

Estudio de la oxidación de compuestos orgánicos en fuel cells

Realizado por: Ana Cristina Fernández Blanco

La presente memoria ha sido realizada para la evaluación del trabajo académicamente dirigido "Estudio de la oxidación de compuestos orgánicos en pilas de combustible (fuel cells)" dentro del programa de la Licenciatura en Química y ha sido tutorizado por el profesor Álvaro Colina Santamaría.

Visto Bueno del Tutor

Fdo.: Álvaro Colina

0- Índice:

	Página
1. Introducción	5
1. 1. Reacciones principales	6
2. Tipos de fuel cell	9
2. 1. Fuel Cell Alcalina (Alkaline Fuel Cell, AFC)	9
2. 2. Fuel Cell Intercambiadora de Protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)	10
2. 3. Fuel Cell de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)	11
2. 4. Fuel Cell de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)	12
2. 5. Fuel Cell de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)	13
2. 6. Fuel Cell de Metanol Directo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)	13
3. Tabla resumen de las fuel cells	17
4. Procesado del combustible	18
4. 1. Obtención de hidrógeno a partir de alcoholes	18
4. 2. Obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos	19
4. 2. 1. Reformado catalítico en fase gaseosa:	19
4. 2. 2. Oxidación parcial	19
4. 2. 3. Reformado autotérmico	20
4. 2. 4. Cracking de propano	20
4. 2. 5. Gasificación de carbón	20
4. 3. Otras fuentes de hidrógeno	20
4. 4. Purificación del hidrógeno	21
4. 5. Almacenaje de hidrógeno	21
5. Aplicaciones	23
5. 1. Cogeneración	23
5. 2. Propulsión de vehículos	23
5. 3. Aplicaciones portátiles	24
6. Rendimiento de una fuel cell	25
7. Parte experimental	26
7. 1. Equipos	26
7. 2. Técnicas experimentales	26
7. 3. Desarrollo de un nuevo composite para la catálisis de metanol	27
7. 3. 1. Polimerización	28

7. 3. 2. Caracterización en medio ácido (HClO_4)	30
7. 3. 3. Inserción de partículas de platino	32
7. 3. 4. Catálisis de metanol en medio ácido	35
7. 4. Caracterización de la superficie del electrodo	35
8. Conclusiones	38
9. Bibliografía	39

1. Introducción:

Una fuel cell o pila de combustible, es un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería, pero se diferencia de ésta en que está diseñada para permitir el abastecimiento continuo de los reactivos consumidos; es decir, produce electricidad de una fuente externa de combustible y de oxígeno en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía que posee una batería. Otra diferencia entre una batería y una fuel cell es que los electrodos de la primera reaccionan y cambian según si se encuentra cargada o descargada, y por el contrario, en una fuel cell los electrodos son catalíticos y relativamente estables.

Los reactivos típicos utilizados en una fuel cell son hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo, aunque podemos tener otros reactivos en función del tipo de fuel cell que tengamos, como por ejemplo metanol, ácido fosfórico, carbonatos fundidos... Por otra parte las baterías convencionales consumen reactivos sólidos y, una vez que se han agotado, deben ser eliminadas o recargadas con electricidad. En cambio, en la mayoría de las fuel cell se produce como subproducto agua y en menor medida CO y CO₂.

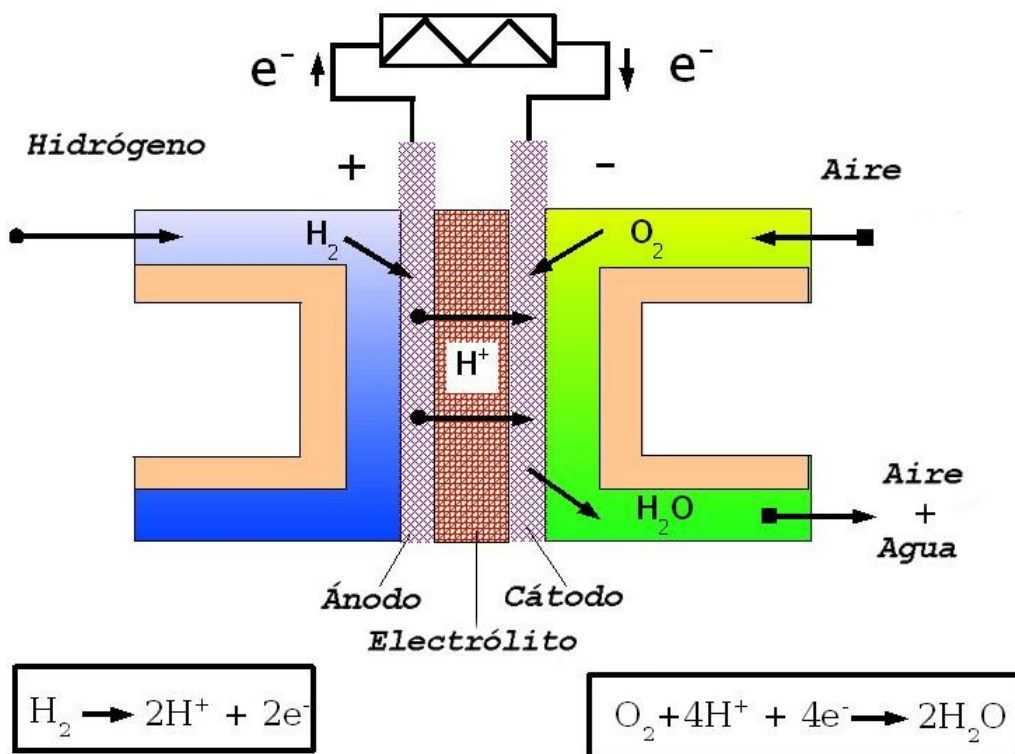


Figura 1. Esquema de una fuel cell

La tensión en circuito abierto es de aproximadamente 1,2 voltios; para crear suficiente tensión, las celdas se agrupan combinándolas en serie y en paralelo. El número de celdas usadas es generalmente superior a 45 y varía según el diseño.

El principio de funcionamiento de la fuel cell fue descubierto por el científico Christian Friedrich Schönbein en Suiza en 1838. De acuerdo con este trabajo, la primera fue desarrollada en 1843 por Sir William Grove, científico galés, que utilizaba materiales similares a los usados hoy en día para la fuel cell de ácido fosfórico. No fue hasta 1959 cuando el ingeniero británico Francis Thomas Bacon desarrolló con éxito una célula estacionaria de combustible de 5 kilovatios.

En 1959, un equipo encabezado por Harry Ihrig construyó un tractor basado en una fuel cell de 15 kilovatios. Este sistema utilizó hidróxido de potasio como electrolito e hidrógeno y oxígeno comprimidos como reactivos.

Más adelante, en 1959, Bacon y sus colaboradores fabricaron una unidad de 5 kW capaz de accionar una máquina de soldadura, que fueron utilizadas en el programa espacial de Estados Unidos para proveer a los astronautas de electricidad y de agua potable a partir del hidrógeno y oxígeno disponibles en los tanques de la nave espacial.

Paralelamente se desarrolló la primera fuel cell de membrana de intercambio de protones (PEMFC) para las misiones espaciales Gemini de la NASA. Sin embargo, las misiones del Programa Apolo utilizaban fuel cell basadas en el diseño de Bacon, es decir, en la fuel cell alcalina.

Los materiales utilizados eran extremadamente caros y las fuel cell requerían hidrógeno y oxígeno muy puros. Las primeras solían requerir temperaturas muy elevadas que eran un problema en muchos usos. Sin embargo, se siguió investigando en las fuel cell debido a las grandes cantidades de combustible disponibles (hidrógeno y oxígeno).

A pesar de su éxito en programas espaciales, estos sistemas se limitaron a aplicaciones especiales, donde el coste no es un problema. No fue hasta el final de los años 80 y principios de los 90 que las celdas de combustible se convirtieron en una opción real para un uso más amplio, ya que se encontraron innovaciones.

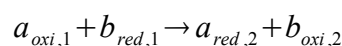
Uno de los principales factores que ha influido en el desarrollo de las fuel cells son la consecuencias medioambientales derivadas de la utilización de los combustibles fósiles como fuentes de energía tanto para la producción de electricidad como para la propulsión de los vehículos. La combustión de estos combustibles produce emisiones (NO_x , SO_2 , CO_2 ...) perjudiciales para la salud y el medio ambiente. Los óxidos de nitrógeno (NO_x) junto con otros hidrocarburos pueden aumentar los niveles de ozono en las capas bajas de la atmósfera (tóxico para los animales y las personas); el azufre que contienen las fuentes naturales de combustible crea dióxido de azufre que se puede oxidar y provoca la lluvia ácida, destruyendo monumentos y bosques; y, el dióxido de carbono no es peligroso para la salud pero contribuye en el efecto invernadero.

Para reducir estas emisiones y, por tanto, la utilización de los combustibles fósiles, se introducen las energías renovables provenientes del viento, sol y agua para generar hidrógeno que combinado con las fuel cells son una opción de futuro para la obtención de energía.

La principal ventaja de las fuel cells respecto de los motores de combustión es su gran eficiencia y sus bajas emisiones. Para ello se tiene que utilizar, en un principio, hidrógeno puro, y solo se forma como subproducto agua. El problema se encuentra en que las fuentes de hidrógeno puro no existen sobre la tierra, de modo que el hidrógeno debe de generarse por reacción química a partir de combustibles fósiles o biomasa.

1. 1. Reacciones principales:

Una celda electroquímica consiste en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, en los que tiene lugar la siguiente reacción general:



El voltaje de una celda, ΔE , se representa por la diferencia entre las dos semirreacciones, y el potencial de cada una de ellas viene dado por la ecuación de Nerst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \frac{[red]}{[ox]}$$

de modo, que el voltaje total de la celda será:

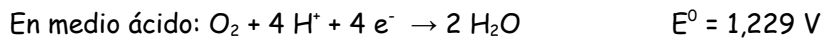
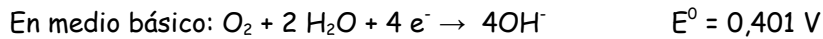
$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \frac{[ox_1^a][red_2^b]}{[ox_2^b][red_1^a]}$$

Una fuel cell es una celda galvánica, es decir, en ella la energía química de una reacción se convierte en energía eléctrica, de modo que la energía libre de Gibbs tendrá un valor menor de cero:

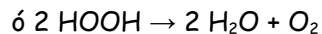
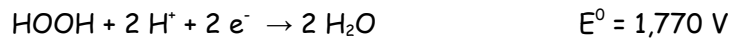
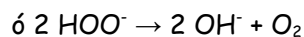
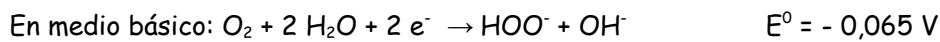
$$\Delta G = -nF \Delta E$$

En una fuel cell la reacción que tiene lugar en el ánodo es la oxidación directa del hidrógeno o la del metanol, y en el cátodo la reacción que normalmente tiene lugar es la reducción del oxígeno cuya fuente suele ser el aire.

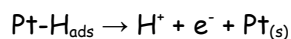
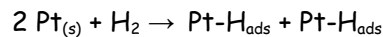
La reacción de reducción del oxígeno puede tener lugar por diferentes vías. Algunos ejemplos son los siguientes:



Otra forma de reducir el oxígeno es llevándolo primero hasta el peróxido:



La oxidación del hidrógeno está basada en la acción catalítica del platino. La cinética de esta reacción es muy rápida, y en una fuel cell está controlada por la transferencia de masa. En primer lugar se produce la adsorción del gas en la superficie del catalizador, a continuación, se disocia la molécula y por último tiene lugar la reacción electroquímica por la que se forman los dos protones. El mecanismo es el siguiente:

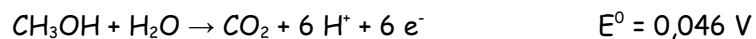


La reacción global es la siguiente: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ $E^0 = 0 V$

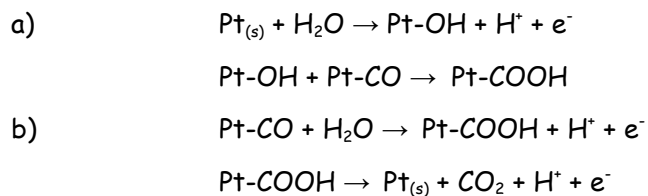
Aunque hemos dicho que este proceso electroquímico es muy rápido con una constante de velocidad de aproximadamente $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, si no se utiliza hidrógeno puro pueden aparecer algunos problemas. Utilizar hidrógeno puro es muy caro y difícil, las alternativas son utilizar gas natural, propano o alcoholes. Estas sustancias dejan contaminantes en las fuel cells, como son el CO que envenena el catalizador bloqueando los lugares activos del mismo.

