediante técnicas electroquímicas y físicas de los ensambles.
- ◆ Obtener curvas potenciodinámicas del electrolizador tipo ESP.
- ◆ Determinación de sobrepotenciales aplicados y densidad de corriente.

JUSTIFICACIÓN

Una problemática de hoy en día es el agotamiento de los combustibles de origen fósil. Dado que son recursos finitos, estos crearán una crisis de combustibles primarios, así como la contaminación de nuestra atmósfera debido al efecto invernadero ocasionado por el dióxido de carbono (CO₂). Existen diferentes sistemas de generación de energía, pero ninguno hasta ahora como el que propone la energía del futuro, generada por el hidrógeno. En la actualidad existen avances tecnológicos de diferentes procesos de generación de hidrógeno, inclusive existen automóviles a base de hidrógeno, que se suministran de combustible (hidrógeno) en la llamada ahora Hidrogenera. Sin embargo cabe mencionar que México, no está actualizado en este tipo de energía alterna, y es una de las principales metas a cumplir; sustituir la energía convencional.

El Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), en la Gerencia de Energías No Convencionales, se encuentra el laboratorio de celdas y hidrógeno desde hace cuatro años, que se ha dedicado a la investigación en celdas de combustible y a la producción de hidrógeno. Día con día se experimentan nuevos diseños para la mejora y aplicación, muy cercanos, de dicha investigación.

El hidrógeno existe en el planeta en diversas formas, siempre combinado con otros elementos. Por tanto no se considera fuente primaria de energía, sino como un portador de ella. Por lo que se requiere una fuente de energía para su obtención. Una forma de obtener el hidrógeno es mediante la electrolisis del agua, la cual consta de la disociación de la molécula del agua (H₂O) en gas hidrógeno y oxígeno. La parte esencial de este trabajo de investigación consta en el diseño y



fabricación de un sistema de caracterización de ensambles membrana-electrodo utilizados en un electrolizador Electrolito Sólido Polimérico (ESP).

HIPÓTESIS

La presión en el electrolizador afecta el desempeño de la misma, en el contacto eléctrico, debido a la resistencia presentada.

- ◆ El número de mallas adecuado es propicio para tener un buen contacto eléctrico, puesto que la generación de hidrógeno es directamente proporcional a la corriente suministrada.
- ◆ Desarrollo de celdas electrolíticas de material mexicano, para investigación y una posible introducción al Mercado.
- ◆ Las cantidades apropiadas para nuestra activación, depósito y técnica en la membrana influye en el comportamiento de las medias reacciones efectuadas en el electrolizador. Un buen conductor iónico en el ensamble electrodo-membrana presenta el comportamiento adecuado en la reacción a efectuar en el electrolizador.
- ◆ Un buen sello resistente a la presión, a condiciones atmosféricas, a su existencia en el mercado mexicano.



CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde que el hombre empezó a comprender las ventajas que nuestro mundo nos ofrece, ha surgido la necesidad del uso de la energía en la civilización, que es la principal actividad económica de ésta. El primer combustible para crearla fue el estiércol de los animales y la madera, bajo el impacto ambiental y la eliminación de nuestros bosques ocasionó el descenso rápidamente y le continuó el carbón, aprendiendo con ella, la minería, la construcción de locomotoras, manteniéndose aún en algunos países de Asia. El carbón es difícil de transportar por que deja sucio donde es colocado y su uso frecuente contamina en gran parte por sus propiedades físicas. Durante décadas se ha buscado el sistema de energía limpia, químicamente simple, que mantenga una economía sustentable. El carbón aún sigue dominando muchos mercados de electricidad en algunos países.

Con base en las necesidades de crear trabajo y mejor economía, en 1800 se desarrolló la industria del petróleo y fue hasta 1920 el mayor potencial de la misma (ver figura 1.1); una vez más, una nueva tecnología levantó la economía con altos estándares de calidad de vida. En 1970 aparece el gas natural que aún es de los abastecedores de energía. Existen diferentes fuentes de energía poco convencional como lo son la eólica y la hidráulica entre otras, todas ellas son desarrolladas en función de la ubicación geográfica del lugar que las crea.

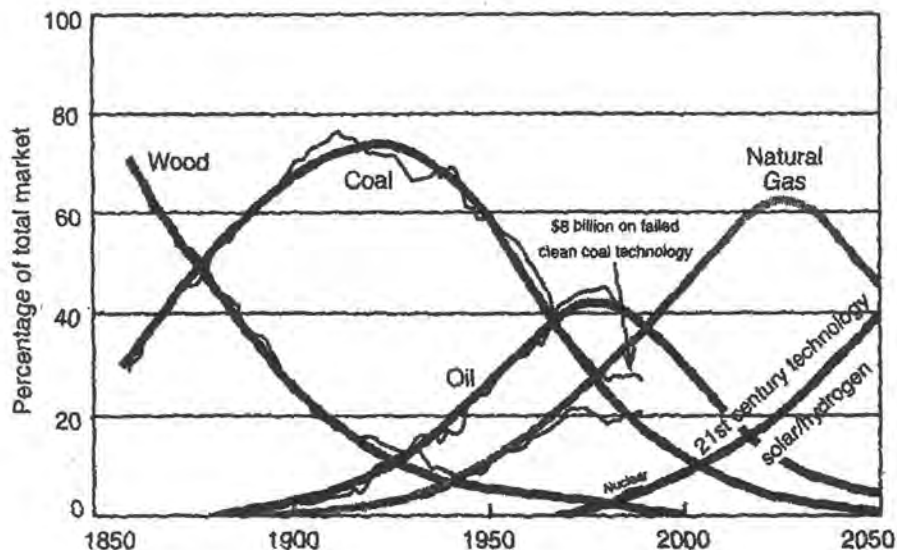


Figura 1.1 Sustitución de la energía en el mundo

Los combustibles de origen fósil han sido la solución para la demanda del consumo energético mundial. Pero el consumo aumenta y estos se están agotando con el paso del tiempo. Investigadores de la Administración de Información de Recursos Energéticos de los Estados Unidos



(EIA), concluyen que en los países en desarrollo duplicarán, en las próximas décadas, el agotamiento de los combustibles en el 2025, provocando un aumento de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂).

Se ha visto como a principio se empezó a generar el combustible del estado sólido de la materia, caso de la madera y el carbón, un corto periodo del estado líquido, petróleo y el que ha causado mayor preferencia es el estado gaseoso. En la Figura 1.2 se ve la transición con el paso del tiempo de los estados de la materia utilizados para la energía.

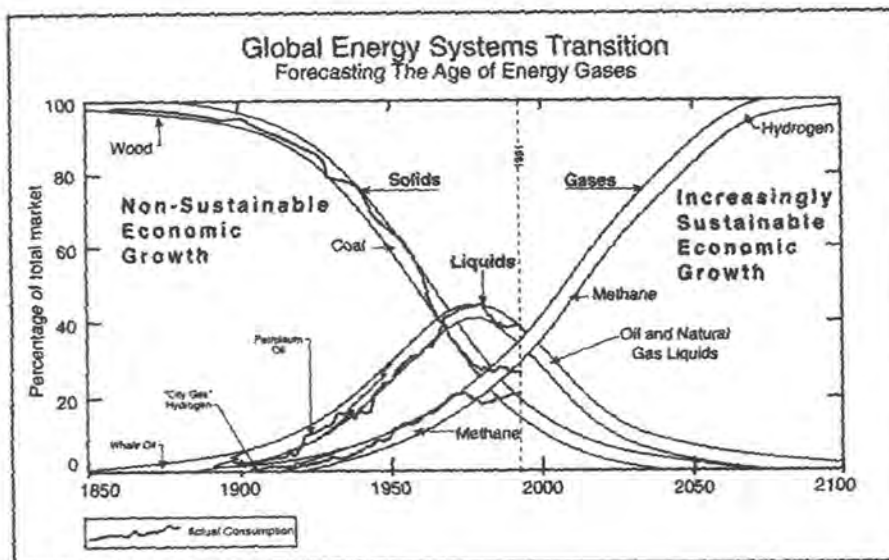


Figura 1.2. Transición global de los sistemas de energía.

Investigadores de todo el mundo, estudian nuevas fuentes de energía para satisfacer nuestra demanda y que no ocasione un impacto ambiental negativo. La era de los gases incluye al gas natural "metano" (CH₄) como combustible principal, con contenido bajo de carbón y también al Hidrógeno puro (H₂) particularmente teniendo la misma infraestructura del gas natural. Pero aún así, aunque el hidrógeno es utilizado en forma limpia, éste provendría en esta etapa temprana de una fuente que aún contiene el carbono como lo es el metano, i.e. de origen fósil, lo cual a largo plazo se trata de evitar. Actualmente el H₂ se puede y se obtiene a partir del agua, usando por ejemplo energía solar y mediante procesos electroquímicos que más adelante se explicarán.

1.2 HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, con un alto contenido energético, su combustión u oxidación electroquímica genera energía útil y sus subproductos son únicamente calor y agua en el último caso. Generalmente se encuentra en combinación con otros elementos, en hidrocarburos, en algunos minerales como la arcilla, en compuestos orgánicos como las plantas y en material animal; muy difícilmente se encuentra libre en la naturaleza al hidrógeno. La producción del hidrógeno como combustible contribuye a la reducción de la energía relacionada



con el impacto ambiental, que es el caso actual de los combustibles fósiles. El hidrógeno se genera de diversas formas: separándolo de los hidrocarburos, a lo que se llama reformación de hidrocarburos como la del gas natural, también a partir de la biomasa, de las aguas negras, de los residuos sólidos que lo contengan, de llantas, desechos del petróleo, por medio de una corriente eléctrica que separa los componentes del agua (electrólisis) y por fotólisis. La generación del hidrógeno proveniente de energías convencionales, como en el caso de los combustibles fósiles debe evitarse. Actualmente se pretende usar energía alterna con el fin de promover economías sustentables, y de solucionar los problemas de contaminación y de efecto invernadero. Por tanto el hidrógeno es conveniente que sea generado de otras fuentes de energías alternas, como la Solar y la Eólica. La utilización de estas fuentes de energía para la producción de hidrógeno son las más adecuadas ya que actualmente se depende de los monopolios de los combustibles fósiles (que están próximos a agotarse).

Cabe mencionar que el Hidrógeno es un portador de energía que necesita de una fuente primaria de energía para extraerlo a diferencia del gas que son fuentes primarias ó iniciales de energía. Sin embargo, el hidrógeno posee también un alto contenido energético por unidad de masa y su uso en celdas de combustible (un dispositivo de generación eléctrica) tiene cero emisiones (cuando la generación del Hidrógeno es realizada por medio de fuentes renovables tales como las mencionadas en el párrafo anterior).

1.2.1 Ventajas del hidrógeno como combustible

Entre las principales ventajas del hidrógeno se encuentran las siguientes:

- ◆ Alta capacidad de almacenamiento de energía.
- ◆ Alto ciclado (gran número de ciclos de carga-descarga, sin sufrir alteraciones importantes que degraden el material).
- ◆ Temperatura y presión de trabajo no muy elevadas, y cercanas a la temperatura ambiente y la presión atmosférica.
- ◆ Mínimo peso posible.
- ◆ El hidrógeno generado es almacenado en forma gaseosa, líquida y en su estado sólido. Sólo que éste último es administrado como hidruro, que con sólo variar las condiciones de temperatura y presión se obtiene H_2 .
- ◆ Permite la combustión a altas relaciones de compresión y altas eficiencias en máquinas de combustión interna.
- ◆ Cuando se le combina con el oxígeno en celdas de combustible electroquímicas, el hidrógeno produce electricidad directamente.

El hidrógeno tiene muchas ventajas como combustible. Sin embargo la obtención del hidrógeno líquido requiere de un proceso de alto consumo de energía.



1.2.2 Desventajas del hidrógeno como combustible

Entre las principales desventajas del hidrógeno se encuentran las siguientes:

- ◆ El hidrógeno no es tóxico y no es contaminante, pero es difícil de detectar sin sensores adecuados ya que es incoloro, inodoro y su flama en el aire es casi invisible.
- ◆ El transporte de hidrógeno en forma de gas por ductos es delicado comparado con otros gases debido a su alta difusividad en metales particularmente a presiones altas.
- ◆ El manejo del hidrógeno es altamente delicado al igual que con otros combustibles, se debe tener un amplio conocimiento del mismo (por ejemplo propiedades, límites de explosividad, etc.). Sin embargo, varias industrias que emplean al hidrógeno como materia prima han desarrollado métodos y tecnología que permiten un uso seguro del gas.
- ◆ El hidrógeno tiene una temperatura de licuefacción extremadamente baja (20 ° K). Esto es limitante desde el punto de vista técnico y económico cuando se opta por almacenarlo en forma líquida.
- ◆ Una energía muy baja por unidad de volumen como gas o como líquido.

Desde ya hace varias décadas, el hidrógeno se utilizaba sólo en aplicaciones industriales: en la hidrogenación de aceites; procesos especiales de soldadura y corte, en los hornos de sintetización, en la industria del vidrio, en la fabricación de semiconductores, la producción de amoníaco para fertilizantes o la desulfuración de los productos derivados del petróleo. Conforme las necesidades de usar un nuevo combustible existente en grandes cantidades en el mundo, se ha ido venciendo los inconvenientes que ocasionan el temor al uso del hidrógeno.

El uso del hidrógeno como combustible tuvo su inicio en la Asociación Nacional Aeronáutica y Administración del Espacio (Nacional Aeronautics and Space Administration NASA) para la propulsión de los cohetes espaciales (Hidrógeno líquido junto al Oxígeno). Ahora su uso en las lanzaderas espaciales es doble ya que no sólo alimenta los reactores principales, sino que también es el encargado de generar, mediante celdas de combustible (inverso a la electrolisis), la electricidad y el agua necesarios para algunos sistemas del vehículo espacial. Así mismo con el desarrollo continuo de esta nueva energía alternativa, se han creado diversas formas para su aprovechamiento en el transporte, en la generación de electricidad en casas y comercios.

En la Tabla 1.1 se muestra una comparación de las características del hidrógeno con la gasolina y el metano como combustibles:



COMPARATIVA DE COMBUSTIBLE			
	Hidrógeno	Gasolina	Metano
Poder calorífico inferior (kJ/kg)	120	43	50
Densidad gas (kg/Nm ³)	0,009	-	0,2
Densidad energética gas (MJ/Nm ³)	10,8	-	35,8
Densidad líquido (kg/l)	0,071	0,73	-
Densidad energética liq. (MJ/Nm ³)	10,8	31,5	-
Límites de inflamabilidad (%)	4-75	1-8	5-15
Límites de detonación (%)	18-59	1-3	6-14
Mínima energía de activación (mJ)	0,02	0,24	0,29
Temp. de comb. Espontánea (K)	858	600	813
Emisiones (mg CO ₂ /kJ)	0	80	55
Visibilidad de la llama	no	si	Si
Toxicidad (combustible y emisiones)	no/no	Si/si	Si/si

Tabla 1.1- Comparativo de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles. Datos obtenidos de la Asociación Española del Hidrógeno (AEH)

1.2.3 Combustible residencial e industrial

- ◆ En el sector de la alimentación para la hidrogenación de los aceites y grasas vegetales y animales.
- ◆ En la metalurgia para reducir los óxidos metálicos y prevenir la oxidación en tratamientos térmicos de ciertos materiales y aleaciones.
- ◆ En el corte y la soldadura de metales. Síntesis del amoníaco y en las operaciones de refinado del petróleo.

1.2.4 En el transporte

El mayor auge se encuentra sin duda alguna en el transporte; el alto consumo energético de este en comparación de lo doméstico. La gasolina es más económica que el hidrógeno, pero su eficiencia energética del segundo es de 2 a 3 veces superior. La eficiencia de los automóviles modernos es de alrededor del 13 % durante el ciclo de manejo urbano, en tanto que los vehículos por medio de hidrógeno, ya sean híbrido-eléctricos o de celdas de combustible, pueden alcanzar eficiencias del orden de entre 40 y 70 % dependiendo del fabricante. Puesto que la energía acumulada en 1 tonelada de carbón la cual es convertida a gasolina hace que un vehículo recorra 700 Km aproximadamente, así como la energía acumulada en 1 tonelada de carbón la cual es convertida a electricidad hace que un vehículo recorra 770 km. Fabricas de automóviles como la Toyota, General Motors, Honda y Mazda han estado evolucionando prototipos para su lanzamiento en la comercialización que cumpla con la demanda creciente de bajas o cero emisiones de



contaminantes. Actualmente existen estos medios de transporte a base de hidrógeno en ciudades Europeas, de Estados Unidos, Asia y Canadá que se abastecen en las llamadas Hidrogeneras.

En las figuras 1.3, 1.4 y 1.5 se muestran algunos ejemplos del uso del hidrógeno en el autotransporte.



Figura 1.3.- Distribución de hidrógeno para Autobuses (Hidrogenera) por parte de Linde GAS.



Figura 1.4.- Automóvil de la BMW en Alemania: modelo 2000 750hL con combustión a hidrógeno.



Figura 1.5.- Celda de combustible instalado en un automóvil

El hidrógeno como combustible, en vehículos de combustión interna tiene la desventaja de producir óxidos nitrosos, tóxicamente hablando; mientras que en las celdas de combustible produce sólo vapor de agua.

1.3 GENERACIÓN DE HIDRÓGENO POR ELECTRÓLISIS

1.3.1 Concepto de Electrólisis

Actualmente se utilizan reacciones químicas para producir energía eléctrica, que transforman energía química en eléctrica, a diferencia de la electrólisis, utiliza la energía eléctrica para realizar transformaciones químicas no espontáneas; separa los elementos de un compuesto por la intervención de flujo eléctrico, que requiere de una conducción electrolítica (conductor iónico) que proviene de sustancias acuosas y de sales fundidas que son capaces de desplazar la corriente de un lado a otro. Las sustancias acuosas y las sales fundidas tienen la característica de que sus iones pueden ser transferidos entre dos electrodos (conductores metálicos), que están conectados a



una corriente eléctrica directa; conexión al cableado convencional del circuito al medio conductor del electrolito. El lugar donde se lleva a cabo la electrolisis se llama celda electrolítica o celda de electrólisis. Para poder llevar a cabo la descomposición física por medio de la electrólisis, ésta se realiza en equipos denominados electrolizadores, o cubas electrolíticas. Estas cubas están compuestas, como se mencionó al principio, por dos electrodos (cátodo y ánodo), que son los encargados de suministrar la energía eléctrica, y un electrolito (los más comunes son ácidos (H_2SO_4), bases (NaOH), y sales (NaCl)), y estos son los que favorecen el movimiento eléctrico de los electrones en el seno del recipiente de reacción.

La conducción electrolítica se da en ambientes donde al paso de una corriente eléctrica sobre sales fundidas y/o por soluciones acuosas que generan el movimiento de los iones; es decir, cuando un par de electrodos en una disolución de un electrolito se conecta a una fuente de corriente continua entre ellos y, los iones positivos de la disolución se mueven hacia el electrodo negativo y los iones negativos hacia el electrodo positivo. Al llegar a los electrodos, los iones pueden ganar o perder electrones y se transforman en átomos neutros.

Hay que tener en cuenta que cuando los electrolitos son fuertes, es cuando dejan pasar fácilmente la corriente eléctrica, pero cuando no lo son la dejan pasar débilmente, esto es por contener pocos iones, es decir que no son electrolitos fuertes.

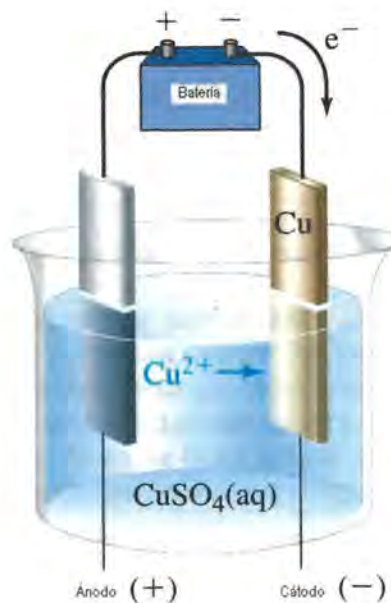


Figura 1.6.- Esquema de una celda electrolítica

En la Figura 1.6 se muestra un esquema de una celda electrolítica. El electrolito es sulfato cúprico (CuSO_4) y uno de los electrodos es cobre (Cu).



