



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y MATERIALES

**Desempeño electroquímico de partículas Ru-Ir-Co-O soportadas
en SnO₂-Sb para la reacción de evolución de oxígeno en un
electrolizador tipo PEM**

TESIS

Para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Presenta

Ing. Paulina Mercedes González Puente

Directores de Tesis:

Dr. Jorge Roberto Vargas García

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta

CDMX, enero 2018.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP 14 BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 16:00 horas del día 10 del mes de Enero del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“Desempeño electroquímico de partículas Ru-Ir-Co-O soportadas en SnO₂-Sb para la reacción de evolución de oxígeno en un electrolizador tipo PEM”

Presentada por el alumno:

 GONZÁLEZ

Apellido paterno

 PUENTE

Apellido materno

 PAULINA MERCEDES

Nombre(s)

Con registro: B 1 5 0 2 8 7

aspirante de:

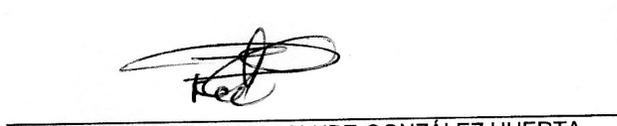
 MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

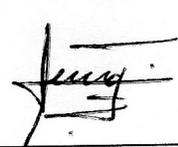
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de Tesis


DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA


DRA. ROSA DE GUADALUPE GONZÁLEZ HUERTA


DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ


DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

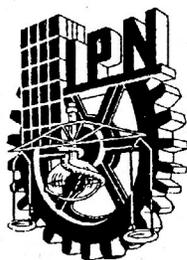

DR. ARTURO MANZO ROBLEDO


DIRECTOR JAVIER DORANTES ROSALES

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
MEXICO, D.F.

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA, INDUSTrias EXTRACTIVAS
SLOCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


M. EN E. DANTE REAL MIRANDA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 12 del mes de enero del año 2018, el (la) que suscribe **Paulina Mercedes González Puente** alumno (a) del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica**, con número de registro **B150287**, adscrito a **la sección de Estudios de Posgrado e Investigación - ESIQIE**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) **Dr. Jorge Roberto Vargas García y Dra Rosa de Guadalupe González Huerta** y cede los derechos del trabajo intitulado **Desempeño de partículas Ru-Ir-Co-O soportadas en SnO₂-Sb para la reacción de evolución de oxígeno en un electrolizador tipo PEM**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección paulina.glezpuente@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Roberto García Vargas por la oportunidad de colaborar en su grupo de investigación, su apoyo, paciencia, confianza y consejos brindados para realizar este trabajo.

A la Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta por su apoyo incondicional, confianza, paciencia y amistad, además le agradezco volver a colaborar a su lado.

A las Dras. Elia Guadalupe Palacios Beas y María de los Ángeles Hernández Pérez, a los Dres. Arturo Manzo Robledo y Héctor Javier Dorantes Rosales por la revisión de la tesis, consejos y sugerencias realizadas para mejorar el trabajo de tesis.

Al Centro Nacional de Experimentación en Tecnologías de Hidrógeno y Pilas de Combustible Puertollano, España, por la estancia de investigación realizada y a mis asesores durante la misma: Nuria Rojas y Ernesto Amores.

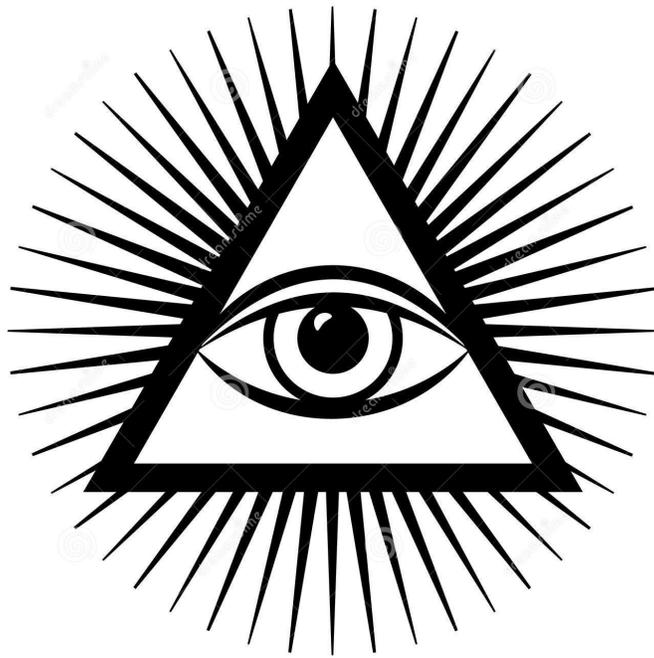
A Abril Rosiles Aguilera por su apoyo incondicional y su amistad.

Al apoyo financiero otorgado: al IPN proyecto multidisciplinario SIP-1820 (2017-2018).