En el ánodo de una fuel cell, además de tener lugar la oxidación de hidrógeno, puede ocurrir la oxidación del metanol. Hay pocos materiales para electrodos que sean capaces de adsorber el metanol y oxidarlo en medio ácido a potenciales bajos. Los materiales basados en platino tienen alta estabilidad y actividad catalítica.

La reacción de oxidación del metanol es el siguiente:



Como se explicará más adelante, la reacción de oxidación del metanol no es una reacción sencilla, sino que consta de diferentes etapas, en una de las cuales se puede generar CO. El CO que queda adsorbido al electrodo, que finalmente puede oxidarse hasta CO₂ de acuerdo con los dos siguientes mecanismos:



2. Tipos de fuel cell:

Para clasificar las fuel cell hay distintos criterios, aunque normalmente se hace por el electrolito empleado en la celda. La excepción a esta clasificación es la DMFC (Direct Metanol Fuel Cell), en la que el metanol es el elemento que se oxida directamente.

Una segunda clasificación es por la temperatura de trabajo de cada fuel cell. De acuerdo con esta segunda clasificación tenemos las fuel cell que operan a baja temperatura como: Fuel Cell Alcalina (AFC), Fuel Cell con Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC, también se puede llamar Fuel Cell con electrolito polimérico, PEFC, o Fuel Cell con electrolito sólido polimérico, SPEFC), Fuel cell de metanol directo (DMFC) y, Fuel Cell de ácido fosfórico (PAFC). Las fuel cell de alta temperatura operan en el intervalo de 500-1000°C y se clasifican en dos tipos: Fuel Cell de carbonatos fundidos (MCFC) y Fuel Cell de óxido sólido (SOFC).

2. 1. Fuel Cell Alcalina (Alkaline Fuel Cell, AFC):

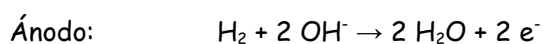
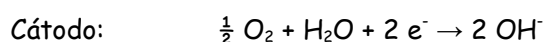
Esta fuel cell proporciona la mayor eficiencia eléctrica pero solo trabaja adecuadamente con gases en estado muy puro. Como electrolito se utiliza KOH de concentración 30-45%. La cinética de reducción del oxígeno es mucho más rápida en medio básico que en medio ácido, lo que supone una mayor eficiencia del sistema y una gran ventaja.



Figura 2: Taxi de Londres (Zevco) que utiliza AFC como fuente de propulsión.

AFC fue la primera fuel cell utilizada en el espacio en la misión Apolo. Aunque la primera era la fuel cell Bacon, de los años 50, que suministraba 5 kW de potencia, tenía el ánodo de níquel, el cátodo de óxido de níquel y una disolución acuosa al 30% de hidróxido de potasio. La temperatura a la que operaba era 200°C y la presión necesaria de 5 Mpa.

En esta fuel cell las reacciones que tienen lugar son:



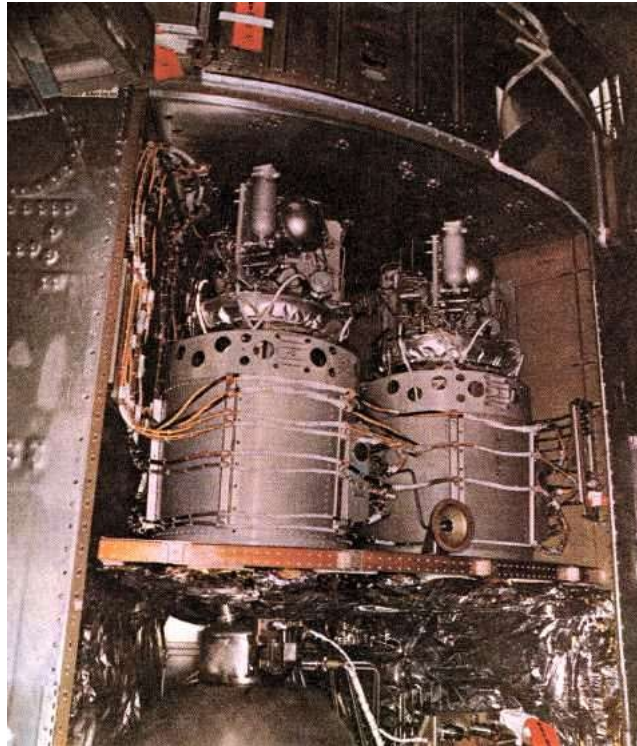


Figura 3: Sistema de fuel cells del transbordador Apolo.

Los electrodos que se comenzaron a utilizar fueron de níquel activados algunas veces con platino para proporcionar actividad catalítica. Actualmente los electrodos utilizados son los de difusión de gas de Pt/C tanto para el ánodo como para el cátodo. Los electrodos de Pt/Co también han sido propuestos y se ha demostrado su actividad superior frente al electrodo de Pt para la reducción del oxígeno.

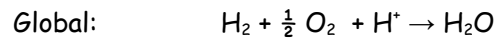
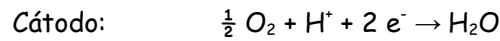
En las AFC utilizadas para el viajes espaciales el electrolito empleado era KOH pero en una matriz estabilizada generalmente por materiales de tipo gel.

2. 2. Fuel Cell Intercambiadora de Protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC):

Estas fuel cell tiene una membrana polimérica permeable selectivamente a los protones, se trata de una fuel cell que trabaja a baja temperatura, entre 85-105°C y su primera aplicación también fue en el espacio para obtener agua potable, pero como membrana se comenzó utilizando poliestiren sulfonato (PSS), que no era muy estable, lo que hizo que la NASA se decantase por las AFC.

Se aumentaron los campos de aplicación de estas fuel cell cuando se comenzaron a utilizar las membranas de Nafion® (DuPont). Estas membranas poseen una alta acidez, alta conductividad iónica y son mucho más estables que las membranas de poliestiren sulfonato (PSS). Están basadas en una estructura de politetrafluoroetileno con grupos sulfónicos que es inerte frente a los procesos de reducción y oxidación.

Las reacciones que tienen lugar son equivalentes a las que se producían en las AFC, pero ahora son en medio ácido:



Los electrodos utilizados en las PEMFC deben de ser porosos para la difusión de los gases hacia zonas activas donde se encuentra el catalizador que consiste en un metal noble en contacto con el conductor iónico y electrónico. Aunque hay una gran variedad de metales no nobles catalizadores para utilizar como cátodo, la catálisis basada en la dispersión de partículas de platino sobre carbón consiguen un mejor rendimiento.



Figura 4: Series Necar.



Figura 5: Ford P2000.

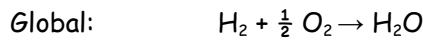
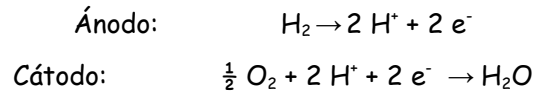
La membrana de esta fuel cell debe de estar hidratada con una humedad constante, como el subproducto de la reacción es agua, entonces se debe de evaporar en la misma medida en la que se está produciendo. Si el agua se evapora demasiado rápido, la membrana se seca, mientras que si el agua se evapora demasiado lento, los electrodos se inundarán, evitando que los reactivos puedan alcanzar el catalizador y se parará la reacción. Uno de los objetivos más importantes en la investigación sobre fuel cells es la adecuada gestión del agua, y por tanto, encontrar membranas adecuadas.

2. 3. Fuel Cell de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC):

Esta fuel cell utiliza ácido fosfórico como electrolito y es el sistema más avanzado debido a su desarrollo comercial. Su principal utilización es en plantas eléctricas, proporcionando entre 0,2 y 20 MW.

Se han desarrollado sistemas comerciales muy pronto porque presentan numerosas ventajas. La concentración en la que se encuentra el ácido fosfórico es superior al 85% y se estabiliza con una matriz basada en SiC. La alta concentración del ácido aumenta la conductividad del electrolito y reduce la corrosión de la base de carbono de los electrodos.

Las reacciones que tienen lugar son:



Los electrodos utilizados en esta fuel cell están basados en la actividad catalítica de platino dispersado sobre una base de carbono. La reacción de oxidación del hidrógeno en el ánodo ocurre realmente catalizada sobre Pt/C.

El mayor competidor para mejorar la catálisis es el carburo de wolframio porque no se contamina con CO y tiene una mayor vida. Pero el platino sigue teniendo las mejores propiedades catalíticas mientras que el carburo de wolframio es muy difícil de producir y la manera en la que se hace influye en los resultados.

2. 4. Fuel Cell de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC):

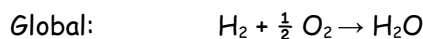
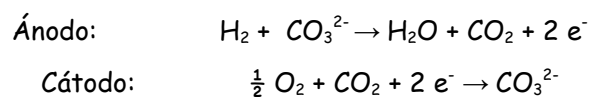
El desarrollo de esta fuel cell comenzó a mediados del siglo XX. Todos los carbonatos que se utilizan como combustible para estas celdas, producen dióxido de carbono.

Necesita temperaturas de operación altas de 600-700°C y este exceso de calor se utiliza en las plantas de ciclo combinado. Además, estas altas temperaturas de trabajo aumentan la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno, lo que elimina la necesidad de utilizar metales preciosos como catalizadores.

Los carbonatos fundidos, generalmente $\text{LiCO}_3/\text{KCO}_3$ o $\text{LiCO}_3/\text{NaCO}_3$, son estabilizados en una matriz de LiAlO_2 .

La eficiencia de esta fuel cell es aproximadamente del 50 y 70 % cuando se combinan con otra fuente de generación de energía.

Las reacciones que tienen lugar en esta fuel cell son las siguientes:



Los electrodos utilizados como cátodo son normalmente de óxido de níquel (II), y se fabrican por oxidación anódica del níquel in situ. El cátodo de NiO es activado por la reducción del oxígeno a altas temperaturas, de modo que los electrodos basados en platino no son necesarios.

Materiales alternativos para utilizar como cátodos son óxidos de litio dopados como LiFeO_2 , Li_2MnO_3 , y LiCoO_2 , que también se combinan con NiO para formar electrodos de doble capa.

Como ánodos se utilizan electrodos de Ni/Al o Ni/Cr, también se pueden utilizar materiales cerámicos que serían más adecuados de acuerdo con la temperatura de trabajo, pero estos son unos materiales muy caros y para estas aplicaciones deberían de proporcionar un bajo coste al proceso.

Los materiales utilizados son muy importantes debido a las altas temperaturas que deben de soportar, por lo que se utiliza Ni, Co, aleaciones de Fe y Cr/Al.

2. 5. Fuel Cell de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC):

La fuel cell de óxido sólido emplean como electrolito un material óxido sólido, por tanto, son más estables que las fuel cell de carbonatos fundidos al evitar fugas del material. Esta fuel cell es un sistema de dos fases gas-sólido. Por otra parte, es difícil encontrar materiales con las propiedades adecuadas para soportar las altas temperaturas de trabajo y las condiciones químicas a las que deben de ser sometidos.

Se han desarrollado diferentes tipos de configuraciones para esta fuel cell. Se han diseñado placas planas apiladas pero los diseños tubulares tienen un pequeño problema de sellado.

La mejor utilización de la fuel cell debido a la alta temperatura de los residuos generados, y al calor que escapa, es la combinación de la celda con la cogeneración de energía que proporciona una eficiencia del 70% en un sistema de ciclo combinado.