La sustancia que se encuentra dentro de la celda electrolítica es llamada sustancia electrolizada debido al cambio que surge en ella. Cuando los electrodos están conectados a la fuente de energía y están sumergidos en una solución electrolítica los electrones se dirigen hacia el electrodo positivo. Los electrones en movimiento desplazan a otros electrones, estos a su vez adquieren nuevas posiciones empujando los electrones vecinos hacia delante y este efecto se transmite por el electrodo. El cátodo va adquiriendo electrones y por tanto se va reduciendo, mientras que en el ánodo pierde electrones a lo que decimos que se está oxidando. El electrodo se mantiene neutro ya que la velocidad de entrada de los electrones es igual a la velocidad de salida. En conclusión en una *reacción Redox*, un agente oxidante es aquel que cede sus electrones y un agente reductor es aquel que recibe los electrones.

Los términos cátodo (electrodo negativo) y ánodo (electrodo positivo), terminología química, como se representa en la Figura 1.6 es de acuerdo al tipo de reacción que tenga lugar en el electrodo, oxidación o reducción. La segunda siempre se lleva a cabo en el cátodo y la oxidación en el ánodo, esto sólo es para las reacciones de electrólisis, puesto que en una celda de combustible, la reacción de oxidación se presenta en el cátodo.

Convenciones de Electrodos		
	Cátodo	Ánodo
Iones atraídos	cationes	Fuera de la pila
Dirección del movimiento electrónico	Dentro de la pila	Fuera de la pila
Media reacción	reducción	Oxidación
signo		
Pila de electrólisis	Negativo	Positivo
Pila galvánica	positivo	Negativo

Tabla 1.2- Convenciones de los electrodos de acuerdo a la aplicación que se les da.

La electrólisis tiene aplicaciones para formar capas protectoras (niquelado, cromado, plateado), para reponer algunas superficies, separar los metales de sus minerales (minería). La descomposición electrolítica es la base de un gran número de procesos de extracción y fabricación muy importantes en la industria moderna. La sosa cáustica, se produce por la electrólisis de una disolución de sal común en agua. Ahora, se busca obtener por medio de la electrólisis del agua el hidrógeno para sus diversas aplicaciones que la nueva energía será suministrada por este elemento.

1.3.2 Electrólisis del Agua

Resumiendo lo anterior, en el proceso de electrólisis en las celdas electrolíticas compuestas por dos electrodos (cátodo y ánodo), estos se encargan de suministrar la energía eléctrica necesaria para la ruptura de la molécula de agua. La descomposición del agua por medio de la electrólisis tiene lugar en dos reacciones parciales en ambos electrodos, que son separados por un conductor electrolítico (líquido o sólido), en la superficie de los cuales se producirá la reacción de disociación. El empleo de electrolitos se hace necesario para vencer la resistencia eléctrica del agua. En el cátodo se produce el hidrógeno y en el ánodo el oxígeno.



El cátodo se encuentra cargado negativamente debido a que hay una presión eléctrica de electrones, es decir los iones positivos (cationes) se dirigen hacia el electrodo negativo del cual proporciona electrones; lo contrario del ánodo es cargado positivamente, ya que éste se encuentra absorbiendo electrones; iones negativos (aniones) que al dirigirse hacia el ánodo de la cual cede electrones. Hay que mencionar que el agua no es conductor eléctrico. Al aplicarle un potencial teórico cercano a 1.23 V, potencial que tiene lugar la separación de los componentes del agua. De la ecuación del producto: $2\text{H}_2\text{O} + \text{energía} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ en donde se efectúa la reacción Redox dadas las condiciones por una celda electrolítica, que descompone el agua en sus elementos por separado; éste efectúa una ganancia total de electrones igual a la pérdida de los mismos.

1.4 ELECTROLIZADORES

La electrólisis del agua fue descubierta en el año 1800 por Nicholso y Carlisle. Fue hasta 1939 que se puso en operación la primera planta para el proceso de la electrólisis del agua con una capacidad de 10, 000 Nm³ (por Zdansky / Lonza).

Actualmente sólo existen dos tipos de generación de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, llamadas celdas electrolíticas: electrolizadores alcalinos (EA) y electrolizadores de tipo sólido polimérico (ESP). El primero es más utilizado comercialmente y es fabricado por Stuart company, Hydrogen systems, Norsk Hydro Electrolysers, entre otros. Los alcalinos, de tecnología más madura, fueron los primeros en desarrollarse debido a que es más viable controlar la corrosión y económicamente se caracteriza por su bajo costo a comparación del ESP. Hoy en día se está desarrollando más la investigación tecnológica de éste último debido a su alta pureza. Fabricantes del ESP son Du Pont y algunos centros de investigación.

Año	Evento
1800	Nicholson y Carlisle descubrieron la separación de los componentes del agua por medio de la electrólisis.
1902	Se puso en operación 400 electrolizadores industriales
1939	Operación de la primera planta de la producción del hidrógeno.
1948	Primer electrolizador presurizado construido por Zdansky / Lonza.
1966	Construcción del primer sistema electrolito sólido polimérico ESP
1972 y 1978	Desarrollo de la electrolisis del agua para un oxido sólido y un avanzado sistema alcalino

Tabla 1.3- Cronología de la Electrólisis del agua.

Los EA y los ESP se diferencian en el tipo de electrolito que utilizan. En los electrolizadores alcalinos el electrolito es una disolución acuosa de hidróxido potásico, para los ESP se tiene un polímero sólido. También existen diferencias en el tipo de membranas separadoras de gases que utilizan uno y otro tipo de electrolizadores. Los electrolizadores alcalinos utilizan membranas de amianto más o menos evolucionadas, pero en los de tipo ESP la membrana de tipo polimérico hace



las veces de separador y de electrolito, participando de forma activa en el proceso de disociación de la molécula de agua.

1.4.1 Electrolizadores Alcalinos (EA)

Un electrolizador Alcalino utiliza como electrolito líquido el hidróxido de Potasio (KOH) a solución de 25%. La Norsk Hydro Electrolysers (NHE), Noruega (Figura 1.7), utilizó la electrolisis del agua para la producción de amoníaco en 1928 a 1988. Hoy en día es el productor principal de los alcalinos, con eficiencias de 80%. En unión con la Gesellschaft fur Hochleistung Wasserelektrolyseure (GHW) se desarrolló un sistema compacto de electrolisis con producción de hidrogeno equivalente a la energía suministrada por una estación de gasolina. En la Figura 1.8 se visualiza el proceso del alcalino.



Figura 1.7.- Electrolizador Alcalino

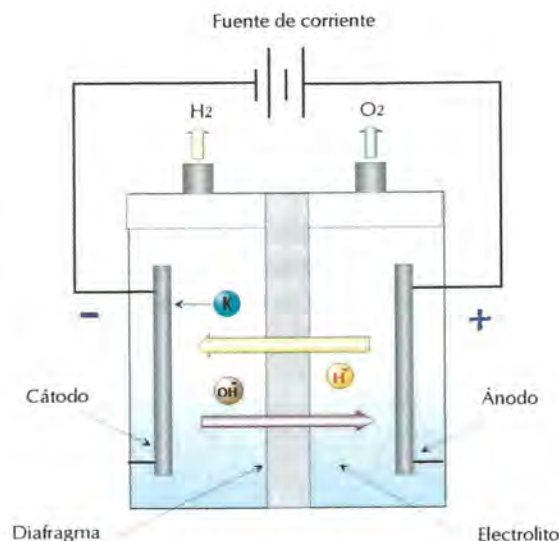


Figura 1.8.-Proceso del Electrolizador Alcalino.

1.4.2 Electrolizadores tipo Electrolito Sólido Polimérico (ESP)

Los Electrolizadores ESP iniciaron su desarrollo con las misiones espaciales y alcanzaron la madurez tecnológica cuando se usaron en los submarinos, en este caso, para producir oxígeno.

El electrolizador ESP utiliza una membrana de intercambio protónico, que es el corazón del electrolizador, es decir la parte esencial del funcionamiento del electrolizador la cuál utiliza agua destilada, lo más posible limpia. Del lado del ánodo, el agua es separada en oxígeno y protones. Los protones migran por el agua a través de la membrana, del cual el cátodo queda cargado negativamente, dónde es reducido el hidrógeno. El sistema de funcionamiento de éste es sin duda alguna el mejor diseño. Su única desventaja es el elevado costo en la fabricación de su membrana y electrodos.



Ventajas respecto a los Alcalinos:

- ◆ Los sistemas de purificación del hidrógeno producido en un electrolizador tipo ESP consisten básicamente en equipos de deshumidificación de gas, consiguiéndose purezas del orden de 99,999 %. Para los electrolizadores alcalinos se necesitan también equipos que eliminen el oxígeno que, inevitablemente, aunque en pequeñas cantidades, se produce en los cátodos en los ESP.
- ◆ El uso de membranas de naturaleza polimérica evita la utilización de electrolitos líquidos de naturaleza cáustica, eliminando de este modo los problemas de seguridad que conforma la preparación y manipulación de electrolitos, altamente corrosivos. Debido a su naturaleza corrosiva, las disoluciones de KOH utilizadas como electrolitos atacan a los materiales de construcción de los electrolizadores, disminuyendo la vida útil de estos. Además, el uso de electrolitos líquidos hace necesario el uso de una bomba de recirculación del electrolito, aumentando el número de componentes mecánicos del sistema.
- ◆ Físicamente los electrolizadores de membrana polimérica tienen una disposición similar a la de los electrolizadores alcalinos. Sin embargo su peso y tamaño son mucho menores (menos de la mitad en algunos casos) debido a que el electrolito es un polímero de espesor similar al de un folio de papel.



CAPÍTULO II

ELECTROLIZADOR DE ELECTROLITO SÓLIDO POLIMÉRICO (ESP)

En este capítulo se menciona los componentes del electrolizador ESP, así como la función de cada uno de ellos, en la que tiene lugar la descomposición de la molécula del agua. El propósito es describir la operación química y termodinámica del electrolizador, es decir, las condiciones en las que es afectada su operación y por último dar a conocer el diseño del electrolizador utilizado en la experimentación de este trabajo de investigación.

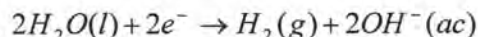
2.1 DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO

Se sabe que el electrolizador ESP, trabaja por medio de la electrólisis del agua que se describió en el capítulo I. También se mencionaron los componentes principales de una celda electrolítica; un electrolizador es evidentemente una celda electrolítica. Su único propósito es generar hidrógeno, y la cantidad que se pueda obtener dependerá de su diseño. Existen diferentes diseños de electrolizador, tanto en lo que se refiere a la ingeniería de diseño así como sus materiales, filosofía de operación, y hasta su geometría, pero aún así sus principales componentes son los mismos, lo único que varía es la ingeniería.

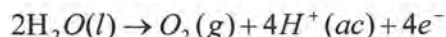
En el proceso de electrólisis, el agua es distribuida en ambos lados de los electrodos de la membrana. Al aplicar una diferencia de potencial, los enlaces de la molécula del agua entre el hidrógeno y el oxígeno, son rotos por la fuerza electromotriz (EMF) y la acción catalítica del platino, material electrocatalítico conformado por el electrodo. La membrana separa el hidrógeno del oxígeno. Los protones migran a través de la membrana desde el ánodo hacia el cátodo en donde junto con los electrones forman una molécula de hidrógeno.

Las reacciones en cada lado del electrodo son las siguientes:

- ◆ del lado del cátodo se efectúa una reducción de la forma:



- ◆ del lado del ánodo se presenta la oxidación dónde:





En la Figura 2.1 se muestra el funcionamiento del electrolizador, en donde se observa la descomposición de la molécula del agua por medio de cuatro seguimientos.

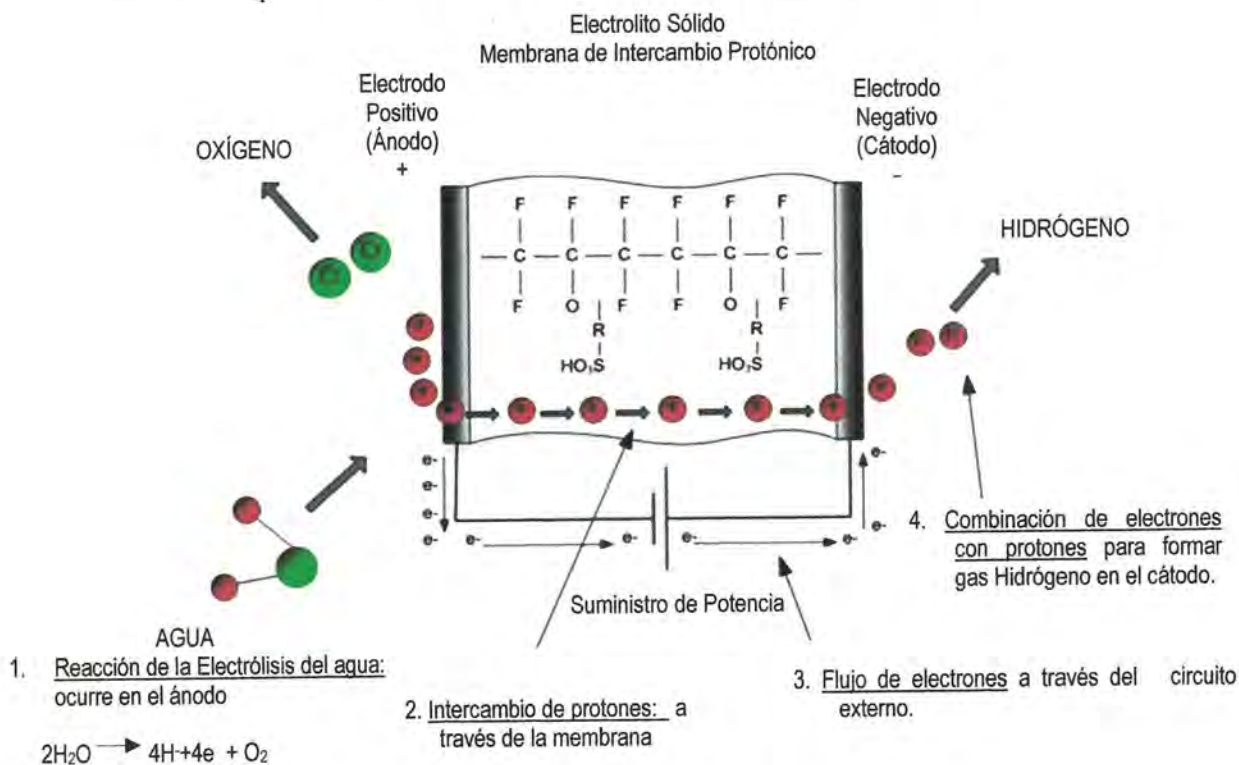


Figura 2.1.- Esquema del funcionamiento del electrolizador ESP.

2.2 COMPONENTES DE UN ELECTROLIZADOR TIPO ESP

Un sistema electrolizador tipo ESP esta constituido de los siguientes elementos: membrana intercambiadora de protones, electrodos impregnados con electrocatalizador, sellos, placas distribuidoras de corriente y mallas, éstos son los componentes básicos que contiene cualquier electrolizador. Un ejemplo del cómo están integrados estos elementos de la celda, se muestra en la figura 2.2, que es la unión de varias celdas electrolíticas (stack de electrolizador) integrado por dos celdas. El material utilizado para los componentes es variado, debido al elevado costo en los materiales electrocatalíticos para los electrodos, el tipo de malla que puede ser desde acero inoxidable o níquel. La función y característica de los componentes que conforma una celda se describen a continuación.

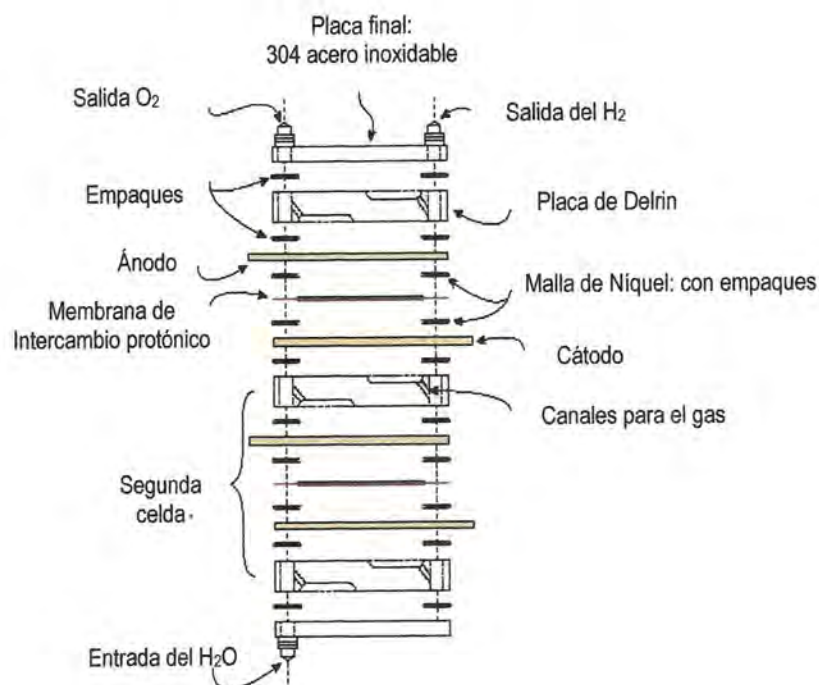


Figura 2.2.- Esquema de un Stack de electrolizador con dos celdas completas

2.2.1 Ensamble Membrana Electrodo

El componente principal de todos los electrolizadores o celdas de combustible es la membrana. El electrolito seleccionado por su buen funcionamiento es el Nafión sólido, aunque muchas compañías están ofertando varias versiones de estas membranas. El Nafión es un polímero similar al teflón, del cual es tratado con sulfuro, carbón y otros químicos para establecer una trayectoria iónica que pueda conducir sólo protones. Esta membrana requiere de una placa de un material electrocatalítico ligada a la superficie activa, esto proporciona una acción catalítica necesaria para ayudar a liberar electrones del O_2 , y mantiene una reacción de protones con el H_2 . A este procedimiento se le conoce como ensamble membrana electrodo (MEA), que consiste: de una membrana intercambiadora de protones (electrolito), dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrocatalizador.

◆ Membrana de Intercambio Protónico (Electrolito)

Un electrolito es un conductor iónico, su función principal es conducir los iones entre el cátodo y el ánodo. La membrana además de trasladar iones entre los electrodos debe ser impermeable a los gases, permitiendo la separación del oxidante y del combustible, estable bajo condiciones reductoras y oxidantes, compatible químicamente con el ánodo y el cátodo, compatible



mecánico con los materiales que forman al ánodo y cátodo, para el cual es necesario que su coeficiente de expansión térmica sea muy próximo al de ambos y de alta conductividad iónica pero de baja conductividad electrónica para evitar la pérdida por eficiencia.

El Nafión fue desarrollado en 1960 por el Dr. Walter Grot en DuPont, primer polímero sintético desarrollado con propiedades iónicas, es una familia de películas reforzadas a base de un copolímero de politetrafluoroetileno (PTFE). Su estructura molecular posibilita que absorba agua y, que húmedo, conduzca selectivamente iones de carga positiva (protones) bloqueando los iones de carga negativa. Esta característica, asociada con la inercia química, resistencia mecánica y estabilidad conocidas de las resinas Teflón, torna la membrana útil como electrodo sólido separador para el proceso de la electrólisis del agua.

Propiedades de funcionamiento del Nafión:

- ◆ El Nafión es extremadamente resistente a los ataques químicos. Según la DuPont, sólo los metales alcalinos (sodio en particular) pueden atacar al Nafión directamente bajo condiciones normales de temperatura y presión. Es decir, no emite fragmentos o deteriora el producto dentro del medio circundante.
- ◆ Trabaja a altas temperaturas comparado con muchos polímeros. En algunas aplicaciones por arriba de 190°C.
- ◆ Es un buen conductor iónico. Funciona como un polímero de intercambio protónico.
- ◆ El Nafión es un buen catalizador ácido. El ácido sulfúrico adhiere la resistencia de teflón dentro de la función del Nafión como un donador de protones.
- ◆ Nafión es muy selectivo y un buen permeable del agua. El ácido sulfúrico tiene una alta hidratación del agua, por tanto es un absorbedor del agua.

Propiedades físicas del Nafión:

- ◆ Es un plástico térmico, no químicamente activo. Para activar sus propiedades a la forma final, se realiza por conversión salina de la forma ácida. En este estado, el nafión es un plástico traslúcido de similar apariencia al teflón, pero más limpio y menos opalescente. Una vez activado, comienza a reaccionar con el medio circundante. La humedad es absorbida e intercambiado con los alrededores. El color original del Nafión cambia gradualmente de la forma traslúcida a amarillo, luego café, y seguidamente negro. La naturaleza química del Nafión por si misma no cambia por este proceso. El Nafión no es atacado directamente, y no es degradable. Estas propiedades de ser permeable al agua, intercambio de iones, y catálisis ácidas no son directamente afectadas.
- ◆ Para el Nafión que transporta agua (seca o humidifica gases), el agua será capaz de alcanzar el sitio de activación de la superficie del Nafión. En caso extremo, los residuos orgánicos depositados crean sobre el Nafión un punto donde la superficie del Nafión es suficiente tapada para reducirse funcionalmente. Cuando esto ocurre, la decoloración del



Nafión es severo, un tanto negro, amarillo o café. En estos casos extremos, el Nafión es todavía funcional pero con pérdidas en su eficiencia. El Nafión estará amarillento un año y café de tres años a 5 años. Después de tomarse a café, el Nafión es todavía funcional, y no desarrolla pérdidas en la eficiencia. Estas reacciones químicas indeseadas en el aire circundante del Nafión estimuladas por exposición a la luz y temperaturas elevadas. La apariencia original del Nafión puede ser restaurada por una limpieza. Varios solventes de limpieza pueden ser usados, usualmente, solventes unipolares. El más efectivo método es hervir el Nafión en un ácido fuerte. No daña al Nafión por estos procedimientos, pero la superficie decolorada es eliminada.

Modelo estructural

En la Figura 2.3, se muestra la estructura del nafión, del cual consiste de tres fases agrupadas con vías interconectadas dentro del polímero. Las tres regiones consisten de (a) un grupo resistente de fluorocarbonos, algunos son microcristalinos, (b) una región interfacial de una fracción amplia de volumen vacío conteniendo algunas cadenas colgadas, algunas de agua, y grupos de sulfato o carboxílico y iones del cual no son agrupados; y (c) las regiones agrupadas donde la mayoría de los iones son intercambiados, que absorben el agua existente.

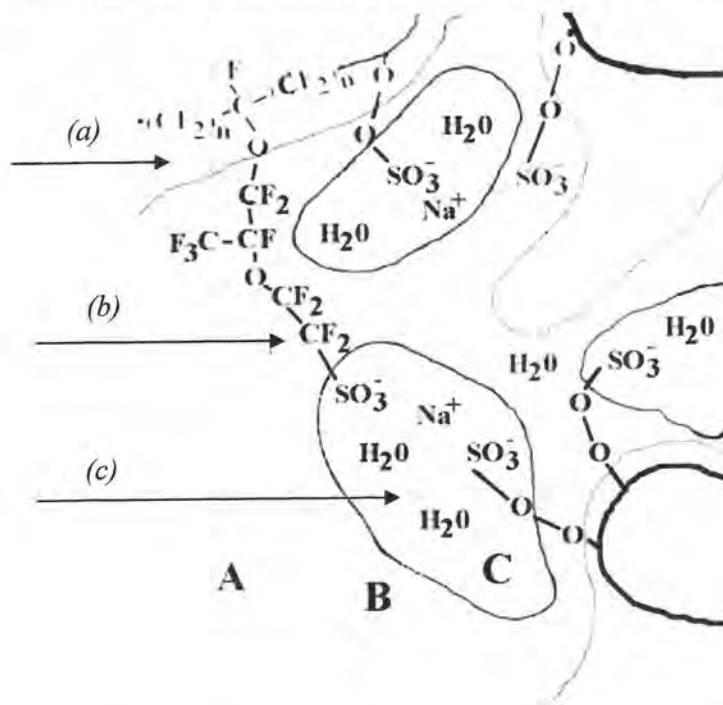


Figura 2.3.- Esquema del conjunto de iones en la membrana de nafión.

La membrana de Nafión tiene una estructura de un polímero de polifluorocarbono a la que se encuentran unidos grupos sulfónicos ($-SO_3$). Las moléculas ácidas están arregladas en el polímero de tal forma que no pueden salirse de éste, contrario de los protones que se encuentran libres en este mismo grupo para migrar a través del electrolito. El nafión está conformado por flúor, carbono, azufre, oxígeno e hidrógeno, todas interconectadas en moléculas repetidas (figura 2.4).

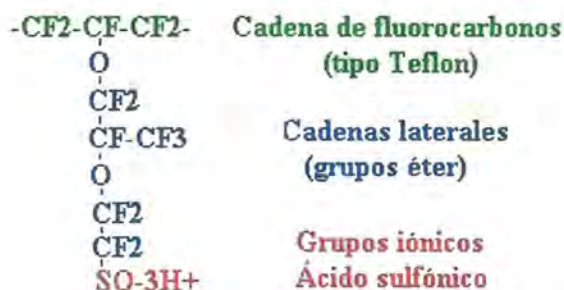


Figura 2.4.- Estructura atómica básica de la membrana (Nafión 117).

2.2.2 Electroodos (Materiales Electrocatalíticos)

Un electrodo es un conductor utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito, en este caso el electrolito. El electrodo fue establecido por Michael Faraday, que procede de griego elektron, que significa ámbar, y hodos que significa camino. Un buen electrodo concierne la región entre una electrónica, un conductor iónico y la transferencia de cargas eléctricas que atraviesan dicha región. Esta región es considerada como la región de interfase trifásica entre el metal y las fases de la solución (Figura 2.5).

Una unidad de electrodos de membrana se compone de una membrana de electrolito polímero (Nafión) que está provista por ambas caras de capas de reacción. Una de las capas de reacción está configurada como ánodo para la oxidación del oxígeno, y la segunda capa de reacción está configurada como cátodo para la reducción del hidrógeno. Para que el electrodo tenga un mejor desempeño, se le añade una capa electrocatalítica, como parte esencial en la reacción Redox, combinación de los electrones, la molécula del agua y protones, por esa razón la optimización de la estructura es esencial para la mejora del funcionamiento del electrodo (sección 3.2.3). La parte principal de polarización del electrolizador es en el cátodo, donde se dirigen los protones, por tanto, la unión electrodo membrana, en este caso, el Nafión incorporado, debe tener una baja resistencia a la migración de los protones. Se han estudiado una gran variedad de materiales para la constitución de electrodos para ser utilizados en la eliminación-transformación electroquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los electrodos investigados han sido metálicos: platino, oro, paladio, tanto en forma másica como altamente dispersados en soportes adecuados, pasando por electrodos carbonosos, grafito, carbón vítreo y electrodos de diamante dopado. La mejor opción encontrada y aplicada a nuestro electrodo por sus propiedades electroquímicas de permeabilidad unilateral es el electrodo poroso; un buen electrodo debe contar con una interfase trifásica entre el reactante, el electrolito y el propio catalizador (Figura 2.5).

Funciones de un electrodo poroso en el electrolizador ESP:

- ◆ Proveer una superficie donde las reacciones de ionización del agua puedan ocurrir.
- ◆ Conducir iones desde o hacia la interfase trifásica una vez que haya una transferencia de carga.
- ◆ Formar una barrera física entre la fase gaseosa y el electrolito



A cada electrodo se le adiciona un catalizador sobre su superficie donde está en contacto con el electrolito para incrementar la velocidad de reacción. Generalmente se utilizan los metales del grupo del platino de la tabla periódica de los elementos para este propósito debido a su alta actividad electro – catalítica, estabilidad y conductividad eléctrica que sustenta la respectiva reacción (oxidación de oxígeno o bien reducción del hidrógeno). La mayoría de las veces, se utilizan los denominados catalizadores de soporte, en los que los metales del grupo del platino catalíticamente activos son aplicados en forma muy dispersa sobre la superficie de un material de soporte conductor. Como materiales de soporte se utilizan negros de humo finamente divididos.

Los electrocatalizadores que se emplean en el electrolizador tipo ESP son en el cátodo el tradicional platino como en las celdas de combustible y en el ánodo el óxido de iridio (IrO_2), ambos combinados con la solución Nafión al 5 % y dispersos sobre carbón soportado (Vulcan XC-72; Cabot), aplicados en forma de suspensión. El platino (Pt) es uno de los metales más densos y pesados, altamente maleable, suave y dúctil. Es un metal resistente a la oxidación y la corrosión de altas temperaturas o elementos químicos, un buen conductor de la electricidad y un poderoso agente catalizador. El Pt sólo es soluble en agua regia; no se combina directamente con el oxígeno formando compuestos estables a ninguna temperatura, a pesar de eso, cuando está en fusión, tiene la propiedad de absorber este gas, y al solidificarse, lo vuelve a desprender. Es por eso que se usa preferentemente el IrO_2 , que es también un metal más resistente a la corrosión, no es atacado por los ácidos, ni siquiera por el agua regia, dado que del ánodo se presenta la oxidación del oxígeno se requiere de un material electrocatalítico con estas propiedades. Tanto el Pt y el IrO_2 son caros, aunque el segundo es el más elevado de todos los elementos del grupo.

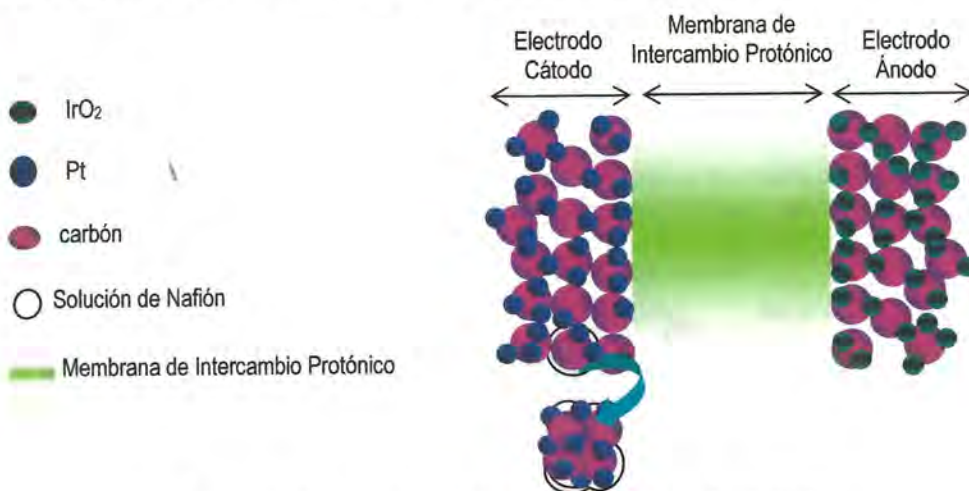


Figura 2.5.- Esquema de la región de interfase Trifásica del electrodo.

En la tabla 2.1, 2.2 y 2.3, se muestra las propiedades de los tres materiales electrocatalíticos utilizados para formar el electrodo (figura 2.5).



Propiedades	Valor
Densidad	21.45 g/cm ³
Resistencia eléctrica	9.85 μΩcm a 0° C
Conductividad Térmica	73 watts/metro/°C
Fuerza de Tensión	14 kg/mm ²

Tabla 2.1.- Propiedades del platino

Propiedades	Valor
Densidad	22,5 g/ml
Conductividad Térmica	147 W/(m·K)
Conductividad eléctrica	19,7 x 10 ⁶ m ⁻¹ ·Ω ⁻¹

Tabla 2.2.- Propiedades del óxido de iridio

Propiedades	Valor
Densidad	0.098 g/cm ²
Tamaño de Partícula	300 nm
%Volátiles	1.5

Tabla 2.3.- Propiedades del carbón

2.2.3 Placas de soporte y distribuidores de corriente (mallas)

El sistema soporte esta compuesto por dos placas de acero inoxidable que está diseñado como base de soporte del sistema. Estas son utilizadas como marco del electrolizador, y por medio de unas placas de Teflón (Figura 2.6), son soportadas las mallas de acero inoxidable y a su vez almacenan el agua desionizada, que se utilizara como materia prima y para mantener a la MEA (Ensamble Membrana – Electrodo) hidratada.

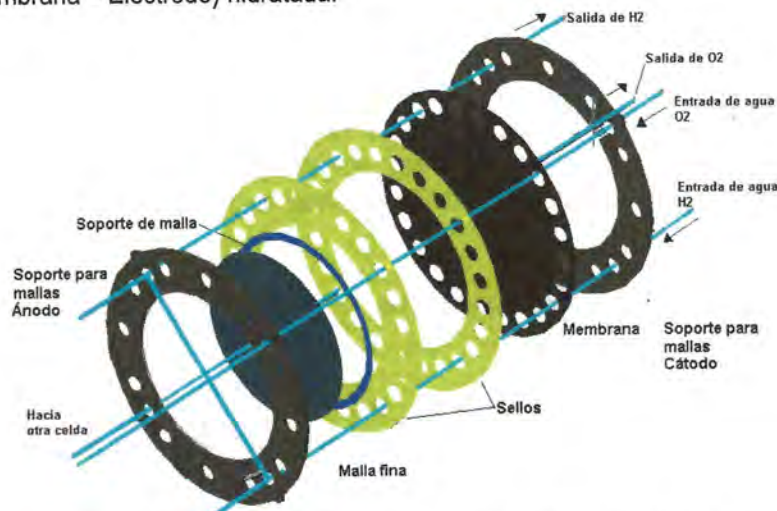


Figura 2.6.- Esquema de algunos componentes de un electrolizador.



Las dos placas de acero Inoxidable que son de soporte, están diseñadas con dos canales internos (superior e inferior lateral); los cuales comunican la parte central del interior del electrolizador con el exterior. Uno de los canales abastece de agua al sistema y el otro canal funciona como venteo de los gases hidrógeno y oxígeno (cátodo y ánodo respectivamente). La diferencia entre la celda de combustible, es que no cuenta con canales de distribución de gases, tal el caso sería canales para la distribución del agua en el área activa, pero si contiene unas ranuras en el suministro del agua para tratar de hacer dicha función de mejor entrada de H_2O .

Los distribuidores de corriente, permiten distribuir la corriente aplicada del exterior, así como la salida de los gases producidos, por lo que deben ser malla con un espesor y apertura adecuada. Así como también ser de material de alta resistencia a la corrosión, especialmente del lado del ánodo, para ello se utilizó una sola malla de platino pegada al electrodo positivo.



Figura 2.7.- Electrolizador tipo ESP sin una de las placas de soporte para la visualización de algunos de sus componentes.



Figura 2.8.- Componentes del Electrolizador

2.2.4 Sellos

Su única y fundamental es la de evitar el paso del agua, hacia el exterior de la celda y el de los gases producidos por el electrolizador. Se usaron en las pruebas diferentes materiales como Teflón, Silicón, Mylar entre otros. (Figura 2.8).

2.2.5 Tanques de abastecimiento de agua y de almacenamiento de los gases.

Como su título lo indica, proporcionan agua, a una presión característica a ambos lados de los electrodos, y estos mismo están interconectados a la salida de los gases del cual son introducidos respectivamente.



Figura 2.9.- Tanque de abastecimiento del agua y almacenamiento del gas.



2.3 BASES ELECTROQUÍMICAS Y TERMODINÁMICAS

2.3.1 Energía libre de Gibbs

En todos los cambios químicos se encuentra involucrada la energía. No se produce ningún cambio químico sin que intervenga; son los cambios energéticos los responsables de la producción de las reacciones químicas. Para determinar las pequeñas cantidades de sustancia que conllevan cambios determinantes en el comportamiento del sistema de disociación de la molécula del agua, se hace preciso ampliar la descripción y tomar en consideración los aspectos termodinámicos de los cambios químicos para obtener resultados precisos en el análisis.

La manifestación evidente de la energía en los procesos químicos es el calor. Todas las reacciones consumen o liberan calor. De una manera intuitiva es fácil concluir que el cambio de enlaces entre los diferentes tipos de sustancias que intervienen como reactivos y las que se forman como productos debe generar manifestaciones de la energía en el medio en que se realiza la reacción.

Aparte del calor que interviene en una reacción química también se deben tener en cuenta los cambios que involucran la modificación de otros parámetros que involucran la energía en otras manifestaciones. La reorganización que debe sufrir el sistema que reacciona cuando se produce un cambio químico conlleva un cambio de entropía del sistema. Este cambio de entropía, junto con el cambio de energía se puede conformar en un parámetro que sirva para determinar la espontaneidad del cambio.

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}\tag{2.1}$$

donde ΔG es igual a la energía libre de Gibbs, ΔG° es igual al cambio de energía libre en condiciones estándares (25°C, 1 atm), ΔH es la entalpía, Q es el calor aplicado externamente al sistema ΔS la entropía y T la temperatura.

Para los cambios que se estudian con mayor frecuencia, en procesos realizados bajo la presión ambiente del sitio en donde se realizan las medidas; la energía libre de Gibbs proporciona el parámetro adecuado para determinar la espontaneidad de un proceso. Por esto las condiciones de referencia que sirven de punto de comparación, son, las que se ha acostumbrado usar para realizar las medidas y que representan el estado promedio de las condiciones ambientales en nuestro planeta.

Un proceso en el cual se encuentra que, el intercambio de calor se iguala con el producto del cambio de entropía multiplicado por la temperatura a la cual se efectúa dicho cambio; corresponde a las características que describen el estado de equilibrio, es decir dónde no pasa corriente eléctrica.

La mayoría de los cambios de interés con aplicaciones prácticas, se realizan bajo condiciones en las cuales se mantiene constante la presión a la que se encuentra sometido el sistema, es decir, se trata de sistemas abiertos sometidos a la presión del ambiente. Para estos



cambios, el calor involucrado en las reacciones químicas constituye la variable termodinámica designada como entalpía. Manteniendo además la temperatura constante, se observa que para el sistema que se mantiene en equilibrio el cambio de energía libre de Gibbs es igual a cero. Situación que cumple con las características expresadas antes para definir el estado de equilibrio químico.

En términos de las variables termodinámicas, resulta entonces, que el estado de equilibrio para un proceso que se realiza a presión y temperatura constantes, es aquel durante el cual no cambia la energía libre de Gibbs.

De todo lo anterior se concluye que un cambio se produce de manera espontánea, bajo las condiciones establecidas, si el cambio de energía libre de Gibbs resulta menor que cero. Y si este cambio es mayor que cero, el cambio propuesto no es espontáneo, es decir requiere del suministro de una fuente de energía, que es el caso de nuestra celda electrolítica.

Un sistema se encuentra en equilibrio, dónde no pasa corriente, si su cambio de energía libre de Gibbs se hace igual a cero.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (2.2)$$

La condición de equilibrio, de hecho, se ha utilizado de manera empírica aún antes de lograr desarrollar el modelo termodinámico. De manera intuitiva se pueden sacar conclusiones acerca de la relación entre las cantidades de las diferentes especies que participan de una reacción química que resulta de interés en un proceso analítico.

Para la mezcla de agua, con los componentes del ensamble membrana electrodo (Sección 3.1) que reaccionan se puede pronosticar el curso que tomará la reacción con base en esta variable termodinámica:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K_{eq}} \quad (2.3)$$

Si el coeficiente Q, de concentraciones de las especies que participan en la reacción es mayor que el valor de la constante de equilibrio el cambio de energía libre resulta positivo y la reacción no se produce espontáneamente en la dirección que se ha propuesto.