2. 6. Fuel Cell de Metanol Directo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC):

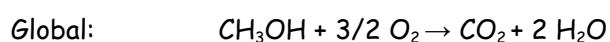
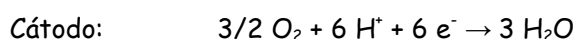
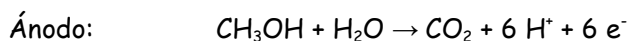
En la fuel cell de metanol se produce la conversión de la energía química contenida en el metanol líquido en energía eléctrica. Debido a sus ventajas, como la densidad de energía superior del metanol, el fácil almacenamiento del combustible líquido y el sistema estructural simple, esta fuel cell se perfila como una de las fuentes de energía con mayor número de aplicaciones sistemas móviles y portátiles. En contraposición, antes de producirse su mayor comercialización se deben resolver cuestiones como el transporte de masa de las especies presentes en la fuel cell, que afecta al rendimiento y a la estabilidad de la fuel cell.

La fuel cell de metanol directo es una célula basada en la tecnología de la fuel cell intercambiadora de protones. Opera a una temperatura semejante a la PEMFC aunque también puede trabajar a temperaturas significativamente más altas, dependiendo del electrolito y del tipo de combustible utilizado.

En esta fuel cell, el metanol es utilizado directamente como combustible sin ningún paso intermedio por el que se transforme el alcohol en hidrógeno, además, se obtiene del gas natural o de la biomasa. Debe añadirse que, el metanol es uno de los pocos alcoholes que pueden utilizarse directamente en una fuel cell debido a que se oxida electroquímicamente en el ánodo.

La DMFC puede ser utilizada con metanol en estado gaseoso o líquido, aunque generalmente se utiliza en estado líquido y por tanto, se utiliza metanol diluido en agua en concentración 1-2M.

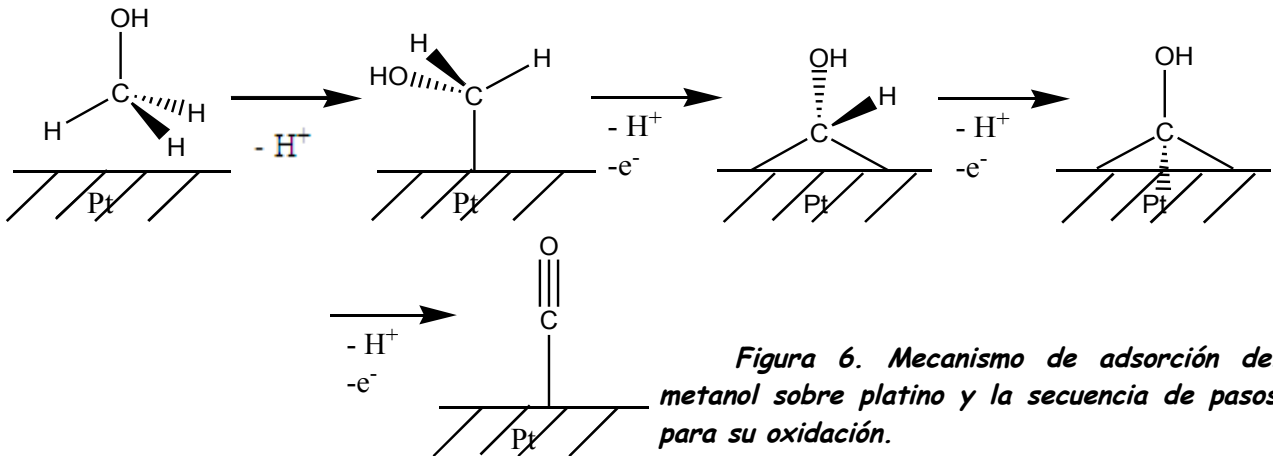
El metanol se oxida directamente en el ánodo (aunque esta reacción tiene lugar en distintos pasos ver **figura 6**), y los protones que se producen en el ánodo van hacia el cátodo atravesando normalmente la membrana. Las reacciones que tienen lugar en este tipo de fuel cell son las siguientes:



La actividad catalítica para la oxidación del metanol es muy importante, aunque los compuestos basados en platino son los que muestran una mayor actividad. Aún así, si comparamos la oxidación del hidrógeno con la del metanol, la catálisis para éste último no es del todo efectiva. Especies como el renio, rutenio, osmio, rodio, molibdeno, plomo, bismuto y estaño se ha encontrado que tienen efectos

positivos sobre la catálisis de la oxidación del metanol. También influye sobre la actividad catalítica el electrodo sobre el que se deposita el metal.

La oxidación catalítica del metanol sobre platino está basada en la adsorción de la molécula y la consiguiente desprotonación producida en varios pasos:



A pesar de los numerosos estudios realizado sobre el proceso de oxidación de este compuesto, existen diferentes esquemas sobre las posibilidades pueden tener lugar sobre la superficie del catalizador. A continuación, vemos algunos ejemplos:

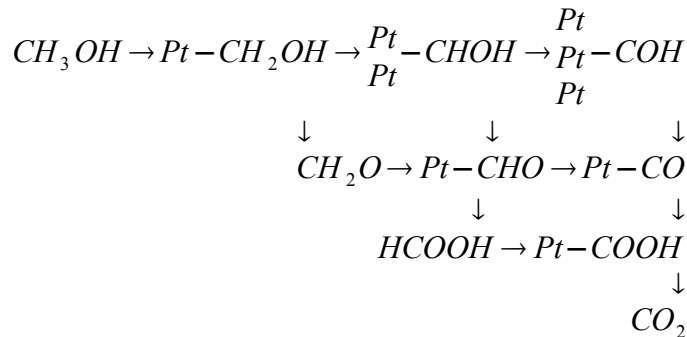


Figura 7. Todas los posibles caminos de reacción e intermedios, para la oxidación del metanol a CO₂.¹

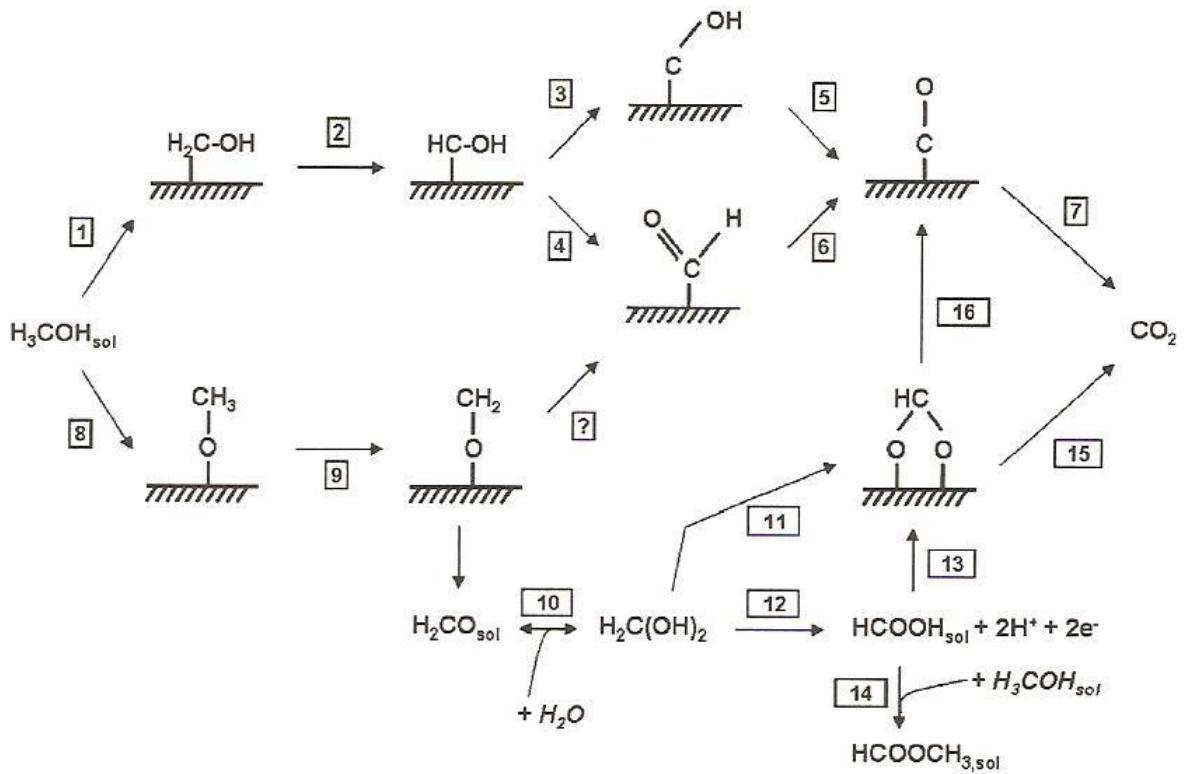


Figura 8. Esquema de los posibles caminos de reacción de la oxidación del metanol en la superficie del catalizador.²

En la fuel cell de metanol es muy importante la catálisis y en ella influye la superficie del catalizador. Si se utiliza como catalizador platino, dependiendo de las características de las nanopartículas se obtienen unos resultados u otros, es decir, a nivel de los nm, la actividad es función de las superficies cristalográficas; éstas vienen indicadas por un vector de red de las direcciones cristalográficas. En la oxidación del metanol, la superficie de Pt (111) es la menos reactiva, mientras que la de Pt (110) se considera la más activa. Por el contrario, la superficie que menos se envenena es la de Pt (111) y la que más rápido lo hace es la de Pt (110). Es decir, se encuentra que la oxidación de metanol muestra un aumento en la actividad en el siguiente orden: Pt (111) < Pt (110) < Pt (100). Se obtiene una marcada diferencia en actividad de las nanopartículas de platino si su tamaño disminuye hasta el rango de entre 2 y 9 nm. La disminución en la velocidad de oxidación del metanol se observa para partículas con un tamaño menor de 4 nm, que sugieren que la descomposición del metanol necesita un conjunto de terrazas.³

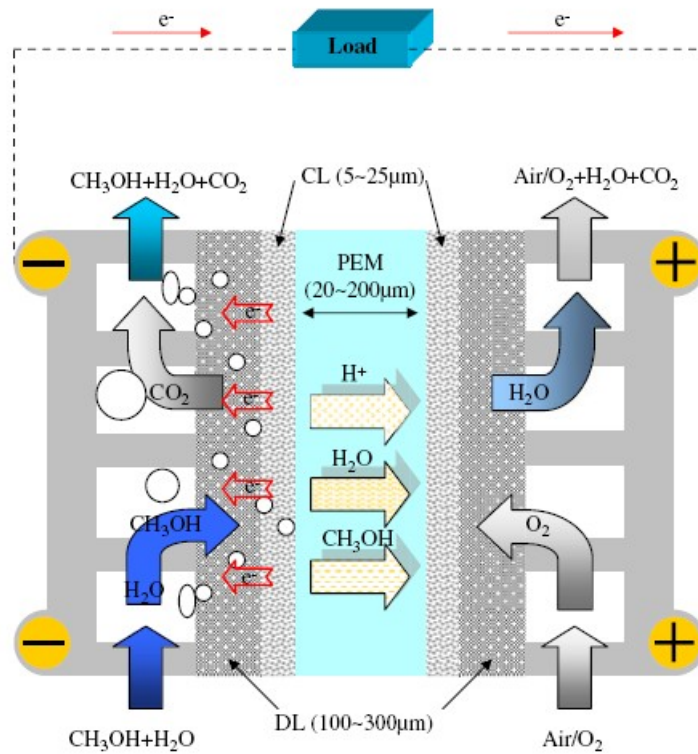


Figura 9. Esquema de la fuel cell de metanol directo.

La **figura 9** ilustra los reactivos que necesita la fuel cell de metanol y los subproductos que se obtienen. Además, se observa un esquema de las distintas partes de la fuel cell: la membrana se encuentra entre medias de los electrodos, ánodo y cátodo. La membrana tiene una estructura en capas y su función es conducir los protones desde al ánodo hacia el cátodo. Se trata del mismo tipo de membranas que se utilizan en las fuel cells intercambiadoras de protones, desarrollada por DuPont y comercializada bajo el nombre de Nafión®.