2.3.2 Aspectos cuantitativos de la electrolisis- faraday

Michael Faraday fue el primero en describir cuantitativamente la relación que existe entre la cantidad de electricidad utilizada y la cantidad de cambio químico producido. El cambio químico es proporcional al número de moles de electrones que se intercambian durante la reacción Redox que tienen lugar y dicha información puede obtenerse de las semireacciones balanceadas. La carga de un mol de electrones está en unidades de Coulombs C, la unidad SI para la carga eléctrica.
1 mol de e⁻ (96 500 C)

El Coulomb es la cantidad de carga eléctrica que pasa por un punto dado de un circuito eléctrico cuando una corriente de 1 ampere (I) fluye por 1 segundo (1s). Así,



1 coulomb = 1 ampere x 1 segundo

$$1C=1A*s$$

Lo anterior se establece en dos leyes:

1. La cantidad de cualquier sustancia liberada o depositada en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de corriente que pasa a través del electrolito:

$$m = \frac{P \cdot I \cdot t}{96500 \cdot n} \quad (2.4)$$

donde m es igual a la masa en gramos que se han depositado, P es el peso atómico del elemento, n el número de electrones intercambiados, I la intensidad de la corriente en amperios, t representa el tiempo en segundos y 96500 es igual factor de equivalencia entre el Faraday y el Culombio ($1 F = 96500 C/mol e^-$).

2. Las masas de diferentes sustancias liberadas o depositadas en cada electrodo por la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a los pesos equivalentes de las sustancias:

$$\frac{m_1}{PE_1} = \frac{m_2}{PE_2} \quad (2.5)$$

donde m es la masa y PE es el peso equivalente

2.3.3 El fenómeno de oxidación – reducción

Las reacciones de oxidación y reducción (Redox) son aquellas que involucran cambios de los estados de oxidación de los reactantes. Tal reacción es fácil de visualizar como la transferencia de electrones de una especie a otra. Un ión de un metal, es removido de una solución acuosa por la reacción de un ión de otro metal. La reacción esta dada por la suma de las dos medias reacciones, una reducción de media reacción en la cual el ión del metal acepta electrones y es reducido y una media reacción es en la cual el otro componente es oxidado. Cuando estas dos medias reacciones son adicionadas algebraicamente, los electrones cancelan ambos lados y el resultado es la reacción completa dada por:



donde M y P son elementos de la tabla periódica y n es el número de electrones intercambiados .

Sin embargo tras el estudio de distintas reacciones se acaba definiendo el mecanismo de oxidación como la perdida de electrones y el mecanismo de reducción como la ganancia de electrones.

No puede haber procesos de oxidación o reducción aislados, porque si una especie química pierde electrones, otra debe ganarlos. Así todo proceso de oxidación va unido a otro de reducción; hay una transferencia de electrones de la sustancia que se oxida hasta la que se reduce.

Una celda electrolítica, se forma cuando se introducen 2 metales en un líquido conductor, cátodo, es el electrodo negativo y recibe electrones (e^-) por el circuito externo a causa de la reacción química que sufre el ánodo, este es el electrodo positivo que cede e al circuito y se corroe al



abandonar los iones metálicos positivos su superficie. Circuito externo, que es la conexión para que los e circulen del ánodo al cátodo.

2.3.4 Potenciales de los electrodos (ecuación de Nernst)

Al sumergir un metal en una solución de sus iones, se establece una diferencia de potencial E entre el metal y la solución. La diferencia de potencial E , para la reacción del electrodo, esta dada por la expresión:



$$E = \frac{RT}{nF} \log_e a_+ + E^0 \quad (2.8)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, F el faradio, n la valencia de los iones, a_+ , la activación de los cationes, M^{n+} , en la solución y E^0 es una constante propia del metal. Si en la expresión 2.8 se sustituyen R y F , por sus valores, y se multiplica por el módulo 2,3026 para pasar de logaritmos naturales a logaritmos de base 10, se tiene:

$$E = \frac{0,0001982T}{n} \log a_+ + E^0 \quad (2.9)$$

Para una temperatura de 25°C (298⁰K)

$$E = \frac{0,0591}{n} \log a_+ + E^0 \quad (2.10)$$

La expresión 2.10 se denomina ecuación de Nernst.

Para un no metal, que da iones negativos, aniones, se tiene:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log a_- \quad (2.11)$$

donde a_- es la actividad de los iones negativos.

Cuando a_+ es igual a 1, E es igual a E^0 . A E^0 se denomina potencial normal del metal.

El potencial que se mide para una celda se origina de las diferencia entre las tendencias que tienen los iones para ser reducidos y es igual al potencial de reducción del agua que realmente experimenta reducción menos el potencial de reducción de la misma que es forzada a experimentar la oxidación. En términos de los potenciales estándar de reducción

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{sus tan cia-reducida}} - E^0_{\text{sus tan cia-oxidada}} \quad (2.12)$$

Experimentalmente, solamente es posible medir los potenciales globales de la celda. Esto significa que sólo se es capaz de obtener diferencias entre los potenciales de reducción para cualesquiera dos medias reacciones. Para determinar la diferencia de potencial entre un electrodo y



la solución, es necesario tener otro electrodo y una solución, cuya diferencia de potencial sea conocida. El potencial de los electrodos depende de la concentración de los respectivos iones en solución.

Un metal con un mayor potencial negativo desplaza de las soluciones de sus sales a cualquier otro metal que se encuentre por debajo de él en la serie electroquímica, es decir, de los electrodos normales. El potencial del electrodo normal es una expresión cuantitativa de la facilidad de un elemento para perder electrones, es decir, es una medida del poder reductor del elemento; cuanto más negativo es el potencial normal del elemento, mayor será su poder reductor.

2.3.5 Eficiencia

◆ Eficiencia en corriente

a) Eficiencias totales

La eficiencia en corriente (ρ) de una determinada reacción electroquímica, $A \pm e^- \rightarrow B \dots$, se calcula tomando al electrón como un reactivo, según la ecuación:

$$\rho_1 = \frac{Q_B}{Q} \quad (2.13)$$

donde Q_B es la carga usada para formar el producto (Hidrógeno y Oxígeno) y Q es la carga total usada para la electrólisis.

La eficiencia así definida puede ser menos del 100% por diversa causas, debido a las reacciones químicas o electroquímicas paralelas del producto, reacciones electrónicas no deseadas (como la oxidación del disolvente), mala selectividad para la reacción de interés, contaminación de los reactivos etc.

b) Eficiencias instantáneas.

En la oxidación de un compuesto orgánico puede suceder que la eficiencia en corriente varíe durante la reacción para la formación de intermedios solubles difícilmente oxidables o por envenenamiento de los electrodos. La eficiencia en corriente se puede definir para un intervalo breve de tiempo durante la electrólisis, entre t y $t + \Delta t$, de tal manera que podamos seguir la evolución de este parámetro. La carga pasada a través de una celda electrolítica en ese periodo de tiempo es:

$$Q = \int_t^{t+\Delta t} I dt \quad (2.14)$$

Si el intervalo de electrólisis es corto podemos calcular la llamada eficiencia de corriente instantánea (ECI). Para las reacciones de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en los que se produce simultáneamente la reacción de producción electroquímica de oxígeno se puede calcular la eficiencia en corriente instantánea según la ecuación:

$$ECL = \frac{V_0^* - V_{t,org}^*}{V_o^*} \quad (2.15)$$



donde V_0 es el flujo de oxígeno (volumen por unidad de tiempo) procedente del ánodo en ausencia del compuesto orgánico a determinado tiempo t . Este valor de eficiencia instantánea es un indicativo de la cantidad de oxígeno que se incorpora a las moléculas orgánicas, y que por tanto no fluye fuera de la celda electrolítica.

2.4 DISEÑO DEL ELECTROLIZADOR

Para un buen diseño del electrolizador se deben de tener en cuenta lo siguiente:

- ◆ Alta eficiencia de conversión eléctrica a hidrógeno.
- ◆ Bajo sobre potencial de operación (cercano a 1.23 V).
- ◆ Alta densidad de corriente por unidad de área.
- ◆ Tiempos largos de vida (80,000 horas de trabajo).
- ◆ Estabilidad.
- ◆ Operación intermitente, que facilite el acoplamiento con sistemas renovables (solar, eólica).
- ◆ Sistema de control simple y de bajo costo.
- ◆ Facilidad de tener la materia prima necesaria, en cualquier lugar (suministro de agua).
- ◆ Generación de hidrógeno de alta pureza y a alta presión.

En esta sección se visualizará el Hardware mediante esquemas, características, y las partes constituyentes del diseño del electrolizador ESP construida en el laboratorio de hidrógeno y celdas de combustible del IIE.

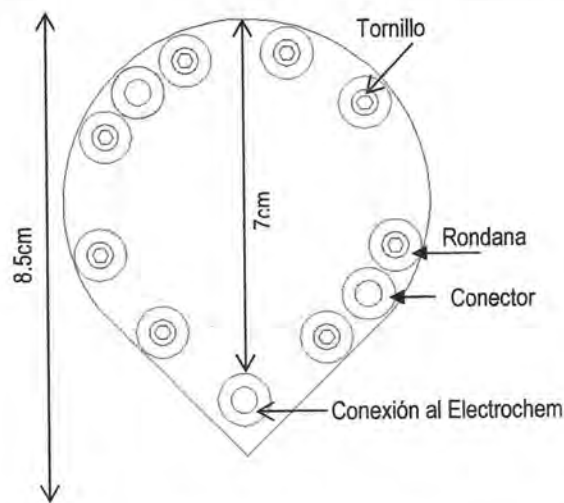


Figura 2.10 Vista frontal del electrolizador ESP

Las placas de soporte tienen un diseño circular y con una forma triangular sobresaliente para que se sostenga y así estar en equilibrio en conexión con el equipo para su caracterización. Tiene 7 cm de diámetro, 8.5 cm de altura, los orificios en las placas para la introducción de los tornillos son de 5mm de diámetro. Son 8 tornillos que se le añaden para someterlo a presión; entre ellos en cada placa dos conectores de 6mm de diámetro, el de la parte inferior es para suministro del agua, y la superior para la salida de los gases respectivamente al lado correspondiente. A cada tornillo se le



antepuso una rondana de teflón para limitar todo tipo de fuga, tanto de agua como de gas. Al igual para que no hubiera pérdidas por resistencia, a los tornillos se le pone el aislante llamado termofilm.



Figura 2.11 Electrolizador ESP fabricado en el laboratorio

Los componentes del electrolizador son los que se muestran en las figuras siguientes 2.12, 2.13 y 2.14.

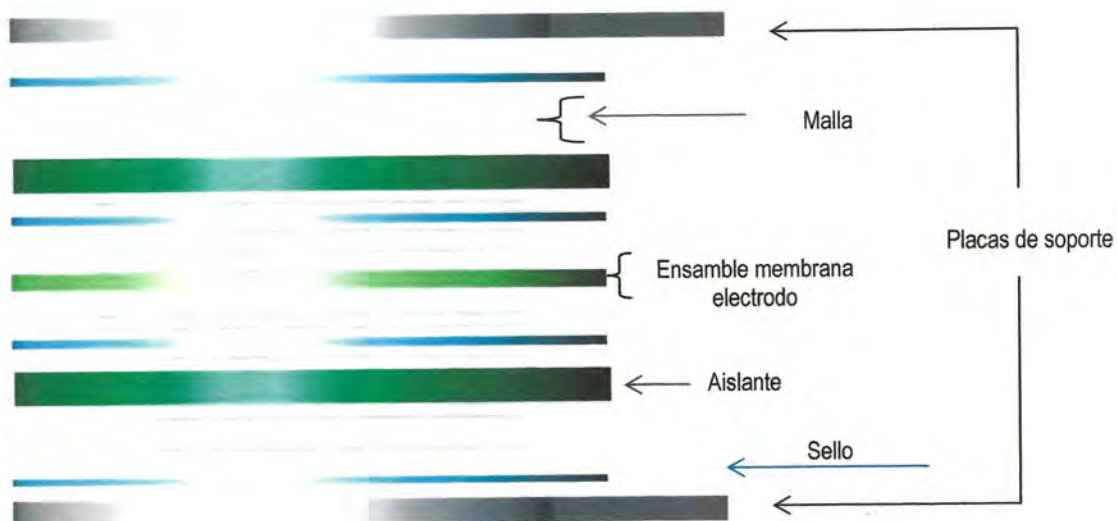


Figura 2.12.- vista lateral del electrolizador

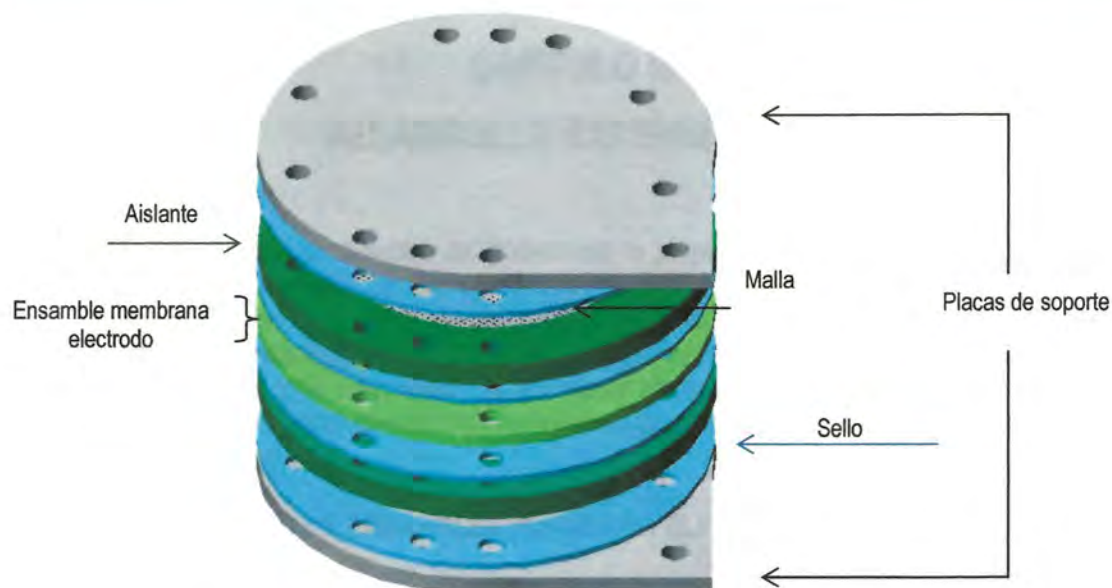


Figura 2.13.- Esquema de los componentes que conforman el funcionamiento del electrolizador

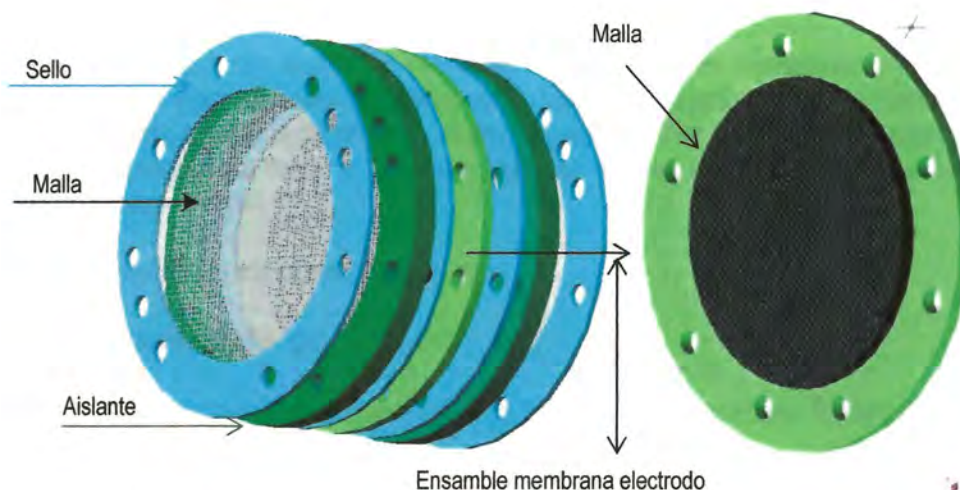


Figura 2.14.- Componentes del electrolizador ESP sin las placas de soporte

En el armado del electrolizador ESP, primero una placa de soporte, seguido de un sello con los 10 orificios (8 de tornillos y 2 de e conectores), un aislante que sirve como soporte de las mallas, otro sello, pero sin los orificios de los conectores, por lo que es para evitar el traspaso del agua del otro lado de la media celda, aunque la membrana sea un aislante a la penetración de éste. El aislante, contiene unas pequeñas ranuras de la entrada de lo conectores, del lado del ensamble membrana electrodo, para suministrar el agua de una manera más uniforme. No obstante, antes de poner la membrana, se deben de poner la cantidad de mallas correspondiente al mejor desempeño, esto se analiza en el capítulo IV.



CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente la preparación de los ensambles membrana electrodo, que está constituido por dos electrodos (ánodo y cátodo) y la membrana de Nafión, que es la determinación en gran parte del desempeño del electrolizador, como se mencionó en el capítulo anterior. El ensamble membrana electrodo (MEA) se realizó por una secuencia de pasos: la activación de la membrana, preparación de la película electrocatalítica, la aplicación de la película sobre la membrana. Así como también se procede a explicar la experimentación que se llevó a cabo para caracterizar el sistema.

3.1 PREPARACIÓN DE LOS ENSAMBLES MEMBRANA ELECTRODO MEA'S

Para integrar un electrolizador además de utilizar componentes ya fabricados, se prepararon también ensambles membrana electrodo. La membrana utilizada como electrolito sólido en los electrolizadores es el Nafión 117 (DuPont, en su forma H⁺).

3.1.1 Activación de la membrana (tratamiento químico)

Antes de realizar un ensamble Membrana – Electrodo, la membrana requiere de un tratamiento químico para remover sus impurezas minerales, orgánicas, y someterse a una protonización, debido a que una partícula no deseada, provocaría un desempeño no eficiente en el ensamble. Este proceso se lleva a cabo sumergiendo la membrana en diferentes baños de soluciones químicas.

Preparación de las soluciones a 1000 ml:

- ◆ Peróxido de Hidrógeno H₂O₂ al 3%

La cantidad de sustancia se preparó utilizando H₂O₂ al 30%, para tener la relación al 3%, se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \tag{3.1}$$

donde:

V₂ es igual al Volumen total de H₂O₂ (ml)

V₁ es igual al Volumen requerido de H₂O₂ (ml)

C₂ es igual a la concentración total de H₂O₂ (%)



C_1 es igual a la concentración requerida de H_2O_2 (%)

Despejando V_1 de la ecuación (3.1):

Sustituyendo los valores:

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$\frac{3\% * 1000ml}{30\%} = 100ml \text{ de } H_2O_2 \text{ al } 30\%$$

Para tener los 1000 ml de H_2O_2 se le agrega 900 ml de H_2O desionizada.

- ◆ Ácido sulfúrico 2 Molar para la activación protónica

$$M = \frac{\frac{m}{P_M}}{V} \quad (3.2)$$

donde:

M es igual a la molaridad (mol/lit)

PM es igual al peso molecular del H_2SO_4 (gr/mol)

V es igual al volumen de solución a preparar (l)

Despejando la ecuación (3.2):

$$m = MVP_M$$

sustituyendo valores:

$$m = 2 \frac{mol}{lit} * 1lit * 98 \frac{gr}{mol} = 196gr \text{ de } H_2SO_4$$

Para poder obtener el volumen, de la ecuación (3.2); se conoce la densidad que es igual a 1.84 gr/ml

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} \quad (3.3)$$



$$V = \frac{196 \text{ gr}}{1.84 \text{ gr/ml}} = 106.52 \text{ ml de H}_2\text{SO}_4$$

Para tener los 1000 ml de H₂SO₄ se le agrega 893.5 ml de H₂O desionizada.

Procedimiento y secuencia de activación:

1. En un cristizador se calientan 1000 ml de H₂O₂, cuando empieza a hervir se le agrega la membrana, y permanece durante 1 hr. Éste se encarga de remover los contaminantes orgánicos de la superficie de la membrana.
2. Se pone 1000 ml de H₂O desionizada a calentar, y cuando éste hierve se le añade la membrana, durante 1 hr. Este procedimiento es un enjuague que hidrata la membrana, disuelve los contaminantes y trazas que hayan quedado en la superficie.
3. Se procede de la misma manera para el H₂SO₄, para remover los contaminantes de iones metálicos de la superficie de la membrana y la sulfona.
4. Se pone nuevamente el H₂O a calentar, ya hirviendo se añade la membrana, durante 1hr. Enjuaga el ácido sulfúrico de la superficie e hidrata la membrana.
5. La membrana se deja enfriar en el agua del último baño, posteriormente esta es almacenada en un envase hermético con un poco de H₂O desionizada (para mantenerse hidratada) hasta su uso.