El principal problema de la DMFC es el modo en el que debe de cruzar el metanol del ánodo al cátodo. Las membranas utilizadas con este fin son equivalentes a las utilizadas por la PEMFC, en ellas se intenta optimizar la conductividad de los protones pero a la vez que se bloquee el paso del metanol del ánodo al cátodo. El paso del metanol puede ser perjudicial para el rendimiento de la célula, y aunque se ha intentado desarrollar nuevas membranas para sustituir las actuales, no se alcanzan los objetivos buscados.

Los protones se mueven a través de la membrana debido a la asociación con el agua y también por la diferencia de concentración de protones entre el ánodo y el cátodo, ya que en el ánodo se están generando y en el cátodo se están consumiendo.

Las membranas delgadas proporcionan una baja resistencia pero son muy permeables al metanol. Para otorgar una mayor impermeabilidad respecto del metanol, se pueden utilizar membranas dopadas con cesio (I), ya que este elemento tiene una pequeña energía de hidratación, lo que hace que no tenga demasiada afinidad por el agua.

3. Tabla resumen de las fuel cells:

	AFC Alcalina	PEMFC Membrana polimérica	DMFC Metanol directo	PAFC Ácido fosfórico	MCFC Carbonatos fundidos	SOFC Óxido sólido
Temperatura (°C)	60-90	80-110	80-110	160-200	600-800	800-1000
Reacción en el ánodo	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reacción en el cátodo	$\frac{1}{2}O^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$3/2O^{2-} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2}O^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O^{2-} + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O^{2-} + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Aplicaciones						
Transporte	London Taxi (Zevco)	Series NECAR, Ford P2000, Toyota,...	Altas posibilidades para vehículos	Carrito de golf híbrido		
Estacionario	Plantas residenciales	Enchufe a la corriente, unidades residenciales		ONSI PC 25 (UTX)	ERC (Santa Clara)	Siemens-westinghouse (Westervoort), proyectos con Norske Shell, SCE...
Portátiles		Fraunhofer ISE	Micro fuel cell (Manhattan Scientific) DARPA (JPL) para aplicaciones de baja potencia			
Espacio	Apolo, transbordador espacial (IFC)	Géminis, misiones a Marte				
Ventajas	Sistema de diseño fácil	Puesta en marcha rápida y sin pérdidas de electrolito	El metanol es fácil de almacenar	Alta temperatura de trabajo reduce los problemas con el CO	La eficiencia posible es alta, especialmente combinada con turbina de gas, el reformado interno es posible, tolera el CO y CO ₂ .	Eficiencia alta (cogeneración), posible el reformado interno, tolera el Co y CO ₂ .
Desventajas	No tolera el CO ₂	No tolera el CO ₂ , problema de gestión del agua en las membranas	No tolera el CO ₂ , problema de gestión del agua en las membranas, el metanol cruza	Fugas del electrolito líquido, conductividad baja del ácido fosfórico	Larga puesta en marcha, el cátodo de NiO puede deslizarse y provocar cortocircuito	Larga puesta en marcha, temperaturas de trabajo altas, lo que supone utilizar materiales especiales

4. Procesado del combustible:

El principal elemento utilizado para las fuel cells es el hidrógeno y la forma en la que se almacena es una cuestión muy importante. El hidrógeno se ha almacenado en materiales como son los nanotubos, fibras de carbono, hidruros metálicos y en una serie de compuestos químicos. Almacenar el hidrógeno como alcoholes o hidrocarburos (metano y metanol) es otra opción. Estos hidrocarburos y alcoholes son generalmente reformados en hidrógeno para la síntesis y para ello existen varios métodos como son: el reformado por catálisis en fase vapor, la oxidación parcial y el reformado autotérmico.

El reformado por catálisis en fase gaseosa se utiliza normalmente para obtener hidrógeno a partir de las fracciones menos pesadas de los hidrocarburos o alcoholes. Se trata de un proceso endotérmico, por lo que se debe de aplicar energía al sistema, pero se obtienen unos buenos rendimientos respecto de la cantidad de hidrógeno obtenido. A diferencia, la oxidación parcial es un proceso exotérmico y puede ser iniciado por la combustión. La oxidación parcial se utiliza con los hidrocarburos pesados cuando el gas natural no está disponible o cuando su abundancia en el petróleo es predominante. La gasificación del carbono es un proceso similar, en el que se produce hidrógeno, aunque la reacción vuelve a ser endotérmica.

Idealmente después del reformado, solamente deberían de estar presentes el hidrógeno y dióxido de carbono, pero también aparece monóxido de carbono, siendo éste último el responsable del envenenamiento de los catalizadores de las fuel cell que operan a una temperatura inferior a 250°C.

Para disminuir la concentración de CO presente en el combustible, se utiliza un reactor en el que se produce la oxidación selectiva del CO a CO₂.

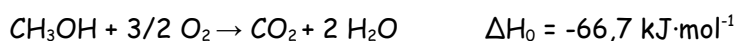
La electrolisis del agua es uno de los pocos procesos en los que se produce hidrógeno sin utilizar combustibles fósiles. Además, es uno de los métodos más limpios en los que se obtiene el hidrógeno y el oxígeno en una alta pureza.

El hidrógeno también puede ser generado por otros métodos como a partir de amoníaco, de hidrazina, de fibras de carbono e hidruros metálicos.

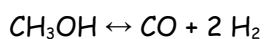
4. 1. Obtención de hidrógeno a partir de alcoholes:

Los alcoholes, y más específicamente el metanol son sistemas de almacenar hidrógeno. Como estos materiales son líquidos son fáciles de transportar, y tienen menos restricciones en materia de seguridad que almacenar hidrógeno gaseoso. La técnica para la síntesis del metanol se hace a partir del gas natural. La conversión directa del metanol en fuel cells es interesante debido a que no se necesita un conversor, lo que hace que sea un sistema simple.

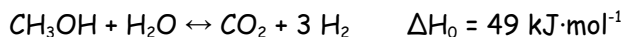
La oxidación parcial del metanol es exotérmica y ocurre sobre un soporte de óxido de zinc (II) y está catalizada por paladio con una alta selectividad hacia la producción de hidrógeno. A altas temperaturas se encuentra que la actividad catalítica disminuye. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El reformado en fase gaseosa del metanol puede seguir dos modos distintos. La primera es a partir de la descomposición del metanol en monóxido de carbono e hidrógeno:



El segundo mecanismo consiste en la reacción del agua con el metanol para dar dióxido de carbono y producir hidrógeno:



El reformado en fase gaseosa del metanol tiene lugar cuando el metanol y al agua se mezclan, a continuación se vaporizan y se calientan alrededor de 300°C. La mezcla de vapor se hace pasar sobre el catalizador, donde tiene lugar la reacción. A 300°C sucede la descomposición del metanol de acuerdo a los dos mecanismos descritos anteriormente, para producir hidrógeno.

El reformado del metanol, normalmente está catalizado por Cu/ZnO y se lleva a cabo en reactores de lecho fijo.

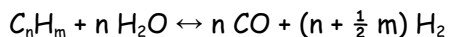
4. 2. Obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos:

El gas natural es abundante sobre el todo el mundo, por encima de los combustibles fósiles. Otras fuentes naturales son el petróleo, carbón, y gas de hulla, que también se pueden encontrar en muchos lugares. Como en el caso del metanol, el hidrógeno se libera de los hidrocarburos por procesos como: el reformado catalítico en fase gaseosa, la oxidación parcial y el reformado autotérmico.

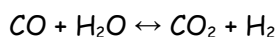
El gas natural puede usarse directamente en las fuel cell de alta temperatura sin ningún reformado externo.

4. 2. 1. Reformado catalítico en fase gaseosa:

El mecanismo general de la reacción de un hidrocarburo para obtener el gas de interés es la siguiente:



Esta reacción es endotérmica y necesita aporte energético para funcionar. Además, el monóxido de carbono puede reaccionar con el vapor de agua y producirse dióxido de carbono o la reacción de metanación, y por tanto, obtener metano, que sería usado. De modo, que las reacciones que puede dar el monóxido de carbono son las siguientes:



El reformado de muchos de los hidrocarburos solo tiene lugar utilizando el catalizador apropiado, además, se necesitan altas temperaturas a las que puede tener lugar también la reacción incluso sin catalizador.

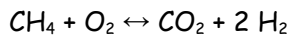
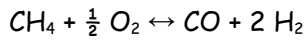
Los catalizadores que se utilizan suelen ser metales del grupo VIII, aunque el níquel es que aparentemente tiene la mayor capacidad catalítica.

4. 2. 2. Oxidación parcial:

El metano y otros hidrocarburos pueden ser convertidos en hidrógeno por una oxidación parcial, que puede ser catalizada o no. La oxidación parcial es un proceso de reformado en el que el combustible es parcialmente quemado, por ello, es una reacción exotérmica que produce calor que se utiliza en otras

partes del sistema de reformado. El oxígeno que se introduce no es estequiométrico, de modo que se produce tanto monóxido de carbono como dióxido de carbono.

Las principales reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Si se utiliza aire como oxidante, a altas temperaturas (>1400°C) se forman óxidos de nitrógeno (NO_x).

La oxidación parcial del metano tiene lugar sobre un catalizador heterogéneo y de gran selectividad.

4. 2. 3. Reformado autotérmico:

La conversión autotérmica del metano en hidrógeno ocurre realmente a 850°C, donde tiene lugar un proceso de oxidación parcial combinada con un proceso catalítico en fase vapor. Entre el 60-65% de la conversión del metano a hidrógeno puede ser con una selectividad del 80%.

4. 2. 4. Cracking de propano:

La descomposición de hidrocarburos como propano, metano y butano, es una reacción endotérmica pero proporciona muchas ventajas en el diseño del reactor, ya que no es necesario un generador de vapor. La reacción global del craqueo del propano es la siguiente:



Esta reacción tiene lugar por encima de 800°C, de modo que se necesita una fuente de calor.

4. 2. 5. Gasificación de carbón:

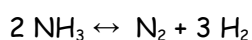
Este proceso es endotérmico y se necesitan altas temperaturas para que el proceso tenga lugar. El carbón sólido es tratado con oxígeno y vapor de agua para producir una mezcla de gas de síntesis de acuerdo con la siguiente ecuación:



La reacción puede ser compleja debido a las diferentes composiciones y formas del carbono, por ello, el proceso debe ajustarse a cada tipo de mineral. El hidrógeno producido de este modo se utiliza en plantas generadoras de electricidad de alta potencia (>20MW).

4. 3. Otras fuentes de hidrógeno:

El amoníaco es fácil de licuar y transportar, ya que tiene muchas aplicaciones, como por ejemplo, los fertilizantes. La descomposición del amoníaco tiene lugar del siguiente modo:



La principal ventaja del amoníaco sobre los hidrocarburos es que no se generan especies carbonadas, que pueden descomponer en las fuel cell alcalina o envenenar otras fuel cell que operan a

baja temperatura.

La mejor forma de obtener hidrógeno es a partir de la electrolisis del agua, ya que se produce un hidrógeno puro y el proceso está libre de emisiones si la electricidad usada para la electrolisis del agua procede de una fuente renovable, como la energía eólica o la solar.

Otro método renovable para producir hidrógeno proviene de una fuente extraña como es un tipo de alga que puede producir hidrógeno en lugar de oxígeno en su fotosíntesis.

4. 4. Purificación del hidrógeno:

El reformado de los hidrocarburos en hidrógeno, siempre produce una pequeña cantidad de CO. Este contaminante debe de ser eliminado del flujo del combustible antes de ser introducido en las fuel cell que operan a baja temperatura. El primer paso es hacer reaccionar en un reactor el CO con vapor de agua para convertirlo en CO₂, y de este modo se produce más hidrógeno. El siguiente paso es reducir los niveles de CO utilizando diferentes técnicas: la oxidación selectiva, metanación y el uso de membranas selectivas.

4. 5. Almacenaje de hidrógeno:

El hidrógeno puede ser almacenado de distintos modos como un componente puro, en fase gaseosa o líquida.

Debido a que la mezcla hidrógeno/aire es explosiva se deben de tener precauciones al almacenar el combustible. De cualquier modo, hay gases más explosivos que el hidrógeno, y en el caso de fugas el hidrógeno se dispersa muy rápidamente y es muy difícil que se produzca su ignición. A pesar de ello, las medidas de seguridad son una de las principales dificultades para la comercialización de hidrógeno en las fuel cells.

Almacenar el hidrógeno directamente en modo gaseoso no es posible. Habitualmente se recurre a la compresión del gas en el interior de un tanque, pero el hidrógeno líquido tiene una elevada densidad energética, mayor que cualquier otra forma de almacenar hidrógeno.

El tanque en el que se almacena el hidrógeno líquido debe de estar bien aislado, debido a que el punto de ebullición son -253°C, pero se producen pérdidas de alrededor del 1-2% cada día debido a la evaporación. Otro problema de esta forma de almacenar el hidrógeno es que es necesaria mucha energía.

Hay otros modos de almacenar hidrógeno, como es almacenarlo con metales. En un principio, el gas se almacena como hidrógeno atómico o como un gas absorbido en la estructura. Los hidruros metálicos son utilizados para almacenar hidrógeno, ya que una aleación metálica expuesta a hidrógeno puede formar el hidruro metálico, pero las condiciones en las que esto ocurre depende de la aleación metálica que tengamos. La liberación de hidrógeno del hidruro metálico suele ser necesario el calentamiento.

Otra forma de almacenar hidrógeno es usar nanoestructuras de grafito, en las que el hidrógeno se almacena de modo gaseoso en el interior de la estructura del cristal. La estructura del grafito se puede obtener en forma tubular (nanotubos) o en forma de fibras. Ambas estructuras tienen una alta conductividad, flexibilidad y estabilidad mecánica. El almacenado de hidrógeno se produce por absorción del gas en la estructura del cristal, bajo elevadas presiones y temperaturas.

Los nanomateriales de carbono pueden llegar a ser rentables si se encuentra un método eficiente

para la producción de hidrógeno.

También han sido utilizadas microesferas de vidrio para almacenar hidrógeno. A altas temperaturas, el hidrógeno gaseoso puede penetrar a través del cristal, de modo que las microesferas de vidrio, pueden almacenar hidrógeno bajo presión cuando la temperatura es baja. A bajas temperaturas, el gas es almacenado en la estructura hasta que las microesferas de vidrio son calentadas y liberan el hidrógeno almacenado. La capacidad de almacenado de estas estructuras es menor que las nanofibras de carbono pero pueden ser utilizadas con este fin como un método fiable.

Las zeolitas pueden almacenar hidrógeno de un modo similar a los ejemplos anteriores, el gas es forzado a pasar por los poros de la estructura a altas presiones y temperaturas. Calentando la matriz, puede ser liberado el hidrógeno atrapado. La cantidad de hidrógeno que se puede almacenar depende del catión de la zeolita, de modo que las zeolitas de potasio almacenan mayor cantidad que las de rubidio y más aún que las de sodio.

5. Aplicaciones:

Las fuel cell son muy útiles como fuentes de energía en lugares remotos, como por ejemplo naves espaciales, estaciones meteorológicas, zonas rurales, y en ciertos usos militares. Un sistema de fuel cell que funciona con hidrógeno puede ser compacto, ligero y no tiene piezas móviles importantes.

5. 1. Cogeneración:

Hay aplicaciones del uso combinado de calor con electricidad para viviendas, edificios de oficinas y fábricas. Este tipo de sistema genera energía eléctrica de manera constante y vende el exceso de energía a la red cuando no se consume, al mismo tiempo se produce aire y agua caliente debido al calor que desprende. Las fuel cell de ácido fosfórico (PAFC) son las más utilizadas para la cogeneración. También se utilizan fuel cells de carbonato fundido (MCFC) con fines idénticos, y existen prototipos de celdas de óxido sólido (SOFC).

5. 2. Propulsión de vehículos:

Para las aplicaciones en vehículos, los sistemas basados en las fuel cell necesitan diferentes formas de generación de energía. El espacio disponible en los vehículos es mucho más reducido y crítico, además se necesita una respuesta más rápida. Por ello, parece que solo se pueden aplicar los sistemas de baja temperatura.

Para la propulsión de coches, se ha comenzado a probar la fuel cell intercambiadora de protones (PEMFC). Esta fuel cell tiene tiempos de respuesta muy rápidos, pero su principal problema de implantación es el suministro de combustible. Los combustibles líquidos son fáciles de manejar, transportar, y tienen una alta densidad energética, esencial para los vehículos modernos que recorren del orden de 500 km sin repostar. El hidrógeno en su forma líquida no se obtiene fácilmente y requiere mucha energía para generarse. El metanol es un candidato ideal para usarse como combustible en los vehículos, pero el reformado da tiempos de respuesta más cortos y es necesario producir un gas muy limpio y libre de CO.

La polémica fuel cell alcalina ha demostrado ser un sistema adecuado para los vehículos híbrido. Los centros de distribución de hidrógeno no están disponibles, de modo que los vehículos que utilizan este tipo de fuel cell se ve limitado su uso a las flotas de autobuses, entre otros. Por ejemplo, la primera estación de abastecimiento de hidrógeno como combustible fue abierta en Reykjavík, Islandia en abril de 2003. Esta estación abastece a tres autobuses construidos por Daimler Chrysler y que prestan servicio en la red de transporte público de esta ciudad. La propia estación produce el hidrógeno que necesita, por lo que no necesita ser abastecida externamente, salvo de agua y electricidad. La estación no tiene cubierta, para que en caso de escape del hidrógeno éste se pueda diluir en la atmósfera.

Hay numerosos prototipos de modelos de coches y autobuses basados en la tecnología de las fuel cell. Las empresas de automoción siguen investigando y ya han llegado a fabricar algunos prototipos. Compañías como DaimlerChrysler, Ballard Power Systems, Ford, Volvo, Mazda, General Motors, Honda, BMW, Hyundai, o Nissan, entre otras.

También hay un tipo de submarinos que utilizan fuel cells para alimentar nueve propulsores y puede mantenerse sumergido durante semanas sin tener que subir a la superficie.

En abril de 2008, en Toledo (España), la compañía Boeing hizo volar el primer avión propulsado por

pila de hidrógeno. De manera parecida Airbus está desarrollando un prototipo de avión que utiliza esta tecnología.



Figura 10. Boeing propulsado por pila de hidrógeno.

Para vehículos espaciales, la fuel cell alcalina ha demostrado ser válida para este tipo de aplicaciones, a pesar de esto, la tendencia es cambiar hacia la fuel cell intercambiadora de protones, aunque los sistemas fuel cell alcalina otorgan mucha fiabilidad y por tanto, permanecerán mucho tiempo en uso.

5. 3. Aplicaciones portátiles:

Para pequeñas fuentes de potencia, como ordenadores portátiles, videocámaras, teléfonos móviles, las especificaciones para los sistemas de fuel cells, son bastante diferentes y compiten principalmente con las baterías. Los sistemas utilizados son la PEMFC, combinados con hidruros metálicos u otras formas de almacenar hidrógeno, o la fuel cell de metanol directo.

6. Rendimiento de una fuel cell:

El rendimiento de las fuel cell, a diferencia de los motores de combustión no está limitado por el ciclo de Carnot ya que no siguen un ciclo termodinámico. Por lo tanto, en comparación con los motores su rendimiento es muy alto, ya que convierten energía química en eléctrica directamente. El rendimiento, bajo condiciones estándares está limitado por el cociente entre la variación de la energía libre de Gibbs, y la variación de la entalpía de la reacción química completa:

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0}$$

Una fuel cell convierte la energía química de combustible en electricidad con un rendimiento aproximadamente del 50%. El rendimiento sin embargo depende en gran medida de la corriente que circula a través de la celda de combustible: cuanto mayor es la corriente, menor el rendimiento.

Hay que considerar también las pérdidas debidas a la producción, al transporte y al almacenaje. Los vehículos con fuel cell que funcionan con hidrógeno comprimido tienen una eficiencia del 22% si el hidrógeno se almacena como gas a alta presión, y del 17% si se almacena como hidrógeno líquido.

En uso de cogeneración, se acepta un rendimiento más bajo de la conversión de combustible a electricidad (típicamente 15-20%), ya que la mayoría de la energía no convertida en electricidad se utiliza como calor. La eficiencia es de alrededor del 80%.



Figura 11: Siemens-Westinghouse, que es una planta de energía que combina las fuel cell con una turbina de gas, convirtiéndose en una de las técnicas más limpias para generar electricidad, ya que no requiere de la combustión.

7. Parte experimental:

7. 1. Equipos:

Para realizar las medidas electroquímicas se ha utilizado el potenciostato PGSTAT 20 de la firma Eco Chemie B.V., controlado por el software GPES versión 4.7.

Las medidas espectroscópicas se han realizado utilizando una fuente de luz DH-2000 fabricada por Avantes, con posibilidad de utilización de dos lámparas, una de deuterio y otra halógena. Se utilizó una sonda de reflexión de la marca Avantes, que consta de siete fibras ópticas de 200 mm, seis de ellas son emisoras y la central es la fibra colectora. Permite trabajar en un rango de 200-800 nm para el UV-visible. Para recoger la radiación procedente de la celda se utilizó un módulo SD2000 Fiber Optic Spectrometer de Ocean Optics Europe Inc., que incluye tanto el monocromador como el detector. El monocromador que incorpora el aparato es una red de difracción de 600 l/mm, con un rango espectral de 350 a 850 nm. El detector es una batería de 2048 fotodiodos.

Las medidas Raman se realizaron usando un espectrómetro Raman modelo R-3000 de la firma Raman Systems, la fuente láser emite a 785 nm y los espectros se registran en una batería de 2048 fotodiodos. El rango espectral es 200-2700 cm^{-1} .

En todos los casos la celda electroquímica consta de un sistema de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utiliza un electrodo de carbono vitrificado, como contraelectrodo un electrodo de Pt y de referencia un electrodo de Ag/AgCl/KCl 3M.

7. 2. Técnicas experimentales:

En la realización de la parte experimental del trabajo, se han utilizado como técnicas electroquímicas la cronocoulombimetría y la voltamperometría cíclica.

Tanto la cronocoulombimetría como la voltamperometría son técnicas no estacionarias a potencial controlado en las que la respuesta va a variar con el tiempo.

La cronocoulombimetría consiste en aplicar un potencial fijo y constante a lo largo del tiempo, mientras que se mide la variación de la carga del sistema con el tiempo. Mientras que en la voltamperometría se aplica un potencial variable en función del tiempo y se mide la variación de la intensidad del sistema para cada potencial aplicado. Dependiendo de la velocidad de barrido, las experiencias son más rápidas o más lentas al aplicar durante más o menos tiempo cada potencial. Se puede decir que una voltamperometría es un conjunto de cronoamperometrías, puesto que se mide la intensidad en función del tiempo pero a distintos potenciales. En una voltamperometría cíclica se hacen varios barridos en mismo intervalo de potencial.

Para obtener más información de las distintas etapas llevadas a cabo en el trabajo, se realizan medidas de espectroelectroquímica. Ésta es una técnica mixta que combina dos métodos clásicos de obtención de información, como son la espectroscopia y la electroquímica. Característica inherente a esta técnica es el hecho de que ambos tipos de medidas son obtenidas simultáneamente, a diferencia de lo que sucede en otras técnicas combinadas, en las que las medidas se realizan en modo secuencial.

Para caracterizar la superficie del electrodo de trabajo, se emplea la espectroscopia Raman, que es una técnica usada en química y física para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, resultando en la

variación de la energía de los fotones del láser que proporciona información sobre los modos del fonón en el sistema.

7. 3. Desarrollo de un nuevo composite para la catálisis de metanol:

La fuel cell de metanol directo se considera una de las más importantes formas de obtener energía electroquímica, debido a la variedad de sus aplicaciones, la baja contaminación, las bajas temperaturas de trabajo, y la alta eficiencia en la conversión de energía.

Para mejorar el rendimiento de la fuel cell de metanol, se puede trabajar, principalmente en la membrana intercambiadora de protones y en nuevos catalizadores, ya que para la conversión electroquímica del metanol es principal la utilización de platino como catalizador. Para tener una actividad catalítica alta, las partículas deben tener dimensiones nanométricas y una distribución uniforme sobre una matriz. Esta matriz juega un papel importante en el rendimiento y en la distribución de las partículas de platino, y suelen ser materiales de carbono.