Para todo esta secuencia de pasos, se utilizó una cuba o recipiente (el cual debe ser de vidrio templado) en donde éstas serán sumergidas para su procesamiento. Se necesita preparar suficiente solución como para que la membrana se encuentre totalmente sumergida en el líquido durante todo el proceso; ya que mientras la membrana se encuentra inmersa, puede existir una tendencia de la película a enrollarse o levantarse con las burbujas del vapor. Por esto, se deben mantener inmersas; para que así, la parte superior no se exponga al aire. Se debe utilizar una pinza de plástico inerte de polietileno o de cristal para mantenerla inmersa en la solución. Se debe de tener un vaso de precipitados con H₂O desionizada limpia, para poner a reposar las membranas, durante el tiempo de espera del calentamiento de cada sustancia en la secuencia de pasos para la activación de la membrana.



Figura 3.1.- Baño químico de la membrana sólida polimérica

3.1.2 Preparación de la película electrocatalítica

En el capítulo II se describieron los tipos de materiales electrocatalíticos y sus propiedades. Para poder formar los electrodos ánodo y cátodo, se mezclaron éstos materiales.

Para el lado del ánodo se emplea la mezcla de los reactivos óxido de iridio / carbón, dado el estudio de sus propiedades, es conveniente para la generación de O_2 debido a su baja sobretensión y a su excelente durabilidad como electrocatalizador. Para el electrodo ánodo se preparó platino/carbón, por su excelente estabilidad.

La cantidad de los reactivos se calculan de acuerdo al área geométrica de nuestro ensamble, es decir, el área dónde se llevarán a cabo las reacciones de oxidación del agua y reducción de hidrógeno. El diseño del electrolizador es para un área geométrica de 19.5 cm^2 .

Cálculos para la cantidad de reactivo a utilizar:

◆ *Cátodo:*

Se requiere una carga de 1 mgPt/cm^2 , debido a que el platino está contenido en 20% en carbón (carbón) se calcula de la siguiente manera:

1 mg de mezcla corresponde a 0.2 mg de platino puro. Entonces para tener 1 mg de platino equivaldría a $0.2 \times 5 = 1 \text{ mg}$ de platino.

$$19.5 \text{ cm}^2 * 5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} = 97.5 \text{ mg} \text{ del reactivo } 20\% \text{ Pt contenido en carbón.}$$



Aquí no es necesario efectuar los cálculos de la cantidad de carbón, puesto que ya esta incluido en el reactante.

◆ **Ánodo:**

Se requiere una carga de $2 \text{ mgIrO}_2/\text{cm}^2$.

$$19.5 \text{ cm}^2 * 2 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} = 39 \text{ mg}$$

Anteriormente se utilizaba 1 mg de IrO_2 pero se veía que quedaba un poco transparente al aplicarle la técnica de Hot Spray, por tanto con 2 mg de IrO_2 al aplicarlo se torna más homogéneo el catalizador.

El IrO_2 se mezcla con el carbón a una cantidad de $1 \text{ mg carbón} / (\text{mg IrO}_2)$ entonces equivaldría a lo mismo, 39 mg de carbón.

Ya teniendo las mediciones de los reactivos a depositar para los electrodos (Tabla 3.1), en un par de viales (Figura 3.2), ambas etiquetadas como ánodo y cátodo respectivamente, se pesan en la balanza analítica (Figura 3.3), no olvidando restar el peso del vial.

Los materiales electrocatalíticos a utilizar para la película en el electrocatalizador tipo ESP (Figura 3.4) tienen como objetivo llevar a cabo la reacción de oxidación del agua en el ánodo y la reacción de reducción del protón en el cátodo.



Figura 3.2.- Viales

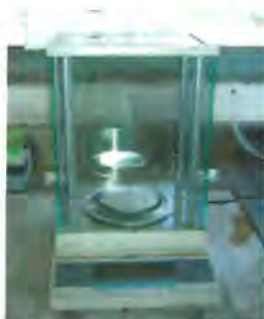


Figura 3.3.- Balanza Analítica



Figura 3.4.- Materiales Electrocatálíticos utilizados.

Para la preparación de las tintas electrocatalíticas de cada electrodo (ánodo y cátodo) se le agrega $8 \mu\text{l}$ de nafión por cada mg de electrocatalizador en forma líquida al 5%. El nafión, posee propiedades de crear una red de interconexión de intercambio iónico entre la membrana de nafión y la película depositada electrocatalítica. Esta interconexión es de suma importancia en la eficiencia global del sistema, ya que con ella, se permite la transferencia de carga entre la película electrocatalítica y el electrolito sólido (membrana de nafión). Así mismo se le agrega de 1 a 2 ml de alcohol etílico a cada tinta para propiciar una solución diluida y permitir más fácilmente su depósito (este alcohol es después evaporado).



Reactivos		20 %Pt/ carbón	IrO ₂	carbón	Nafión
Cantidad de sustancia a depositar en cada electrodo	Ánodo	-	2mg/cm ²	2mg/cm ²	8 μl /mg de carbón
	Total	-	39mg	39mg	312 μl
	Cátodo	1mg/cm ²	-	-	8 μl / mg de carbón
	Total	97.5mg	-	-	156 μl

Tabla 3.1. Cantidades para la preparación de las tintas catalíticas para un electrodo de área geométrica de 19.5 cm²

Ya teniendo preparadas las mezclas para cada electrodo, cada vial se introduce a un equipo de ultrasonido (Figuras 3.5 y 3.6) durante 5 minutos para obtener una tinta homogénea.



Figura 3.5.- Equipo de ultrasonido



Figura 3.6.- Colocación del reactivo en el equipo de ultrasonido

3.1.3 Aplicación de la tinta electrocatalítica

El efecto más importante para un funcionamiento eficiente en el electrolizador tipo ESP, se encuentra en la interfaz electrocatalizador / electrolito polimérico (E/SP), en donde se efectúa el proceso de transferencia y acumulación de carga. Estudios realizados con diferentes técnicas de depósito, tienen consigo una variedad de resultados en el comportamiento de los ensambles; una técnica no recomendada es la de brushing, (pintado por medio de un pincel manualmente), que consume mucho tiempo y poca precisión a la carga de catalizador. La técnica que se utiliza es conocida como Técnica de Spray; es necesario aplicar una técnica de depósito en la que se pudiera obtener sobre la membrana homogeneidad, adherencia y reproducibilidad de los ensambles. Así como la facilidad de cubrir áreas grandes en un corto tiempo.



Pasos a seguir para la aplicación de la tinta catalítica:

1. Para aplicar la técnica de Spray a la membrana de nafi3n 117 S3lido, ya cortada al tama3o adecuado a nuestro electrolizador, se seca y posteriormente se coloca en los moldes de ac3rlico circular, con 3rea de 19.5 cm² para adherir la pel3cula electrocatal3tica.
2. La tinta electrocatal3tica preparada, se coloca en el dep3sito de un aer3grafo, como se muestra en la Figura 3.7 y se procede a pintar la membrana utilizando nitr3geno a una presi3n de 20 psi aproximadamente (Figura 3.8). El dep3sito debe ser a una distancia de al menos 20 cm; la primera capa empieza de arriba hacia abajo con movimientos de izquierda a derecha, tratando de que toda el 3rea quede igual cubierta. Se debe de tener mucho cuidado del lado que se est3 depositando, debido a que los electrodos contienen reactivos diferentes, para ello es necesario marcar cual es el c3todo y 3nodo en los moldes. A los residuos del reactivo, se le a3ade 5 ml de alcohol etílico y se depositan sobre la membrana.



Figura 3.7.- Aer3grafo para el dep3sito



Figura 3.8.- Ubicaci3n del suministro de los gases.

3. Aplicada la t3cnica de Spray en ambos lados de la membrana, se espera a que se seque, se retiran de los moldes con unas pinzas y se pone el ensamble en un recipiente limpio para marcar el lado del electrodo para no confundirse. Puesto que a pesar de que los reactivos aplicados son distintos, la tinta se ve uniforme y no se distingue el 3nodo del c3todo. Ver figura 3.9.



Figura 3.9.- Aplicación de la tinta catalítica sobre la membrana mediante la técnica de spray.

Precauciones y Recomendaciones:

- ◆ Antes de poner la membrana en el molde de acrílico, éste debe de estar limpio y ser atornillado debidamente para evitar que la membrana se mueva durante la aplicación.
- ◆ El depósito siempre se debe de realizar dentro de una cámara de gases (Figura 3.10), la cual se sella para crear un ambiente inerte y evitar cualquier contaminación, al igual que la persona que lo realiza es necesario que se encuentre protegido con guantes, mascarilla y bata.



Figura 3.10.- Cámara de gases

- ◆ Lavar la plumilla después de su utilización para proseguir con el otro electrodo.



3.1.4 Ensamble del dispositivo

Para que la capa de tinta electrocatalítica sea de buena adherencia a la membrana, ésta se somete a un proceso de sinterizado mediante el prensado caliente. Para ello se somete en una prensa hidráulica semiautomática (Carver ®, modelo 3889-1D0A00, figura 3.12); para el caso de la membrana que se aplica para intercambio iónico, es configurado el equipo a 135°C, durante 1 minuto y bajo presión de 5 toneladas, debido a su resistencia y durabilidad aproximada para funcionar en temperaturas hasta 190°C especificado por su fabricante DuPont.

El ensamble es colocado en medio de dos placas de acero inoxidable pulidas con apariencia casi de espejo para ser introducido a la prensa como se muestra en la figura 3.11.



Figura 3.11.- (a).-Puesta del ensamble en las placas, (b) y (c).- Ensamble listo para introducir a la prensa



Figura 3.12.- Prensa Hidráulica (Carver ® modelo 3889-1D0A00)

A este primer ensamble elaborado se le llamará ensamble prototipo para distinguirlo de los otros ensambles fabricados con condiciones diferentes a éste primero.



3.2 PRUEBAS DEL ENSAMBLE

Fabricado el ensamble prototipo con la metodología anteriormente mencionada, se necesita conocer las condiciones electroquímicas en la que se desempeña. Se arman todos los componentes descritos en la sección 2.2 para formar lo que es la celda electrolítica "Electrolizador tipo ESP" y así efectuar las pruebas correspondientes. Son muchos factores los que afectan el comportamiento del dispositivo, desde una fuga de agua, hasta la propiedad de un material como componente, no adecuado o con alta resistencia eléctrica. Se realizan pruebas potenciodinámicas a diferente cantidad de mallas y se prueban sellos con la finalidad de encontrar el desempeño óptimo.

Un factor principal que afecta la eficiencia, es el propio ensamble, que como se describió, es el corazón del electrolizador ya que sin él, la reacción Redox no se efectuaría. Se hace una relación de Nafión/carbón a diferentes proporciones. Una cantidad excesiva de nafión, bloquea la superficie porosa de la película electrocatalítica y disminuye la conductividad, debido a sus propiedades eléctricas, semejantes a la de un aislante.

3.2.1 Variación de sellos comerciales en el electrolizador ESP

Para el diseño del electrolizador ESP se probaron distintos tipos de materiales como sello (Figura 3.13), al análisis realizado se concluyó que con el poliéster Mylar MO dieléctrico se obtuvo mejores resultados para realizar las pruebas potenciodinámicas de variación de mallas, (sección 3.2.4) del ensamble membrana electrodo.



Figura 3.13.- Diferentes materiales probados para la utilización de éste como sello del electrolizador ESP.

Sello	Nombre	características
1	Poliéster Mylar MO dieléctrico	ancho 1.2192 m calibre .010"
2	Policarbonato Makrofol DE1-1D, Gloss/Gloss	ancho 1.2319, calibre:0.015"
3	Tela Armalón	5 in de espesor (Teflón o PTFE en papel)
4	Sello tipo Gasket	75mmx75mm con espesor de 0.5mm en material EPDM
5	Tela Armalón	10 in de espesor Teflón o PTFE en papel

Tabla 3.2.- Sellos empleados en el diseño del electrolizador ESP.



En la tabla 3.2 se presentan las características con las que se adquirió el producto, el cual fue cortado en forma circular con un área de 19.5 cm², con las perforaciones correspondientes al electrolizador ESP para los tornillos, entrada del agua y salida de los gases.

3.2.2 Variación de nafi3n/carb3n en la pel3cula electrocatal3tica

Se fabricaron ensambles membrana/electrodo bajo diferentes proporciones de nafi3n l3quido al 5% de soluci3n. Las cantidades en relaci3n nafi3n/carb3n son de 1.0, 0.8 y 0.4. Se a3adieron cantidades iguales para el 3nodo y c3todo, as3 como tambi3n se utilizaron variaciones en ellos, debido a que la oxidaci3n del agua se presenta m3s lenta en el lado del 3nodo. En la Tabla 3.3, se muestra la relaci3n utilizada en los electrodos. Se realiz3 el mismo procedimiento de secciones anteriores, activaci3n de la membrana, cantidades de los materiales electrocatal3ticos y las mismas condiciones de dep3sito, el 3nico cambio efectuado es la cantidad de Nafi3n que se explica a continuaci3n:

Conociendo la densidad del nafi3n al 5% de soluci3n y usando la ecuaci3n 3.3 se realiza lo siguiente:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{despejando} \quad V = \frac{m}{\rho} \quad (3.3) \dots\dots\dots$$

donde ρ es la densidad [gr/ml], m es la masa [gr] y V es el volumen [ml].

Relaci3n Nafi3n / carb3n		
Num.	C3todo	3nodo
1	0.4	1.0
2	0.8	1.0
3	1.0	1.0
4	0.8	0.8
5	0.4	0.4

Tabla 3.3.- Relaci3n de nafi3n/carb3n en los electrodos



- ◆ cálculos para el ensamble:

Para el lado del cátodo, ensamble 1:

$$\rho_{\text{Nafion}} = 0.86 \text{ gr/ml}$$

$$\text{Masa} = 0.4 \text{ gr}$$

$$V = \frac{0.4 \text{ gr}}{0.86 \text{ gr/ml}} = 0.465 \text{ ml}$$

0.46 ml de nafión /gr de carbón con respecto al 5% de nafión

$$\frac{0.465 \frac{\text{ml}_{\text{Nafion}}}{\text{gr}_{\text{Vulcan}}}}{x} \rightarrow \frac{5\%}{100\%}$$

$$x = \frac{100\% * 0.465 \frac{\text{ml}_{\text{Nafion}}}{\text{gr}_{\text{Vulcan}}}}{5\%} = 9.3 \frac{\text{ml}_{\text{Nafion}}}{\text{gr}_{\text{Vulcan}}}$$

Se realiza la conversión a μl por el equipo para sustraer el nafión líquido:

$$\frac{9.3 \text{ ml}_{\text{Nafion}}}{\text{gr}_{\text{Vulcan}}} * \frac{1 * 10^{-3}}{1 \text{ mg}} * \frac{1 \mu\text{l}}{1 * 10^{-3} \text{ ml}} = 9.3 \frac{\mu\text{l}_{\text{Nafion}}}{\text{mg}_{\text{Vulcan}}}$$

Del análisis del tema 3.1.2 de la cantidad de sustancia a depositar, se utiliza 97.5 mg del total del reactivo platino en 20 % en carbón, del cual 78 mg son del carbón (vulcan).

Entonces la solución total de Nafión:

$$78 \text{ mg}_{\text{Vulcan}} * \frac{9.3 \mu\text{l}_{\text{Nafion}}}{\text{mg}_{\text{Vulcan}}} = 725.4 \mu\text{l}_{\text{Nafion}}$$

Para el lado del ánodo ensamble 1:

$$9.3 \frac{\mu\text{l}_{\text{Nafion}}}{\text{mg}_{\text{Vulcan}}} * 39 \text{ mg}_{\text{Vulcan}} = 362.7 \mu\text{l}_{\text{Nafion}}$$



Para los demás ensambles se realizó el mismo procedimiento, sólo variando la cantidad de masa conforme a la relación de cada ensamble a calcular. Las cantidades totales para los cinco ensambles se presentan en la Tabla 3.4:

Cantidad Nafión μl	Relación N/C	Cátodo	Ánodo
	Ensamble 1	725.4	906.97
	Ensamble 2	1,450.8	906.97
	Ensamble 3	1,813.95	906.97
	Ensamble 4	1,450.8	725.4
	Ensamble 5	725.4	362.7

Tabla 3.4.- Cantidades totales en microlitros de Nafión a depositar en los ensambles.

3.2.3 Optimización de la técnica del depósito en las MEAS

Para la optimización de la técnica de depósito se introdujo al horno el ensamble durante 30 minutos, a una temperatura de 50 °C antes de meterla a la prensa (Figura 3.14). El objetivo es que los electrodos tengan mejor adherencia a la membrana y no pierdan con facilidad los polvos electrocatalíticos, es decir, que se tenga un ensamble con mayor robustez, y principalmente evaporar el solvente, que se encuentra en la solución de nafión. El nafión líquido se encuentra diluido en una serie de alcoholes, que se evaporan a los 50 °C, y aunque el ensamble se pone a 130°C en la prensa el tiempo es muy corto para evaporar de manera adecuada el solvente.

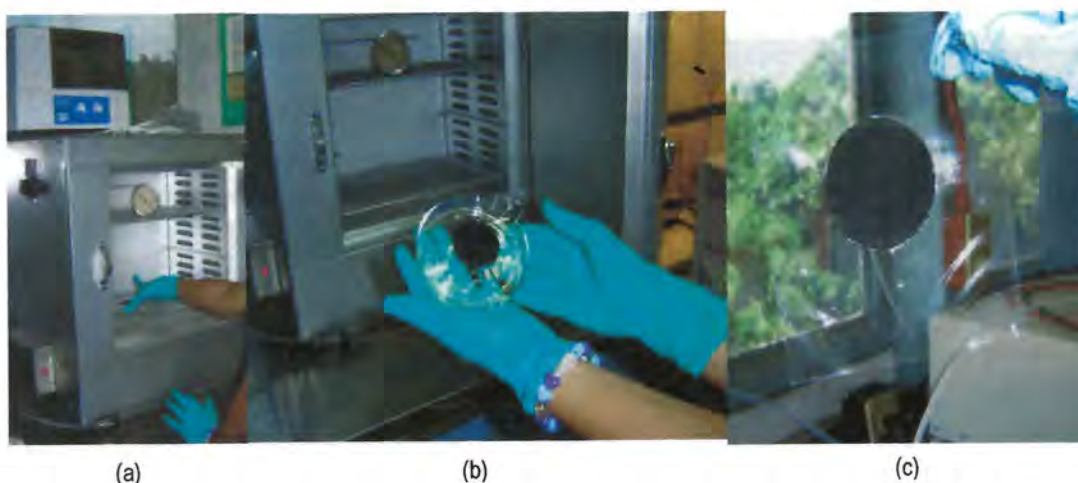


Figura 3.14.- (a).- Colocación del ensamble en el horno, (b).- Finalización de la optimización, (c).- Resultado del ensamble.



3.2.4 Curvas potenciodinámicas con diferentes cantidades de mallas

Se prueba el ensamble prototipo con diferente cantidad de mallas, desde 10 mallas que es la que permite el diseño, hasta una sola malla. Para ello, se utiliza el equipo de electroquímica (Figura 3.15) que es un dispositivo electrónico que controla la diferencia de voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia. Se configura (Figura 3.16) desde 0 volts hasta 2.5 volts con área de la celda de 19.5 cm². El equipo tiene un máximo de 2 Amperes como trabajo, así que se conecta el Solartron Analytical (power booster) para cuando se manejan corrientes hasta de 20 A. Las pruebas experimentales se realizaron mediante el software CorrWare para Windows, que se encarga del control del experimento y del desglose de las curvas E vs I.