Una fina película de un polímero conductor actúa como buen elemento dispersor de las partículas de platino. Además, permite el intercambio del flujo de electrones durante la oxidación electroquímica del metanol sobre el platino. La película de polímero introduce una elevada porosidad y rugosidad, lo que genera una gran superficie para las reacciones electroquímicas.

Por estos motivos, se ha estudiado la catálisis del metanol sobre un electrodo de pasta de carbono modificado con un polímero conductor y sobre el que se depositan nanopartículas de platino.

Como polímero conductor se utiliza EDOT (3, 4-etilendioxotiofeno), ya que este polímero tiene una alta compatibilidad con el catalizador, las propiedades la película que se deposita, su alta estabilidad y alta conductividad. El EDOT tiene muy baja solubilidad en agua, por ello, normalmente se utiliza este monómero dopado con poli (estireno-4-sulfato) o dodecil sulfato de sodio, ya que de este modo se aumenta la solubilidad en agua del monómero. En cambio, en el trabajo realizado, se consigue la polimerización del EDOT en medio acuoso sin necesidad de utilizar agentes dopantes, lo que permite estudiar la catálisis del metanol.

La respuesta obtenida de una voltamperometría de metanol realizada sobre un electrodo de platino se puede ver en la **figura 12**. En ella, se ve que la oxidación del metanol no es muy efectiva, ya que la intensidad es muy pequeña, mientras que con el electrodo modificado, como se verá más adelante el proceso es más efectivo al obtener un pico de oxidación más intenso.

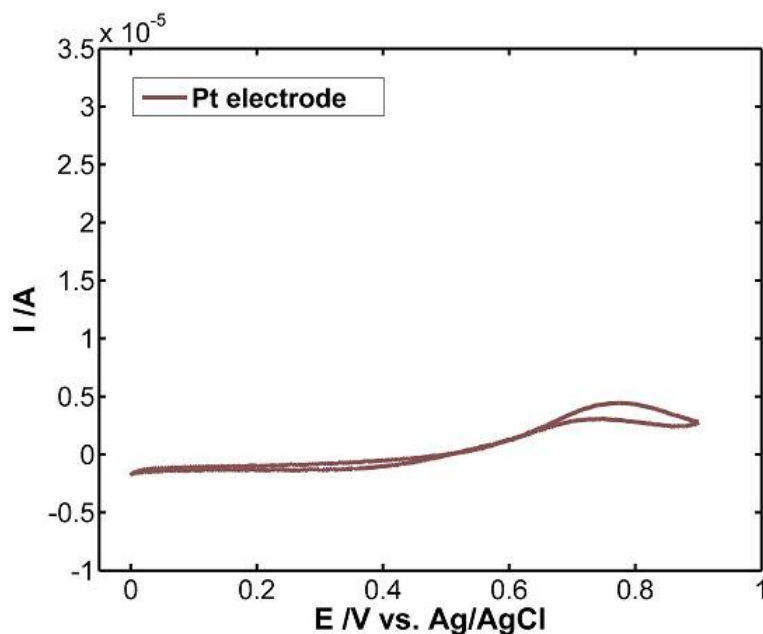


Figura 12. Oxidación del metanol sobre un electrodo de platino.

El procedimiento que se lleva a cabo para comprobar las propiedades catalíticas de este composite sobre el metanol tiene dos etapas principales:

a) Síntesis del catalizador:

1. Polimerización
2. Caracterización en medio ácido ($HClO_4$)
3. Inserción de partículas de platino

b) Comprobación del efecto catalizador del polímero:

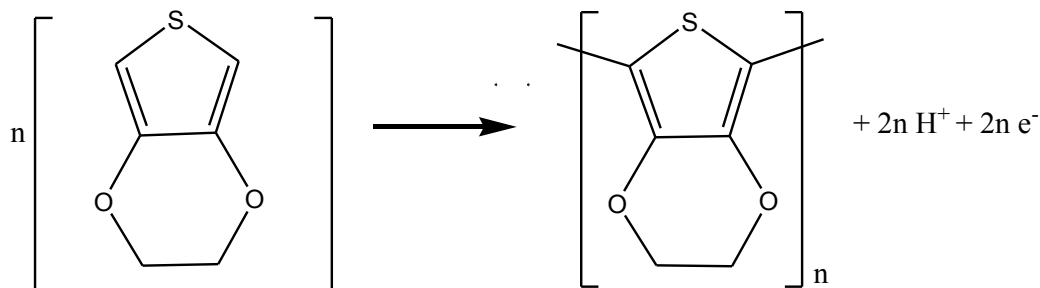
4. Catálisis de metanol en medio ácido ($HClO_4$)

7. 3. 1. Polimerización:

La polimerización del EDOT (3, 4-etilendioxotiofeno) sobre el electrodo de pasta de carbono (electrodo de trabajo), se realiza mediante una cronocoulombimetría. Para ello, se prepara una disolución de 3 mM de EDOT que contiene como electrolito soporte $LiClO_4$ en la concentración de 0,3 M.

Para realizar la polimerización del EDOT sobre el electrodo de trabajo, realizamos una cronocoulombimetría en dos pasos, es decir, primero aplicamos un potencial de + 0,95 V durante 10 segundos y a continuación, se aplica un potencial de - 0,5 V durante 60. De este modo, en el primer paso se produce la oxidación del EDOT y por tanto, su polimerización y en el segundo paso, se produce la descarga del polímero, es decir, éste queda neutralizado.

La oxidación del EDOT y posterior polimerización se representa por la siguiente reacción:



Durante la cronocoulombimetría se observa que la carga aplicada aumenta, prácticamente, de modo lineal, lo que indica que se está produciendo la polimerización del EDOT sobre el electrodo de pasta de carbono (ver **figura 13**).

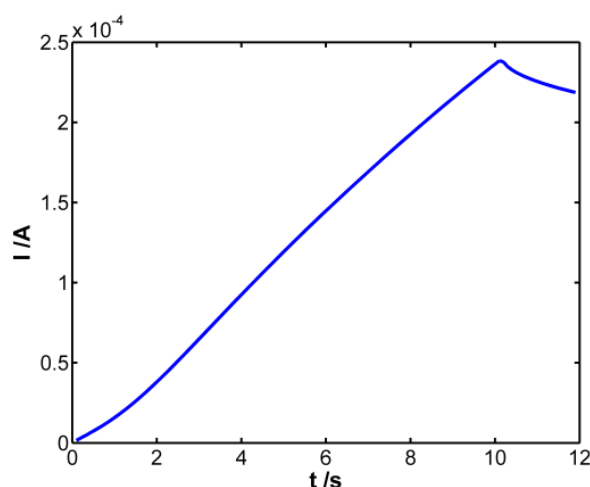


Figura 13. Respuesta de la polimerización durante la cronocoulombimetría.

Si se realizan medidas de espectroelectroquímica, es decir, medidas de reflectancia a la vez que se produce la polimerización, se observa que en primeros 0,4 segundos disminuye mucho esta propiedad. Esto indica que se forma la primera capa de PEDOT sobre el electrodo de pasta de carbono. A continuación, continúa disminuyendo pero en menor medida (fijándonos en la longitud de onda de 400 nm), lo que refleja que se está formando una capa homogénea del polímero sobre el electrodo (ver **figura 14**).

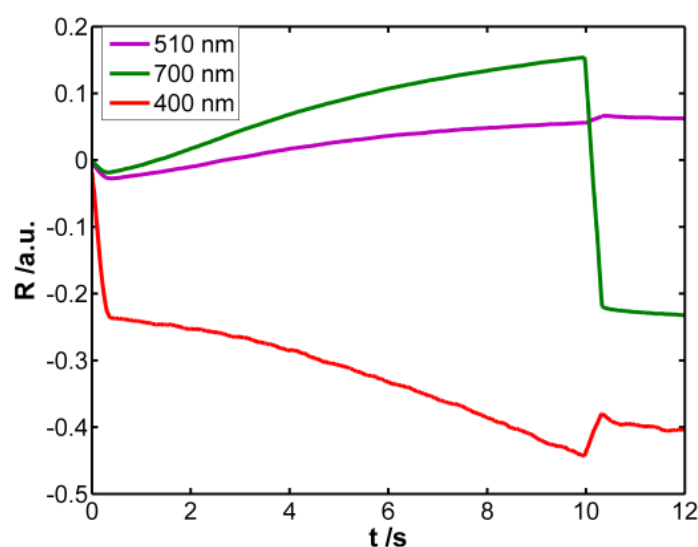


Figura 14. Reflectancia durante la polimerización.

Para optimizar esta etapa y conseguir la mejor catálisis, se realizaron varios experimentos utilizando distintos tiempos de polimerización 5, 10, 15 y 20 segundos, llegando a la conclusión de que polimerizar durante 10 segundos era una opción adecuada puesto que ofrecía buena catálisis.

7. 3. 2. Caracterización en medio ácido ($HClO_4$):

Para que haya catálisis se ha llegado a la conclusión de que primero es indispensable hacer una voltamperometría cíclica en medio ácido. Para ello, se utiliza una disolución de ácido perclórico en concentración 0,4 M.

La respuesta obtenida de la voltamperometría cíclica realizada en medio ácido entre 0 y + 0,95 V a una velocidad de barrido de 25 mV/s, y haciendo solo un ciclo, es la que se ve en la **figura 15**. En esta figura, se ve que no hay una respuesta típica de una voltamperometría cíclica en la que se produce la oxidación o reducción de algunos de los componentes de la disolución. Si no que de ella, no se puede obtener ninguna información determinante.

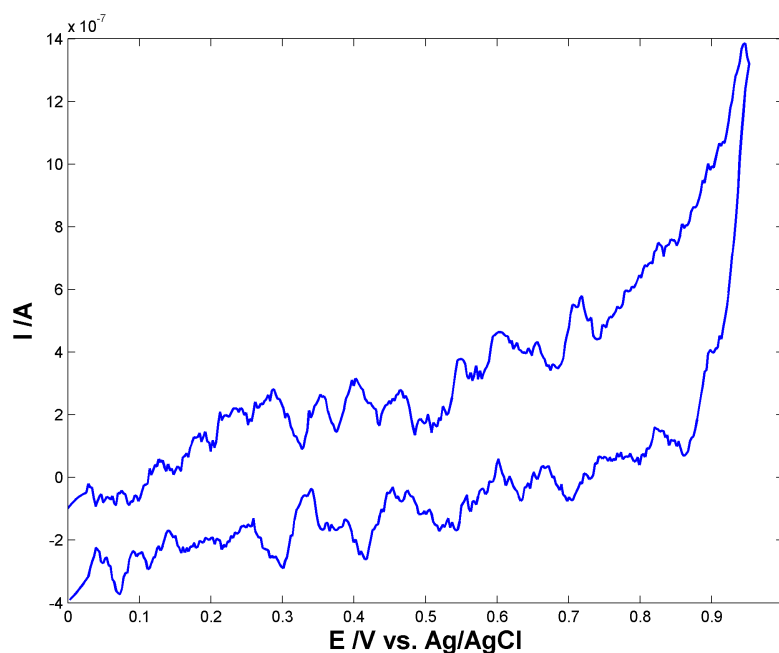


Figura 15. Voltamperometría cíclica en medio ácido perclórico.

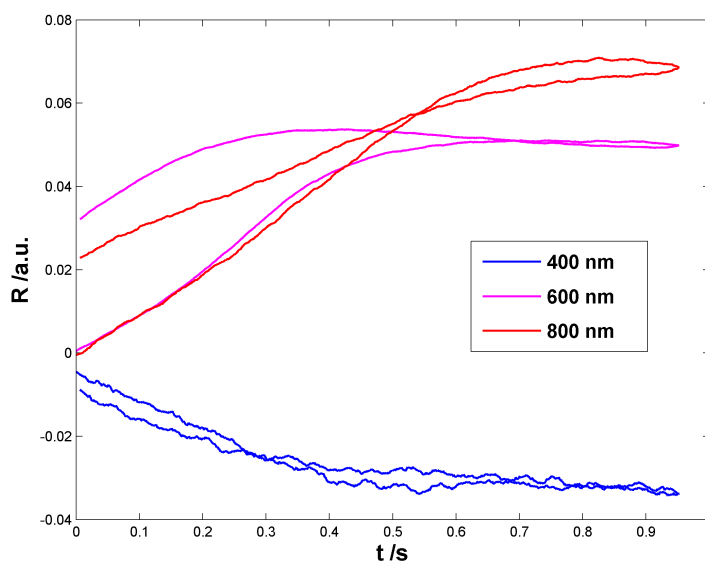


Figura 16. Espectroelectroquímica en medio ácido perclórico.

Al realizar experiencias de espectroelectroquímica (*figura 16*) se ha descartado que sea el hecho de sobreoxidar el polímero depositado sobre el electrodo de pasta de carbono lo que le proporciona las características adecuadas para que se produzca la correcta inserción de las partículas de platino, y por tanto, la catálisis del metanol. Ya que, si se sobreoxida el PEDOT en un medio de LiClO_4 , se debería de obtener catálisis también. Para comprobarlo, se lleva al polímero desde un potencial de 0 V, hasta un potencial de +1,4 V, observando que no se producía catálisis. Teniendo en cuenta que el PEDOT se sobreoxida a + 0,98 V, con este procedimiento el polímero se habría

sobreoxidado y mostraría catálisis. Además, en el espectro Raman no aparecen las bandas características de la sobreoxidación del polímero.

7. 3. 3. Inserción de partículas de platino:

Las nanopartículas de platino se depositan sobre el electrodo modificado con el polímero conductor mediante una voltamperometría cíclica, de este modo se proporcionan propiedades catalíticas para la oxidación del metanol y se aumenta la conductividad del polímero.

Para depositar partículas de platino en el interior de la estructura del polímero, que sean lo más pequeñas posibles y de este modo, más activas catalíticamente, se realiza una voltamperometría cíclica entre - 0,5 V y +1 V, en la que la velocidad de barrido es de 100 mV/s. Para ello, se emplea una disolución de concentración 3 mM de K_2PtCl_6 en medio ácido perclórico en concentración 0,4 M.

Esta etapa se ha optimizado. Para ello, se realizaron varias experiencias en las que se cambió el número de ciclos, comenzando por un solo ciclo hasta terminar con cuatro. Los mejores resultados se obtuvieron con 3 ciclos (ver **figura 17**), pero se notó que la reproducibilidad no era demasiado buena.

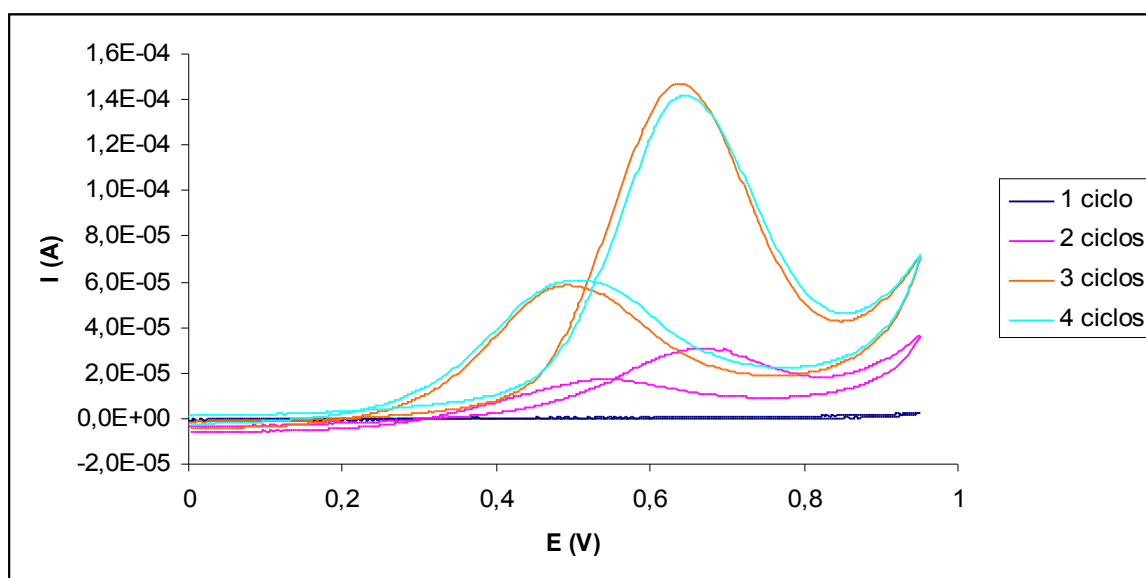


Figura 17. Efecto del número de ciclos en la catálisis del metanol.

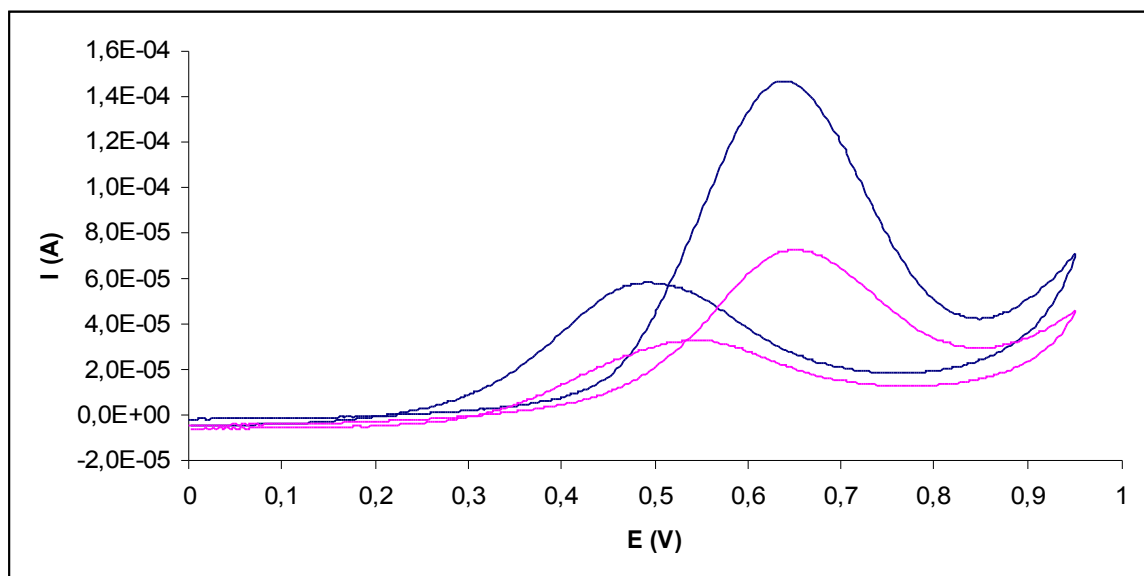


Figura 18. Falta de reproducibilidad.

Si se observa la **figura 18**, se ve que para el mismo número de ciclos en la deposición de partículas de platino no se obtiene la misma catálisis. Para mejorar la reproducibilidad, se comenzó aumentando el potencial al que comenzaba el barrido, ya que bajar mucho en este potencial reduce el agua y produce burbujas de hidrógeno que quedan adsorbidas a la superficie del electrodo. Esto, por tanto, hace disminuir la catálisis de metanol y además, que no se consiga una reproducibilidad adecuada, ya que la superficie de electrodo disponible para la oxidación queda en función del hidrógeno adsorbido.

Por ello, se comenzó aumentando el potencial más bajo, desde - 0,5 V, hasta - 0,25 V. De este modo, se observó que no se producían burbujas y por tanto, que la catálisis era más reproducible.

Otra serie de experiencias que se propusieron fue aumentar la velocidad de barrido para que las partículas de platino que se formen sean más pequeñas y de este modo favorecer la catálisis. De modo, que se aumentó la velocidad de barrido conjuntamente con el número de ciclos, pero no se obtuvieron resultados satisfactorios.

Por ello, se determinó que las condiciones que mejores resultados daban eran hacer la voltamperometría cíclica comenzando en - 0,25 V, llegar a 1 V y volver a las condiciones iniciales, utilizando una velocidad de barrido de 100 mV/s durante 3 ciclos.

En la **figura 19**, se puede observar como es la respuesta de la voltamperometría cíclica en la deposición de las nanopartículas de platino durante los tres ciclos. En ella, se ve a aproximadamente - 0,1 V el pico de reducción del hidrógeno, y en el ciclo número dos y tres, la adsorción y desorción del hidrógeno.

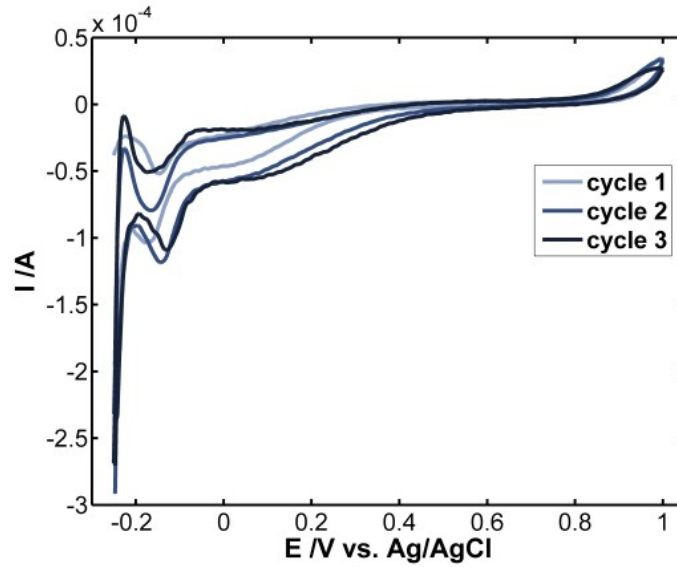


Figura 19. Voltamperometría cíclica para la deposición de las nanopartículas de platino

Si realizamos medidas de espectroelectroquímica en las que se mide la reflectancia a la vez que se realiza la voltamperometría cíclica, se obtiene la **figura 20**. En ella, se ve que la reflectancia disminuye en cada ciclo producido, aunque esta disminución es mayor en el primer ciclo que en los dos posteriores. La reducción de la especie de platino utilizada (PtCl_6^{2-}) se produce en el intervalo de potencial de 0 y - 0,25 V, lo que produce que en este punto se produzca la mayor disminución de la reflectancia.

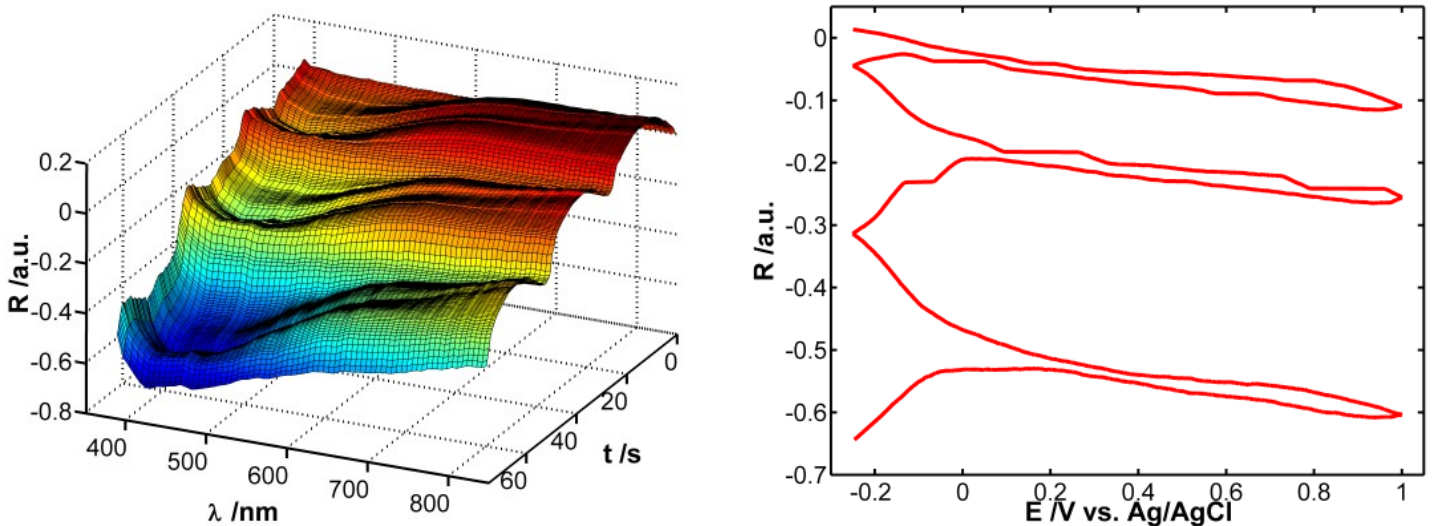


Figura 20. Medidas de espectroelectroquímica.