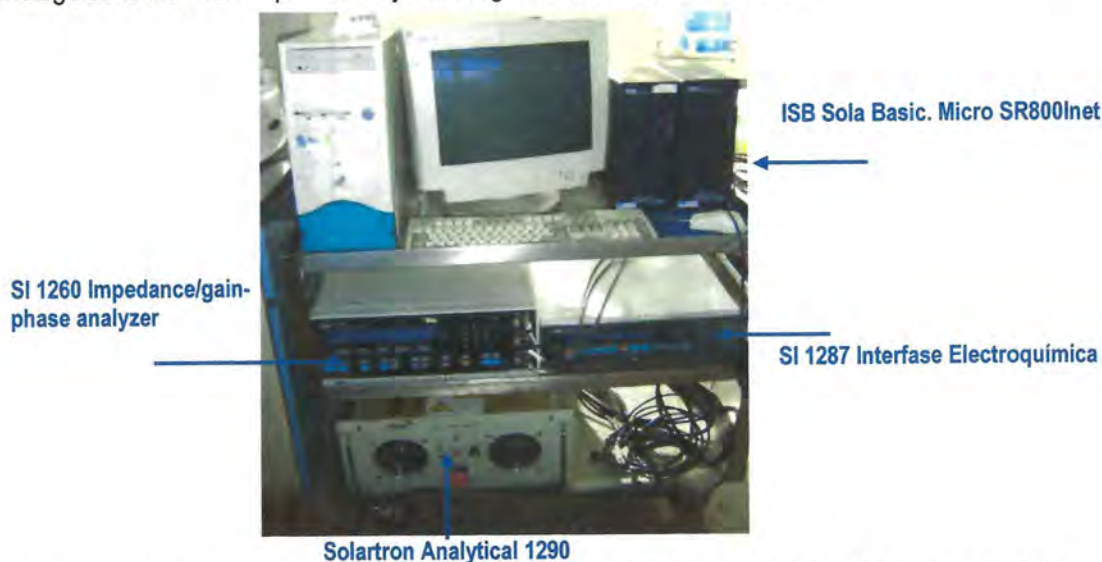


Figura 3.15.- Equipos utilizados para la determinación de propiedades electroquímicas del electrolizador ESP.

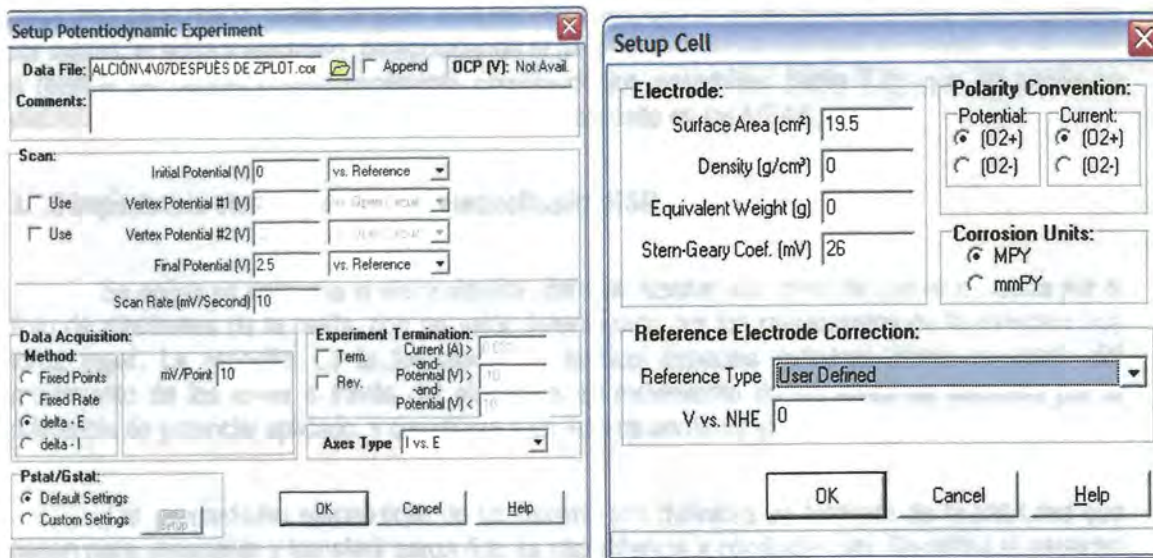


Figura 3.16.- Configuración del software Corrware para la iniciación de las pruebas potenciodinámicas



Las pruebas potenciodinámicas consisten, en aplicar en cada intervalo de tiempo un potencial a determinada velocidad para mantener el sistema en un estado estable y así medir la corriente en cada punto del voltaje como también caracterizar la reacción Redox.

Las gráficas E vs I (Figura 3.17), muestran a partir de dónde se lleva a cabo la reacción de oxidación-reducción del agua, así como la densidad de corriente involucrada. En lugar de esta última, lo que la curva potenciodinámica mide es densidad de corriente, es decir, el número de electrones intercambiados que es proporcional al área de los electrodos o número de electrones intercambiados por unidad de tiempo y unidad de área.



Figura 3.17.- Ejemplo de una curva potenciodinámica del ensamble

Para que un sistema tipo ESP tenga un comportamiento adecuado la curva correspondiente deberá presentar un incremento en la corriente, que es presentado a un potencial cercano a 1.23 volts teóricamente cuando se trabaja en condiciones estándares

Estas mismas pruebas del ensamble prototipo se repiten añadiendo una placa metálica a cada lado de la media celda, de igual área del electrodo, con el fin de obtener mayor contacto entre las mallas, el agua y electrodo. Seleccionando el mejor resultado (diez mallas sin placa), se procede a realizar las curvas potenciodinámicas cambiando los ensambles (tabla 3.3), que es donde se efectuó la variación de nafión y la optimización del deposito en las MEAS.

3.2.5 Impedancia electroquímica del electrolizador ESP

Se aplica un potencial al electrolizador, del cual resulta una corriente que es causada por el flujo de electrones de la celda, con un valor determinado por los mecanismos de la reacción que toma lugar. La reacción es la formación de nuevas especies químicas como resultado del movimiento de los iones a través del electrolito. El movimiento de los iones es causado por la diferencia de potencial aplicado, y constituye a un flujo de corriente eléctrica.

Las propiedades electrónicas de un sistema son definidas en términos de la habilidad que tienen para almacenar y transferir carga (i.e. su capacitancia y conductancia). Se utiliza el espectro de impedancia electroquímica (EIS) para dar información acerca del estado físico de los elementos



del electrolizador, es decir, las pérdidas asociadas con la resistencia iónica (membrana electrolítica) y la resistencia óhmica se conjuntan en una resistencia total. La resistencia iónica de la membrana se obtiene restando la resistencia óhmica a la resistencia total.

Para el EIS se conecta el SI 1260 Impedance /gain – phase analyzer (Figura 3.15) y el software para impedancia electroquímica Zplot. Sólo se realizó esta prueba con el ensamble 4, que fue la seleccionada en base a las pruebas de la sección anterior (3.2.4). El espectro de impedancia obtenido a partir de las mediciones EIS, es utilizado en este caso para la determinación de la resistencia total y los valores de capacitancia de doble capa. Este análisis se realizó a través de una red de resistores, capacitores, inductores y otros elementos, según la complejidad, denominada circuito equivalente (Figura 3.18).

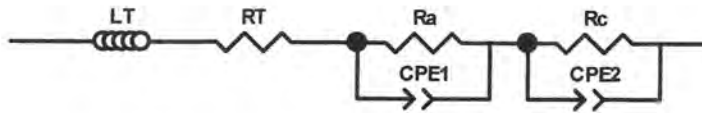


Figura 3.18.- Circuito equivalente utilizado para conocer la resistencia total y la capacitancia de doble capa del electrolizador

La respuesta del circuito equivalente es mostrada en la gráfica de un plano complejo (diagrama de Nyquist/Argand, Figura 3.19) y a partir de éste, se obtienen los valores de los elementos del circuito.

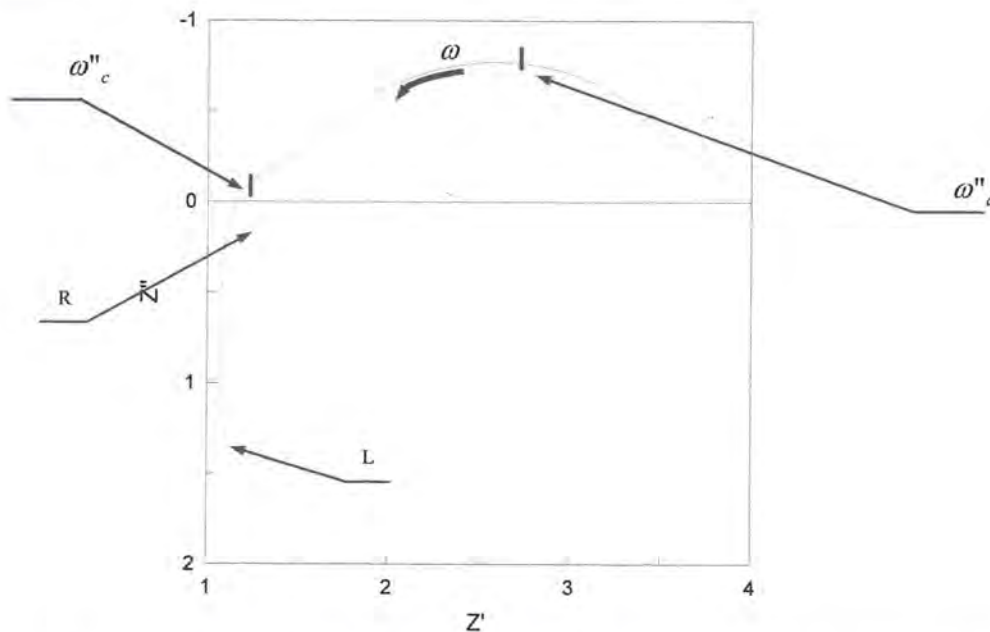


Figura 3.19.- Espectro de impedancia en el plano complejo del electrolizador (diagrama de Nyquist/Argand).



Donde el inductor (L) representa el efecto de inductancia que presentan los cables y los electrodos. El resistor R_T en serie, representa la resistencia iónica del electrolito, y la resistencia óhmica de los cables. Los resistores R_a y R_c en paralelo representan la resistencia a la transferencia de carga (resistencia en el ánodo y cátodo respectivamente). Los elementos CPE1 y CPE2 representan la capacitancia de doble capa presente en las interfases electrodo/electrolito (par redox) y ω es la frecuencia angular en la cual la parte imaginaria de Z'' está en su punto máximo. Ver resultados en la sección 4.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos del desarrollo experimental por medio de curvas potenciodinámicas que describen el comportamiento del electrolizador dónde se está llevando a cabo la reacción de óxido – reducción del agua.

La técnica potenciodinámica, también conocida como Voltamperometría lineal, consiste en aplicar al electrodo de trabajo una tensión que varíe linealmente con el tiempo (barrido de tensión) y medir la corriente I que atraviesa el electrodo en función de la tensión. Debido a que el número de electrones intercambiados es proporcional al área del electrodo, área activa, se utiliza la densidad de corriente o número de electrones intercambiados por unidad de tiempo y unidad de área geométrica de los electrodos en lugar de la intensidad de corriente eléctrica.

Al aplicar una pequeña diferencia de potencial a los dos electrodos del electrolizador ESP, al principio pasa una corriente de una cierta intensidad, que disminuye rápidamente, es decir, en poco tiempo es nula. Si por el contrario se aumenta la diferencia de potencial aplicado, se incrementa la intensidad hasta que el voltaje alcanza un valor determinado. Al llegar a un punto en que hay un brusco aumento en la intensidad, comienzan a desprenderse el Oxígeno e hidrógeno por separado, en sus respectivos electrodos (ánodo y cátodo); cuando esto último sucede, se dice que hay un potencial de descomposición. A este potencial de descomposición de un electrolito se conoce como el menor voltaje con que se obtiene una electrolisis continua.

La diferencia entre el potencial de descomposición y el potencial inicial de los electrodos se denomina sobrevoltaje o sobretensión. El sobrevoltaje del ánodo o del cátodo es función de las siguientes variables:

1. De la naturaleza y de las propiedades físicas de los catalizadores empleados en los electrodos. (Por ejemplo, si es un metal, el sobrevoltaje es, generalmente, pequeño, si es un gas, oxígeno o hidrógeno, el sobrevoltaje es relativamente alto)
2. De la estructura física de la mezcla catalizadora depositada.
3. De la densidad de corriente empleada. Para densidades de corriente hasta de 0.01 amperes por centímetro cuadrado, al aumentar muy rápidamente la densidad de corriente, por arriba de este valor, el sobrevoltaje sigue aumentando, pero con menos velocidad.
4. De la variación de concentración, o del gradiente de concentración, en las proximidades de los electrodos.

En este capítulo se muestra analíticamente la caracterización cualitativa y cuantitativa del sistema Oxido reducción agua/gas oxígeno y del sistema protón/gas hidrógeno, por medio de las curvas de densidad de corriente (i) versus potencial aplicado (E), del electrolizador ESP diseñado en el laboratorio (con cada componente y ensambles hechos en base al desarrollo experimental). En el



análisis de las curvas potenciodinámicas se determina la velocidad a la que ocurre la descomposición de la molécula del agua en gases, así como la cantidad producida de estos.

4.1 CURVAS POTENCIODINÁMICAS DEL ELECTROLIZADOR CON DIFERENTES CANTIDADES DE MALLAS CON Y SIN UNA PLACA METÁLICA EN AMBOS LADOS DE LA CELDA.

En la Figura 4.1 se muestran las curvas potenciodinámicas con diferentes cantidades de mallas, utilizando el ensamble membrana electrodo prototipo (sección 3.1), éstas fueron desde 10 mallas que puede contener el electrolizador debido al diseño, hasta una sola malla, con una fuerza de torque en todo el electrolizador de 25lbr. El equipo de prueba fue configurado para hacer un barrido desde una diferencia de potencial de 0 volts hasta 2.5 volts, con una velocidad de 10mV/s (figura 3.13 y 3.16).

Variación de Mallas

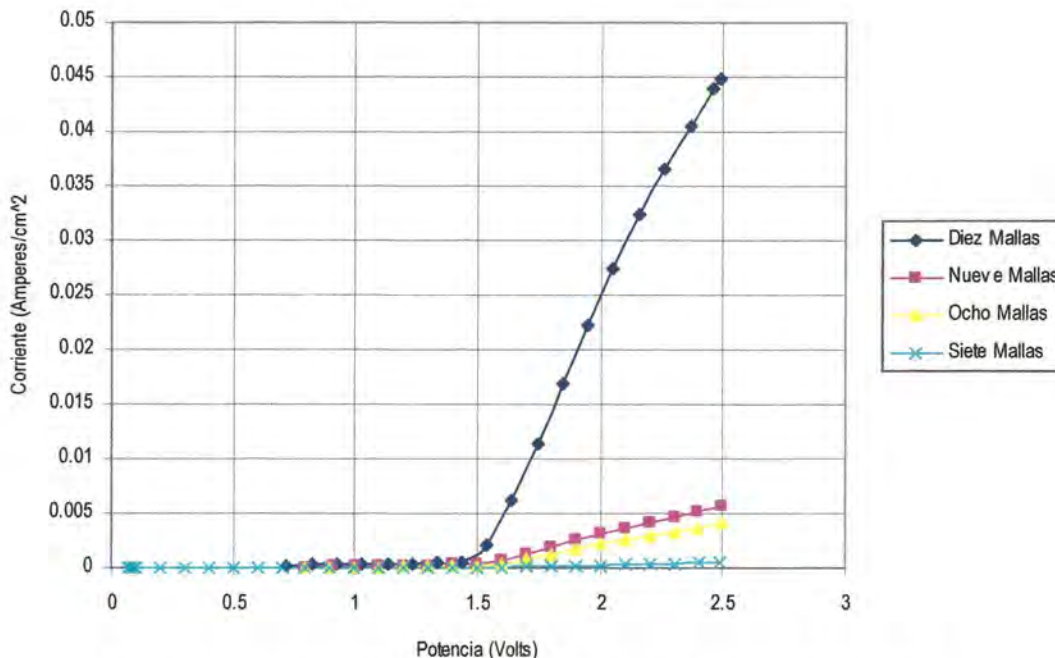


Figura 4.1.-Curvas potenciodinámica de un Electrolizador con diferente cantidad de mallas.

A cierto potencial, en los tanques se verá la producción de estos gases por el burbujeo en el agua desionizada contenida en ellos. Es evidente en la Figura 4.1 que empleando diez mallas la producción de hidrógeno y oxígeno se efectúa más rápidamente, es decir, a partir de 1.4605 volts, al igual que las otras curvas, empiezan a tener un incremento lineal aparente, empezando en un valor cercano a los 1.5 volts. En la Figura 4.1 solo se presentan resultados para 7 ó más mallas y el desempeño en general para este caso es más alto para un mayor número de mallas.

Para los resultados experimentales utilizando de 6 mallas hasta una sola malla, la densidad de corriente medida es casi cero no y no se incluyen en este trabajo, ya que además el desprendimiento estable del oxígeno e hidrógeno no se llevara a cabo.



En la tabla 4.1, se dan a conocer los valores en que las curvas alcanzan la máxima corriente con el potencial de 2.5 volts, que es el potencial máximo de trabajo. Este potencial se configuró así, debido a que al pasar el límite de éste, las mallas presentan una pequeña oxidación, en la cual las curvas tendrán más de una reacción presentada a la oxidación y reducción del agua, debido al óxido en las mallas.

Resultados relevantes				
	Regresión lineal aparente		Valor Máximo obtenido	
	Potencia volts	corriente A/cm ²	Potencia volts	corriente A/cm ²
10 Mallas	1.4605	0.00060265	2.5	0.04476
9 Mallas	1.5161	0.00031477	2.5	0.0057719
8 Mallas	1.5027	0.00019614	2.5	0.0041347
7 Mallas	1.6096	0.00010123	2.5	0.0005
6 Mallas	1.4232	5.38E-05	2.5	0.00026732

Tabla 4.1.- Resultados obtenidos en la experimentación en la variación de mallas

Para explorar la posibilidad de aumentar la densidad de corriente y ver si existe una mejora en el contacto entre las mallas y los electrodos (ánodo y cátodo), se adicionó una placa metálica en ambos lados de la celda. Es decir, se insertó la placa en el espacio de dimensiones δ , así como también se realizó el mismo procedimiento en la variación de número de mallas para construir curvas de polarización (Figura 4.2).

Variación de Mallas con Placa

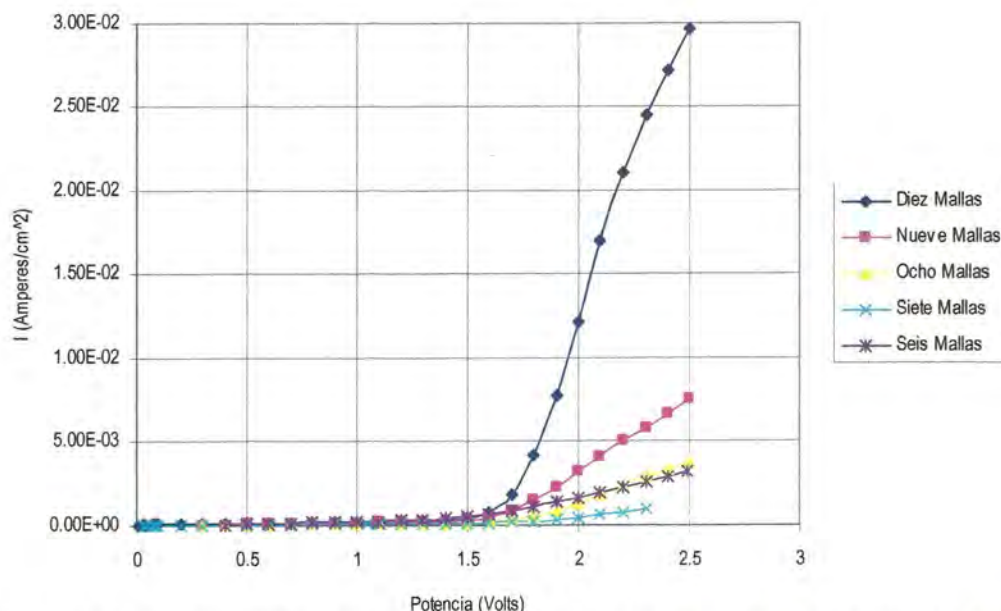


Figura 4.2.-Curvas potenciodinámicas de la Variación de la cantidad de mallas insertando una placa en el diseño del electrolizador.



Al igual que en la variación de mallas, sin placa, el mejor desempeño de la celda en estas pruebas con placa es el de diez mallas.

Resultados relevantes				
	Regresión lineal aparente		Valor Máximo obtenido	
	Potencia volts	corriente A/cm ²	Potencia volts	corriente A/cm ²
10 Mallas	1.5703	0.00057576	2.5	0.029
9 Mallas	1.5248	0.00031477	2.5	0.0074802
8 Mallas	1.5327	0.00015717	2.5	0.0037664
7 Mallas	1.5615	0.00014143	2.33	0.00098918
6 Mallas	1.5439	5.32E-04	2.5	0.00326

Tabla 4.2.- Resultados obtenidos en la experimentación en la variación de mallas con placa

Todas las curvas se incrementan de forma aparentemente lineal a partir del valor cercano a 1.5 volts, al igual que las pruebas anteriores. Con referencia a éste último valor de voltaje, se observa una recta a partir de esta potencia. Para comprobar si realmente se trataba de una relación lineal, se realizó una regresión lineal para cada curva desde 1.5 volts hasta un valor próximo de 2.5 volts (curvas potenciodinámicas en la variación de 10, 9, 8, 7 y 6 mallas sin y con placa), obteniéndose un coeficiente de correlación positivo, es decir, se confirmó que todos los puntos se encontrarán sobre una línea de pendiente positiva. Cabe mencionar que en algunas curvas potenciodinámicas, éstas tienen un intervalo lineal, que se torna logarítmico al final del potencial máximo aplicado (i.e. en una porción pequeña de la curva). Estas características son presentadas cuando no hay un buen contacto en nuestras mallas con el electrodo para la transferencia de la carga eléctrica, o por lo contrario, entre estas, se encuentra un impedimento físico (ó barrera física) al paso de los gases una vez generados éstos. Hay muchos factores que afectan la caída de potencial, desde un aislante térmico y sello no adecuados, inclusive si las mallas aplicadas se encuentran en un estado de oxidación, en especial del lado del ánodo donde se separa el oxígeno y donde los distribuidores de corriente están expuestos a condiciones altamente oxidantes.

En las Figuras 4.3 a la 4.6, se observa la comparación de las curvas potenciodinámicas del electrolizador con el mismo número de mallas (7 a 10 mallas), con y sin placa en cada lado de la celda.

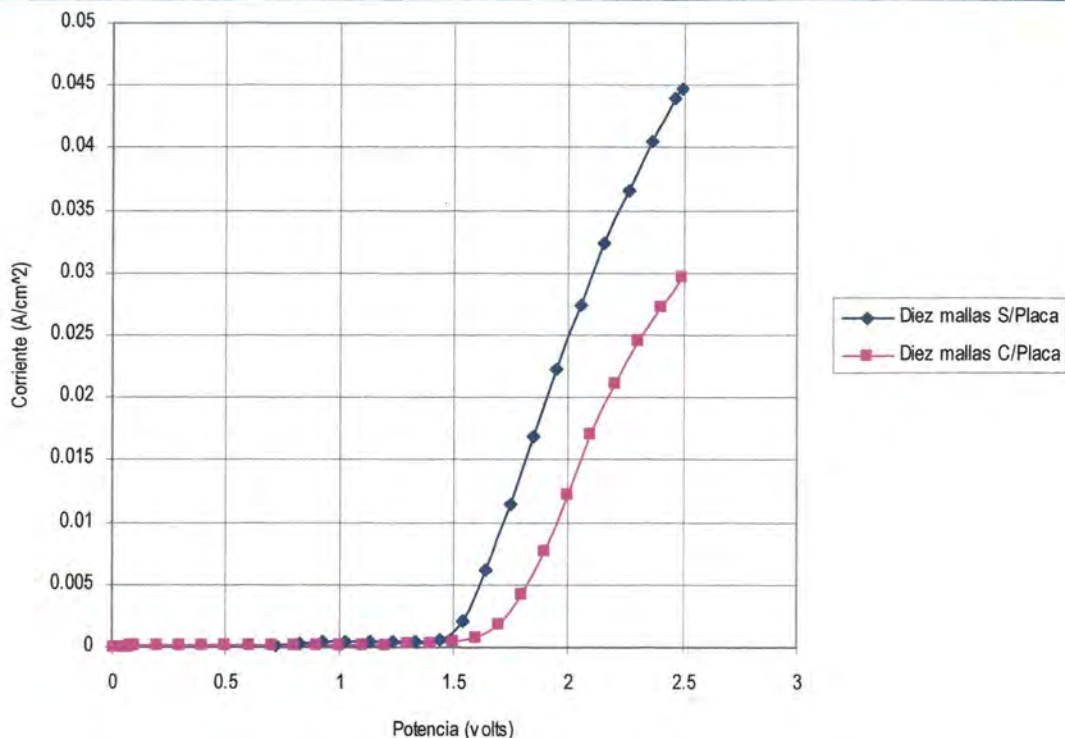


Figura 4.3.- Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con diez mallas sin placa y con placa

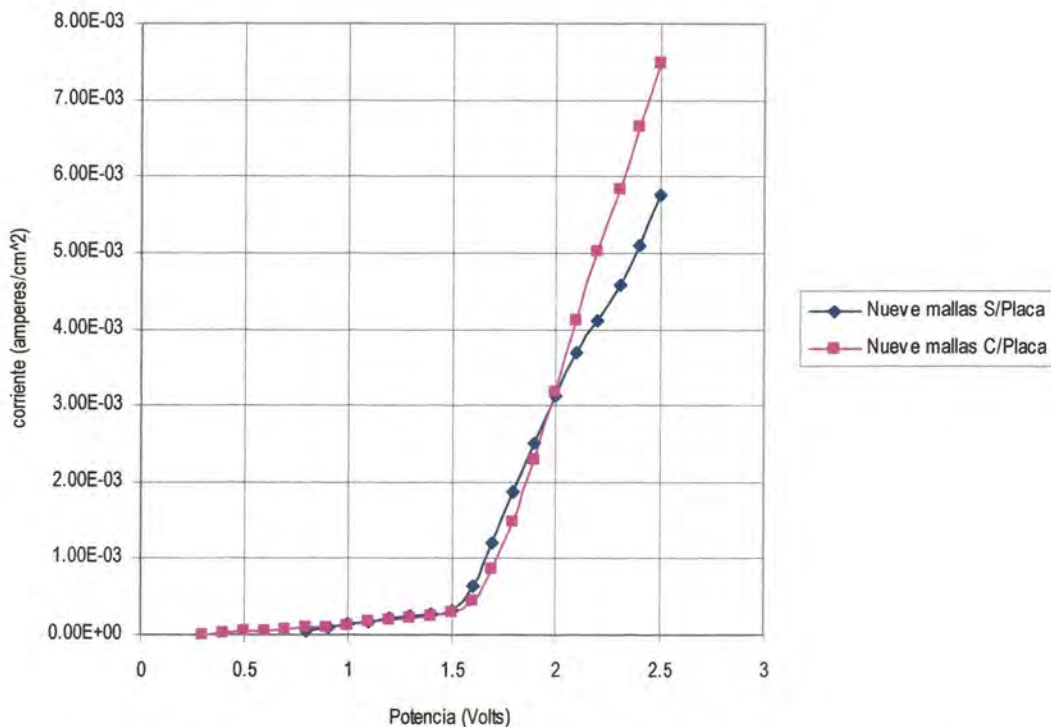


Figura 4.4.- Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con nueve mallas sin placa y con placa

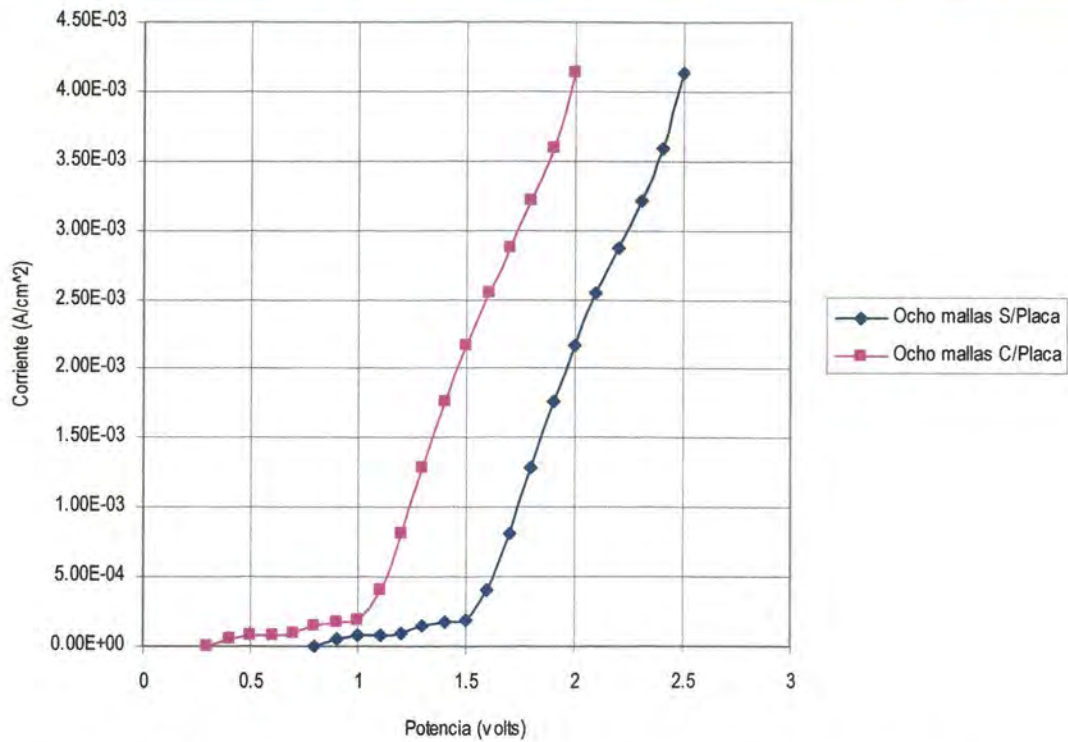


Figura 4.5.- Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con ocho mallas sin placa y con placa

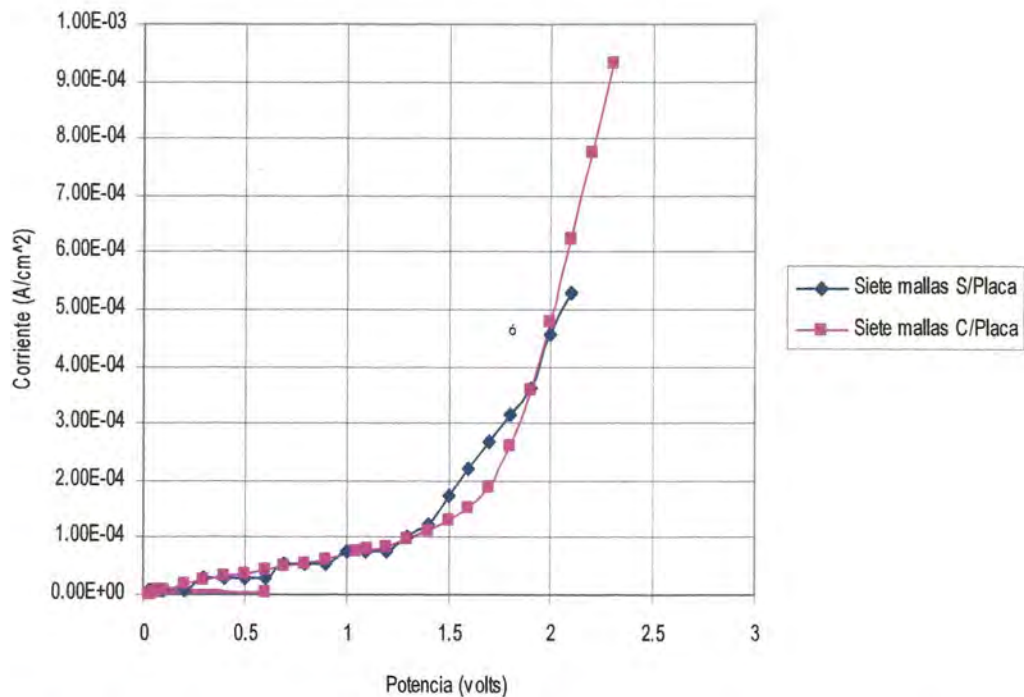


Figura 4.6.- Curvas potenciodinámicas del electrolizador ESP con siete mallas sin placa y con placa



Se calculó la pendiente de cada curva potenciodinámica, de acuerdo a los valores en dónde representa una regresión lineal. En la tabla 4.3 el dato numérico de éstos.

Pendiente (Variación de mallas - ensamble prototipo)		
	Sin Placa	Con Placa
Diez mallas	0.047097306	0.037381161
Nueve mallas	0.005601397	0.008317953
Ocho mallas	0.003977409	0.004483161
Siete mallas	0.000603812	0.001376473
Seis mallas	0.000209165	0.002925725

Tabla 4.3.- Pendientes calculadas en la recta de las pruebas potenciodinámicas

Tomando como referencias las Figuras comparativas 4.3 – 4.6 y la tabla 4.3, se observa que para el caso en donde se tienen diez mallas sin placa, sucede que al presentar una mayor presión de contacto entre las mallas y el electrodo la pendiente resulta menor que la de diez mallas con placa, caso contrario a la de nueve, ocho y siete mallas con placa, que tienen un incremento en la pendiente (i.e. inverso a la resistencia) presentada al tener un mayor contacto entre las mallas y el electrodo. En todas estas variaciones (con placa y sin placa) la producción de hidrógeno y oxígeno fue evidente, con la única diferencia de que la producción se efectúa a velocidades distintas. El incrementar el número de mallas en cada compartimiento (anódico y catódico) aumenta el contacto eléctrico entre los distribuidores de corriente (mallas) y los electrodos. Esto es debido a que el espaciado disponible para tales distribuidores es el mismo independiente del número empleado de mallas. Estas últimas son forzadas a ocupar un mismo espacio y por lo tanto ejercen una mayor presión entre el electrodo y las placas de soporte. En el caso de una mayor compresión (10 mallas) el transporte de masa aparentemente comienza a evidenciarse.

Por otra parte cuando el número de mallas es máximo (con y sin placa), el paso de los productos desde la superficie de los electrodos hacia el exterior del electrolizador se ve dificultado, dando lugar a limitaciones en el transporte de masa. Lo anterior es evidenciado por el comportamiento ligeramente logarítmico a valores de potencial máximos, i.e. tendiendo la densidad de corriente a un valor también limitante.

4.2 CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE DIFERENTES ENSAMBLES EN LA VARIACIÓN DE NAFIÓN/CARBÓN

El potencial es característico del sistema Redox y no depende de las concentraciones de los reactivos utilizados, sino más bien depende de la solución y de la condición experimental. Obteniendo la mejor respuesta del ensamble prototipo a la cantidad de diez mallas sin placa, se necesitó de estudiar el comportamiento del electrolizador ESP, variando sólo la cantidad de solución de Nafión líquido en relación al carbón en el depósito electroquímico (Figura 4.7). Esto fue con el fin de obtener una mejor respuesta de la curva aún mayor de las pruebas anteriores (Tabla 4.4).



Variación de Nafión / carbón

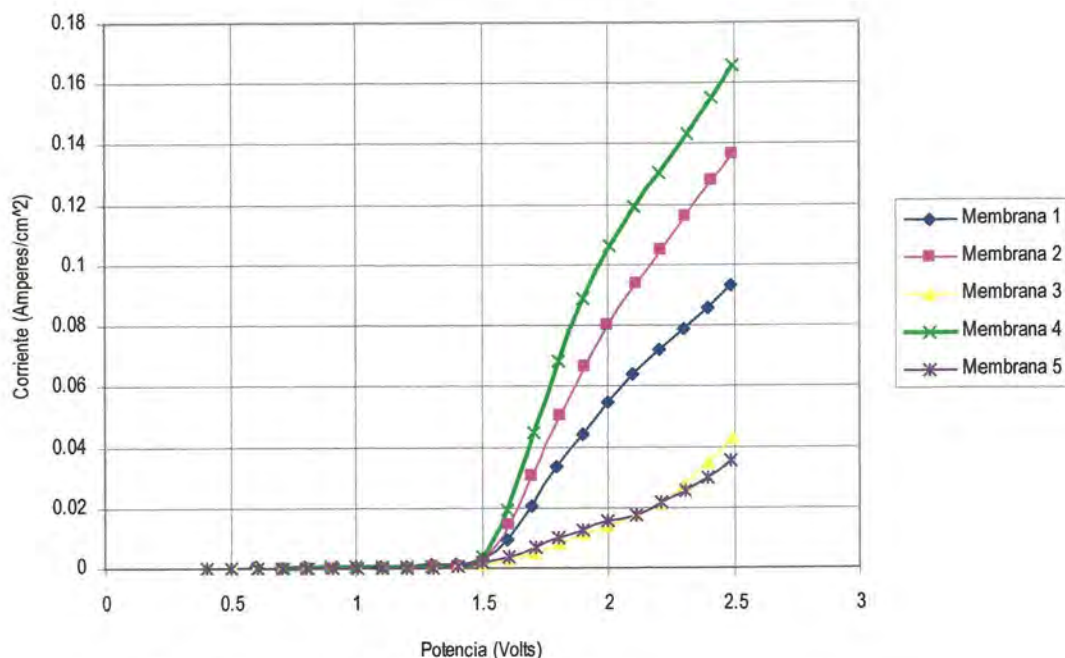


Figura 4.7.- Curvas potenciodinámicas variando la relación nafión/carbón

Comparación de los Resultados Óptimos				
	Regresión lineal aparente		Valor máximo obtenido	
	Potencia	Corriente	Potencia	Corriente
	volts	A/cm²	volts	A/cm²
MEA-1	1.5425	0.0038707	2.5	0.092026
MEA-2	1.4779	0.0012051	2.5	0.14263
MEA-3	1.3561	0.00026994	2.5	0.04252
MEA-4	1.4843	0.0020728	2.5	0.16636
MEA-5	1.3235	0.00028922	2.5	0.03528

Tabla 4.4.- Resultados obtenidos de los cinco ensambles fabricados en el laboratorio

La MEA-5 y MEA-3, presentan menor corriente, es decir, tienen una resistencia mayor a las otras MEAS. La resistencia a la transferencia de carga como se debe a la cantidad de los reactivos utilizados, desde una fuga de agua hasta las placas de soporte. En los cinco ensambles membrana-electrodo elaborados, se tuvo la misma propiedad de diseño, sólo la cantidad de reactivo fue modificado.



En el ensamble prototipo se obtuvo una densidad de corriente de 0.029 A/cm^2 , que es cinco veces menos a la MEA-4 a un potencial de 2.5 volts, es decir, el ensamble prototipo presenta mayor resistencia para la transferencia de carga que la MEA-4. Se logró obtener una mejor respuesta en el comportamiento de la curva al variar la relación de nafi3n /carb3n.

Se obtienen las pendientes en la parte recta de las potenciodinámicas (Tabla 4.5), para comparar numéricamente y no sólo visual la pendiente de la recta, que es el inverso de la resistencia. La MEA-4 resulta ser (0.1669) cuatro veces más grande a la pendiente de la MEA prototipo (0.047), es decir a la relación de nafi3n/carb3n de 0.8 en ambos lados de los electrodos (Figura 4.8).

Pendiente (Relaci3n Nafi3n/carb3n)	
Diez mallas sin Placa	
MEA-1	0.095731966
MEA-2	0.147353652
MEA-3	0.038450855
MEA-4	0.166986391
MEA-5	0.032530691

Tabla 4.5- Pendientes calculadas en la recta de las pruebas potenciodinámicas de los cinco ensambles fabricados en el laboratorio.