7. 3. 4. Catálisis de metanol en medio ácido:

Para observar el resultado obtenido con la modificación del electrodo se emplea una disolución de concentración 2 M de metanol en medio de ácido perclórico en concentración 0,5 M.

Para ver la catálisis producida por el electrodo modificado, se realiza una voltamperometría cíclica que comienza en 0 V va hasta + 0,95 V y vuelve a 0 V, a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

Observando la **figura 21**, en el barrido de ida hacia potenciales positivos, se observa el pico de oxidación a + 0,70 V, mientras que en el barrido de vuelta, el pico de oxidación aparece a + 0,57 V. Para conocer la actividad de la catálisis se hace la relación entre la intensidad del pico de oxidación de ida (I_f) y la intensidad del pico de vuelta (I_b); que en este caso la relación es de $I_f/I_b = 1,53$.

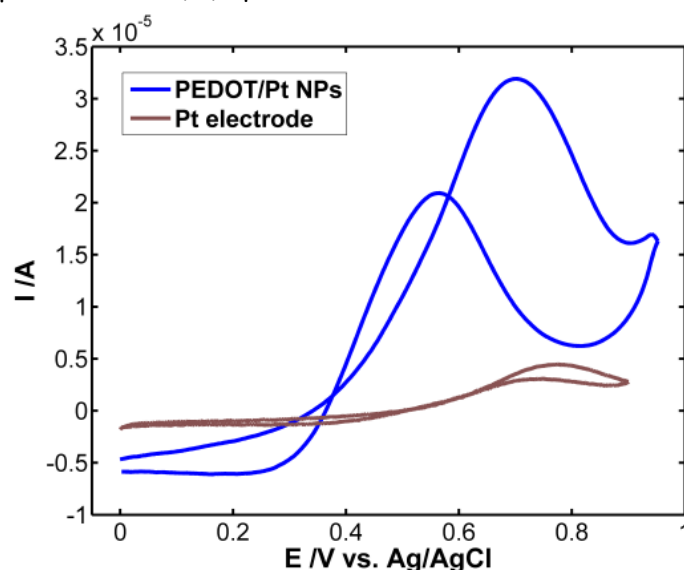


Figura 21. Catálisis de metanol en medio ácido.

En la **figura 21** también se puede ver cómo aumenta la oxidación del metanol por el efecto de la catálisis del composite generado sobre el electrodo de trabajo.

7. 4. Caracterización de la superficie del electrodo:

Para comprobar que se ha depositado una película de PEDOT sobre la superficie del electrodo se realizó un espectro Raman que se puede ver en la **figura 22**. En esta imagen se ve el espectro del electrodo de pasta de carbono en el interior de la disolución de EDOT, de color marrón, y el espectro del electrodo con la capa de PEDOT, de color azul, que si se compara con el espectro de este polímero obtenido en la bibliografía se ve que coincide. Las bandas típicas que muestra el PEDOT se observan en este espectro: 572 cm^{-1} y 983 cm^{-1} (bandas de deformación del anillo oxietileno), 689 cm^{-1} (banda de deformación simétrica C-S-C), 1088 cm^{-1} (banda de deformación C-O-C), 1251 cm^{-1} (banda de tensión Ca-Ca'), 1359 cm^{-1} (banda de tensión C β -C β'), 1408 cm^{-1} (banda simétrica de tensión Ca=C β (-O)) y 1594 cm^{-1} (banda asimétrica de tensión C=C). Por este motivo, se puede decir que efectivamente el polímero formado sobre el electrodo trabajo es PEDOT.

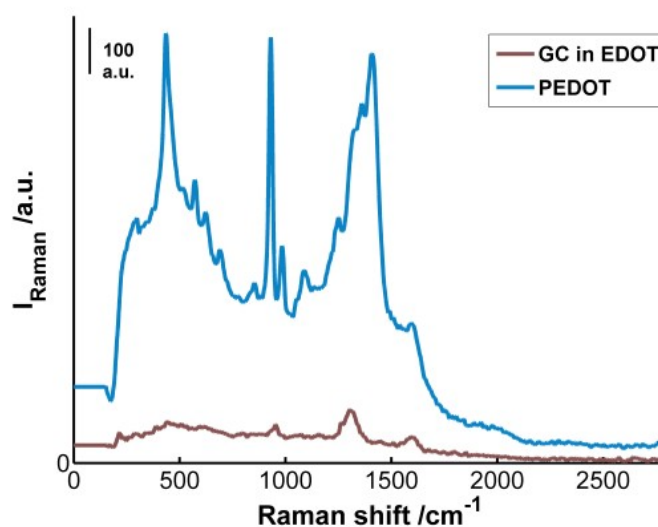


Figura 22. Espectro Raman de la superficie del electrodo limpia y en la que se ha depositado polímero.

En la **figura 23**, se puede observar el espectro Raman que se obtiene de la superficie del electrodo después de depositar nanopartículas de platino. En él se ve un espectro muy similar al obtenido con el PEDOT sobre la superficie del electrodo (**figura 22**), pero las bandas se desplazan hacia frecuencias mayores. Este espectro se toma con un potencial de celda de + 0,65 V, aproximadamente, lo que nos indica que el PEDOT se encuentra oxidado, y por tanto, lo que explica la diferencia entre ambos espectros. Otra diferencia encontrada es en la banda de tensión C β -C β ' y la banda de tensión asimétrica C=C desaparecen, aspecto no previsto cuando se trabaja con PEDOT dopado. Mientras, que la banda simétrica de tensión C α =C β (-O) aumenta significativamente. Además, aparece una nueva banda asociada a los defectos en las cadenas de polímero, en torno a 525 cm⁻¹. Por ello, estas características en el espectro Raman, confirman que las nanopartículas de platino modifican la película de PEDOT.

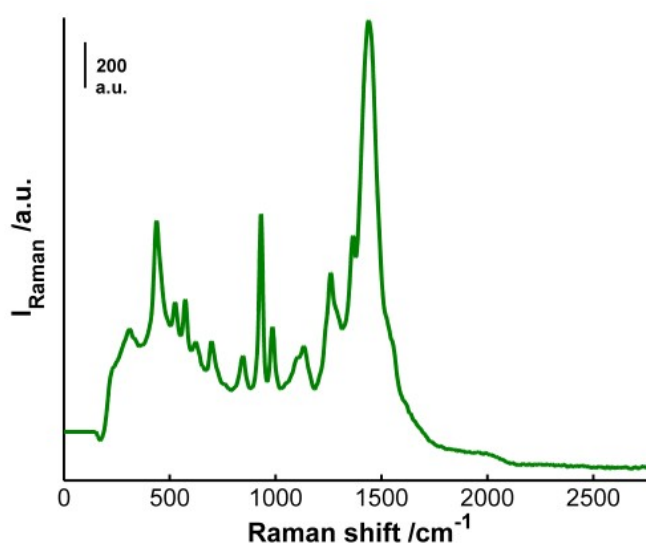


Figura 23. Espectro Raman realizado después de depositar nanopartículas de platino.

El espectro Raman obtenido después de la oxidación del metanol (*figura 24*), es similar al que se había obtenido después de la inserción de las nanopartículas de platino en la película de PEDOT (*figura 23*). Este espectro está desplazado ligeramente hacia frecuencias más bajas debido a que el potencial en circuito abierto, y por tanto, al que se realiza el espectro es, de alrededor + 0,40 V.

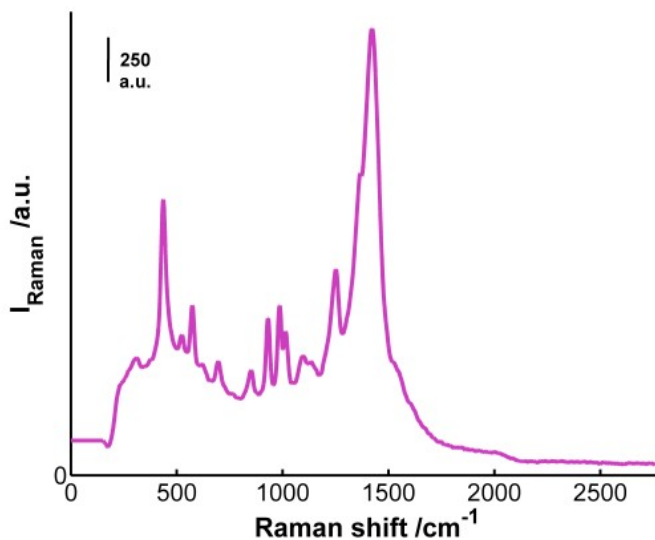


Figura 24. Espectro Raman después de realizar la oxidación del metanol.

8. Conclusiones:

Las conclusiones del trabajo realizado son que es posible la síntesis electroquímica de PEDOT sobre la superficie de un electrodo de pasta de carbono y modificarlo posteriormente introduciendo nanopartículas de platino. Para su síntesis, se realizan dos pasos consecutivos: primero se produce la polimerización potencioestática del EDOT y, a continuación se reduce la especie PtCl_6^{2-} sobre la película de PEDOT. La espectroelectroquímica de UV-Vis y la espectroscopia Raman, usando un láser cuya longitud de onda es 785 nm, han demostrado ser técnicas muy útiles para seguir los distintos pasos de la electrosíntesis del electrodo modificado.

Además, el composite electrosintetizado es un buen catalizador para la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas como lo es el metanol. Cuando se ha comparado la oxidación producida por un electrodo de trabajo de platino, son evidentes las mejoras obtenidas en la catálisis.

La reducción voltamperométrica de la especie PtCl_6^{2-} sobre la película de PEDOT no genera una superficie de platino sobre la ya existente superficie de polímero, pero las partículas generadas se distribuyen en la matriz del PEDOT.

La espectroscopia Raman confirma que es posible la polimerización del EDOT en ausencia de tensoactivos y en medio acuoso, pero además aporta que al depositar las partículas de platino se modifica la película de polímero.

9. Bibliografía:

1. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U.; "Fuel cells: principles, types, fuels, and applications", *Chemphyschem*, 2000, 1, 162-193.
2. Housmans, T. H. M.; Wonders, A. H.; Koper, M. T. M.; *J Phys Chem*, 2006, B 110: 100021.
3. Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; López-Cudero, A.; Garnier, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; "Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticles", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 3689-3698.
4. Drillet, J. F.; Dittmeyer, R.; Jüttner, K.; Li, L.; Mangold, K. M. *Fuel Cells* 2006, 6, 432-438.
5. Kuo, C. W.; Huang, L. M.; Wen, T. C.; Gopalan, A. J. *Power Sources* 2006, 160, 65-72.
6. Patra, S.; Munichandraiah, N. *Langmuir* 2009, 25, 1732-1738.
7. Pigani, L.; Heras, A.; Colina, A.; Seeber, R.; Lopez-Palacios, J. *Electrochem. Commun.* 2004, 6, 1192.
8. Garreau, S.; Louarn, G.; Buisson, J.P.; Froyer, G.; Lefrant, S. *Macromolecules* 1999, 32, 6807.
9. Zhang, L.; Peng, H.; Kilmartin, P.A.; Soeller, C.; Travas-Sejdic, J. *Macromolecules* 2008, 41, 7671.
10. Gregor Hoogers, Hoogers Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", Edita: CRC Press Enero de 2003 - ISBN 0-8493-0877-1
11. Venkatachalapathy, R.; Davila, G. P.; "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solutions", *Electrochemistry Communications*, 1999, 1: 614-617.
12. http://es.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_de_combustible
13. Lai, S. C. S.; Lebedeva, N. P.; Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M.; "Mechanism of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation at Single-crystal Electrodes", *Top Catal*, 2007, 46:320-333.