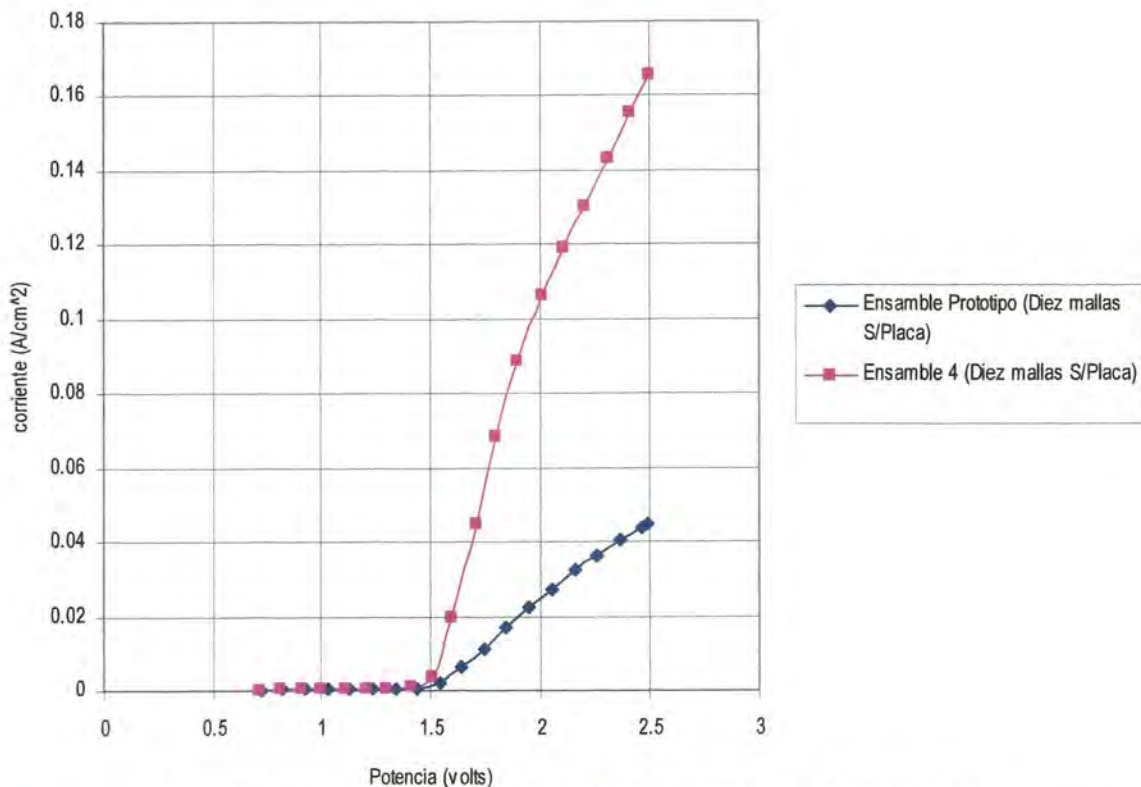


Figura 4.8.- Curvas potenciodinámicas de la MEA-4 comparándola con la MEA prototipo.



Al cambiar la relación de nafión/carbón en ambos electrodos, es decir, siendo igual y distinta la relación entre éstos, se analizaron las curvas potenciodinámicas. Los resultados obtenidos en la relación de 0.4 en ambos electrodos, es de una mínima densidad de corriente en comparación con las de 1.0 y 0.8. En cantidades desiguales en los electrodos en la relación nafión/carbón, en la Figura 4.8, se visualiza que a 0.8 en el cátodo y 1.0 en el ánodo queda en segundo lugar en nuestro mejor resultado, caso contrario, si disminuimos ésta relación de nafión/carbón en el lado del cátodo desciende la pendiente. Al tener una cantidad excesiva de nafión, se obstruyen los poros de los electrocatalizadores que impide la conducción de protones y el paso de los gases. De la figura 4.8, al cambiar la cantidad de Nafión en los electrodos, facilitó la conducción de los iones, por tal motivo la corriente en la MEA-4 fue relevante en comparación del ensamble prototipo (primer ensamble elaborado, para nuestras pruebas, Sección 3.1).

4.3 IMPEDANCIAS

Para poder reducir costos y aumentar la eficiencia de los electrolizadores es necesario el avance de la tecnología en las MEAS, que es el elemento principal del funcionamiento de la celda electrolítica. Por tanto es necesario identificar y medir las pérdidas de la eficiencia, las cuales una vez identificadas pueden ayudar a mejorar diseños y por lo tanto mejorar desempeños. Tal evaluación en trabajos reportados con anterioridad, ha mostrado que el desarrollo de las MEAS está limitado principalmente por la oxidación cinética del oxígeno y por la conducción de protones, ambos en la membrana y en las capas catalizadoras. Usando las impedancias electroquímicas para medir la resistencia del electrolito (resistencia a la migración de protones dentro de las capas electrocatalizadoras del electrolizador, así como en la membrana) y otros procesos como las reacciones electrónicas. Se tomó la MEA-4 para analizar las pérdidas óhmicas que esta contiene, dado que a los análisis anteriores ha sido la mejor membrana obtenida en el laboratorio a la cantidad de diez mallas.

El intervalo de frecuencias evaluado es de 0.1Hz hasta 100kHz, con una amplitud de C.A. (corriente alterna) de 10mV. Estas mediciones se realizaron a valores de potencial de celda de 1.6, 1.65, 1.7, 1.75 y 1.8 volts.

El uso de la impedancia electroquímica registra la respuesta de la señal de C.A., sobre un determinado rango de frecuencia.

En la Figura 4.9 se muestran los espectros de impedancia para todos los potenciales de celda. En ellos se aprecian dos semicírculos no-perfectos (uno a mayor frecuencia que el otro) y asociados a las dos reacciones en el electrolizador, i.e. ánodo y cátodo con una constante de tiempo. El mayor semicírculo se asocia a la reacción anódica (la más lenta) mientras que el semicírculo a frecuencias altas a la reacción catódica.

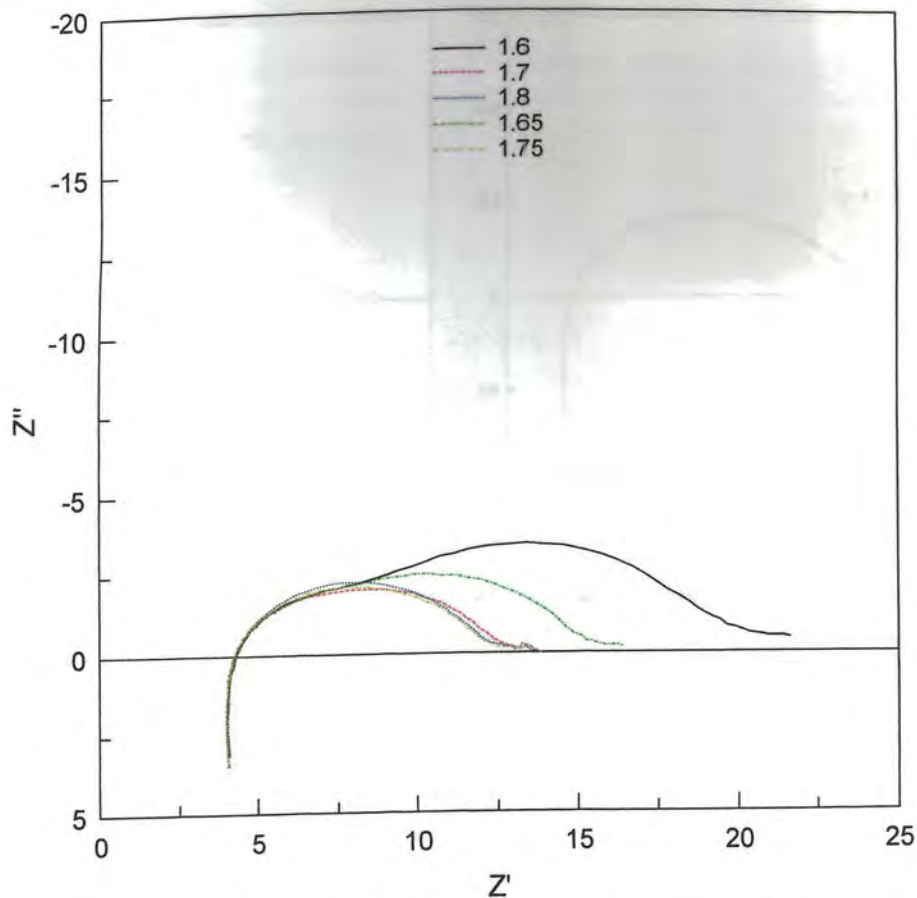


Figura 4.9.- Espectros de la impedancia a 1.6, 1.65, 1.7, 1.75 y 1.8 volts del electrolizador en el plano de Nyquist/Argand

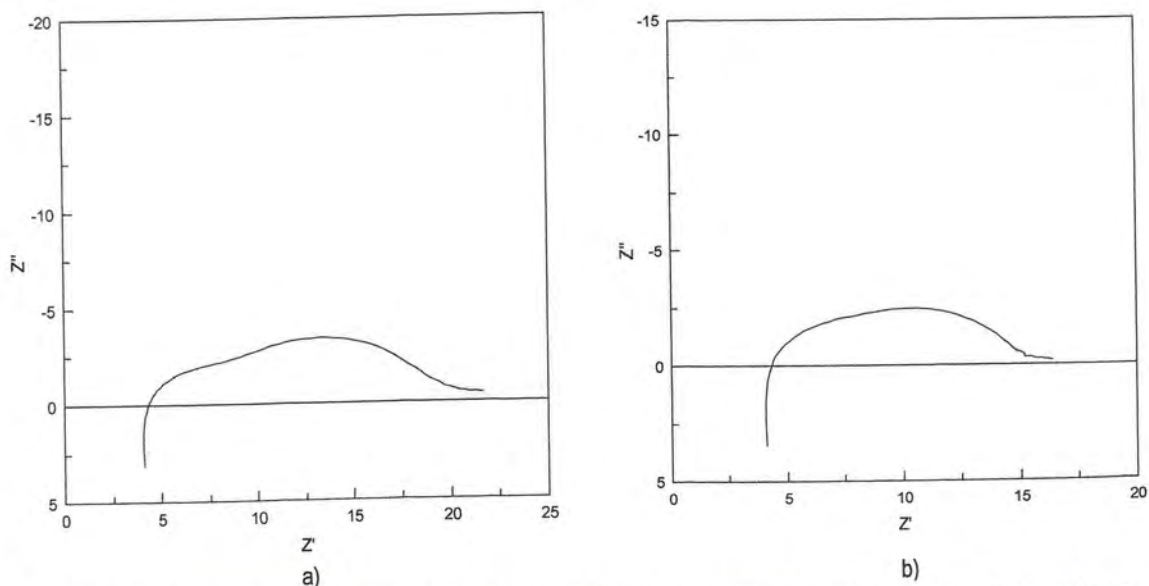


Figura 4.10.- Espectros de la impedancia del electrolizador en el plano de Nyquist/Argand. a).- a 1.6 volts b).- 1.65 volts.

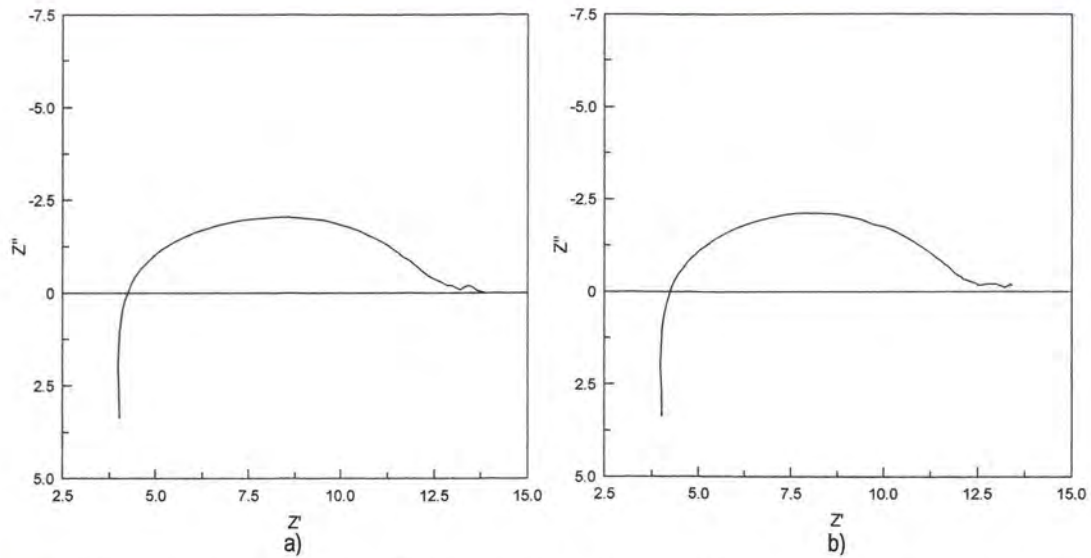


Figura 4.11.- Espectros de la impedancia del electrolizador en el plano de Nyquist/Argand. a).- a 1.7 volts b).- 1.75 volts.

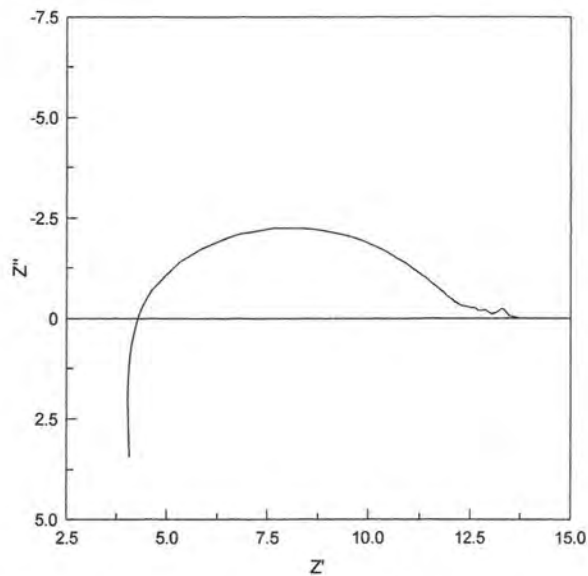


Figura 4.12.- Espectros de la impedancia del electrolizador en el plano de Nyquist/Argand a 1.8 volts.



Analizando cada gráfica del espectro de impedancia en cada potencial del electrolizador, en potenciales más pequeños, se ve claramente los dos semicírculos, conforme incrementa el potencial las dos reacciones tienden a ser iguales, es decir, un solo círculo es presentado, como es el caso a un potencial de 1.8 volts (Figura 4.12).

En la tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos de los elementos que conforman el circuito equivalente (Sección 3.2.5), Inductancia del circuito (LT), y la Resistencia total (RT); Resistencia, frecuencia máxima (ω_a), y Capacitancia (Ca) en el lado del ánodo; Resistencia (Rc) y frecuencia máxima (ω_c), y capacitancia (Cc) en lado del cátodo, de acuerdo a las gráficas del plano complejo (Figuras 4.9-4.12).

Potencial del electrolizador		Valores obtenidos de los Elementos del circuito Equivalente						
volts	LT	RT Ω/cm^2	Ra Ω/cm^2	Rc Ω/cm^2	ω_a Hz	ω_c Hz	Ca F cm-2	Cc F cm-2
1.6	5.31E-06	3.869	13.59	3.468	136.79	3177.1	0.000659955	4.76215E-05
1.65	5.79E-06	3.813	10.82	1.332	530.84	3327.6	0.000185206	8.01185E-05
1.7	5.78E-06	3.66	0.46094	9.284	1452.9	3374.5	0.994177275	4.88938E-05
1.75	5.75E-06	3.715	0.76991	8.641	2452.2	4410.2	0.175780513	3.74131E-05
1.8	5.84E-06	3.794	1.004	8.52	2885.9	2885.9	0.060849719	3.39723E-05

Tabla 4.6- Valores obtenidos mediante el espectro de impedancia en un plano complejo.

La resistencia total del circuito (resistencia total que presenta el electrolizador), es decir, la suma de la resistencia en los dos electrodos, pérdidas ohmicas y no ohmicas (resistencia en la membrana), es igual en los cinco potenciales estudiados (1.6, 1.65, 1.7, 1.75 y 1.8 volts). Esto hace suponer, que esta resistencia total no depende mucho del voltaje aplicado, por lo menos no en el intervalo utilizado para las pruebas realizadas. Al aplicar 1.6 V, el electrolizador se encuentra muy cerca del circuito abierto, donde la corriente neta es cercana a cero. Lt son valores debidos a la inductancia de los cables utilizados de la cuales es mínimo e igual en todo potencial aplicado.



CONCLUSIONES

La investigación desarrollada, en este trabajo de tesis, estuvo enfocada a diseñar y evaluar un electrolizador tipo ESP. La evaluación de este sistema fue utilizando diferentes condiciones de trabajo, como la variación del número de mallas (distribuidores de corriente) que puede contener el diseño del electrolizador, así como utilizar diferentes proporciones de material electrocatalítico en cada electrodo (ánodo y cátodo). De las pruebas experimentales se concluye:

- ◆ Un sello no adecuado en el diseño del electrolizador puede ocasionar pérdidas en el funcionamiento del electrolizador.
- ◆ Al incrementar el número de mallas en cada compartimiento (anódico y catódico) aumenta el contacto eléctrico entre los distribuidores de corriente (mallas) y los electrodos. Esto es debido a que el espaciado disponible para tales distribuidores es el mismo independiente del número empleado de mallas. Estas últimas son forzadas a ocupar un mismo espacio y por lo tanto ejercen una mayor presión entre el electrodo y las placas de soporte.
- ◆ Cuando el número de mallas es máximo (con y sin placa), el paso de los productos desde la superficie de los electrodos hacia el exterior del electrolizador se ve dificultado, dando lugar a limitaciones en el transporte de masa. Esto anterior es evidenciado por el comportamiento ligeramente logarítmico a valores de potencial máximos, i.e. tendiendo la densidad de corriente a un valor también limitante.
- ◆ Al tener una cantidad excesiva de nafión, se obstruyen los poros de los electrocatalizadores que impide la conducción de protones y el paso de los gases, caso contrario si es muy pequeña la cantidad, la conducción de protones será muy lenta.
- ◆ La resistencia total del electrolizador no depende mucho del voltaje aplicado, sino más bien, por las pérdidas de activación, técnica de depósito, materiales electrocatalíticos utilizados.

Se logró cumplir con los objetivos de la tesis y demostrar como la cantidad de la sustancia depositada en la MEA es muy importante en el desempeño de la celda, así como la aplicación de un buen sello. Otro factor importante, es la técnica que se utiliza para el depósito de los materiales electrocatalíticos. La técnica Hot Spray es una buena opción, sin embargo, no es continua en la homogeneidad del material electrocatalítico depositado en la membrana, puesto que no se puede tener un punto exacto sin que se mueva el aerógrafo, es decir, una distancia fija, debido a que es efectuada por uno mismo. Ésta técnica puede ser mejorada si es efectuada por un robot, en donde sólo se deslice con precisión en los puntos que se quiere, y así se podría depositar la película electrocatalítica homogéneamente, sin tener más material de un lado que de otro.



REFERENCIAS

- ◆ <http://www.ergenics.com/>
- ◆ <http://eyt.cubasolar.cu/Energia/Energia01/HTML/articulo13.htm>
- ◆ <http://cabierta.uchile.cl/revista/16/articulos/paper5/>
- ◆ <http://cipres.cec.uchile.cl/~agaggero/obten.htm>
- ◆ <http://cabierta.uchile.cl/revista/16/articulos/paper5/>
- ◆ <http://www.nrel.gov/hydrogen/>
- ◆ http://www.nrel.gov/hydrogen/proj_production_delivery.html#renew
- ◆ <http://home.worldonline.es/ferorbis/pages/hidrog.htm>
- ◆ www.sciencedirect.com
- ◆ W. Kreuter and H. Hofmann. "Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 23, # 8, 1998
- ◆ A. Vante. Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, Volumen 1ª y 1b. Buenos Aires, 2003.
- ◆ Brady Química Básica, Principios y Estructura. Editorial Limusa Wiley; segunda edición. Capítulo 18 p.p. 628-665.
- ◆ Vanhanen J.P., Lund P. D. and Hagstrom M. T., Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21, 1996
- ◆ Larry Elliot. Homebrew fuel cell and Hydrogen electrolyzer. Home Power #85. October / November 2001.
- ◆ Barona Salazar, Brenda. Tesis de licenciatura, Universidad autónoma del Estado de Morelos, México 2004.
- ◆ Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, primera parte, volumen 1a, Editorial: Ciudad Educativa, Nicolás Alonso-Vante
- ◆ M. Yamaguchi, T. Shonoharak, Okisawa. "Development of elemental technologies for large current density and high efficiency in solid polymer electrolyte water electrolysis", We-Net, 1995.
- ◆ Stanley E. Manahan, Environment chemistry. Sixth edition., editorial Lewis Publishers, p.p. 93 – 107.