A CONACYT por el apoyo brindado en mi estancia y al proyecto del CEMIE-Océano 249795: Línea Transversal I-LT1.

Finalmente a mis compañeros de los grupos de investigación del Laboratorio de Electroquímica y Laboratorio CVD-ESIQIE.

*A mis padres Mercedes y Pedro,
a mi hermano Bernardo
gracias por siempre apoyarme
y darme animós
en lograr mis metas,
en su corazón estoy y estaré.*



*¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor.
El agua será el carbón del futuro.*

*Julio Verne
"La isla misteriosa" (1874)*

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN	5
Capítulo 1 Marco Teórico	7
1.1 Electrocatálisis	8
1.1.1 Materiales nanométricos influencia en electrocatálisis	9
1.2 Electrólisis del agua	10
1.3 Electrólisis tipo PEM	11
1.3.1 Voltaje real y de operación: sobrepotenciales y curva de desempeño.	13
1.3.2 Componentes de un electrolizador tipo PEM.....	15
1.3.3 Importancia del Ensamble Membrana Electrodo (MEA)	16
1.4 Reacción de Evolución de Oxígeno (REO)	18
Capítulo 2 Estado del Arte	20
2.1 Materiales activos para la REO	21
2.2 Materiales soportados para la REO	22
2.3 Ensamble Membrana electrodos (MEAs) para la REO	24
Capítulo 3 Desarrollo Experimental	26
3.1 Síntesis por Sol-gel para el soporte ESIQIE	28
3.2 Incorporación de la fase activa sobre el soporte	29
3.3 Caracterización estructural y morfológica	31
3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	31
3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución (MEB-AR).....	31
3.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR)	32
3.3.4 Espectroscopia Raman	32
3.4 Caracterización electroquímica	32
3.4.1 Voltamperometría Cíclica (CV)	33
3.4.2 Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV).....	33
3.5 Desempeño del electrolizador PEM	34
3.5.4.1 Preparación de ensamblajes membrana-electrodos (MEAs)	34
3.5.4.1 Activación de la membrana Nafion®	34
3.5.4.1 Preparación de las tintas catalíticas	35
3.5.4.1 Caracterización en Banco de ensayos PEM	36
Capítulo 4 Resultados y Discusión	41
4.1 Síntesis del soporte ESIQIE	42
4.1.1 Caracterización electroquímica del soporte.....	45
4.2 Incorporación de la fase activa (Óxidos: Ir_{0.2}Ru_{0.4}Co_{0.4} - O)	48
4.3 Desempeño del electrolizador en Banco de ensayos PEM	60
4.3.1 Armado de la celda de electrólisis tipo PEM	60

4.3.2 Caracterización en un Banco de ensayos PEM	62
4.3.3 Caracterización superficial de las MEAs	63
4.3.4 Curvas de Polarización.....	65
4.3.5 Degradación Acelerada	67
4.3.6 Energías Renovables.....	69
4.3.6.1 Comportamiento Día Soleado	70
4.3.6.2 Comportamiento de día Nublado.....	72
Conclusiones	74
Referencias	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1	Diagrama representativo del funcionamiento de un electrolizador PEM.	12
1.2	Zonas de trabajo de un electrolizador PEM.	13
1.3	Curva de desempeño de un electrolizador PEM.	15
1.4	Componentes de un electrolizador tipo PEM.	16
1.5	a) Stack electrólisis PEM, b) MEA LynntechTM.	17

Capítulo 2. Estado del Arte

2.1	Curva volcán de la actividad electrocatalítica de óxidos metálicos en la REO.	21
2.2	Fabricación de la MEA para electrólisis.	24

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1	Diagrama de bloques del procedimiento experimental.	28
3.2	Método de síntesis por sol-gel de material soporte (ESIQIE).	29
3.3	Diagrama del proceso de descomposición térmica en fase vapor en un horno tubular con un inserto a mayor amplificación (A) del reactor horizontal.	30
3.4	Activación de membrana Nafion® 115.	34
3.5	(a) Impregnación de la tinta sobre la membrana Nafion. (b) MEA elaborada.	35
3.6	Estación de ensayos PEME HIDROGENA.	36
3.7	Pantalla principal del SCADA.	38

3.8	Celda de ensayo de 25 cm ² comercial.	38
3.9	Celda Hidrogena con la MEA.	39
3.10	Banco de pruebas para electrólisis tipo PEM, ESIQIE-IPN.	40

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

4.1	Patrones de Difracción de Rayos X del soporte ESIQIE sintetizado a diferentes porcentajes de Sb.	42
4.2	Imágenes de MEB del material soporte ESIQIE con diferentes porcentajes de dopaje.	43
4.3	Patrones de Difracción de Rayos X de los tipos de soporte comercial y sintetizado.	44
4.4	Imágenes de MEB para el material soporte a) NanoArc, b) Wuhan y c) ESIQIE.	45
4.5	Voltamperometrías cíclicas a 50 mV s ⁻¹ en H ₂ SO ₄ 0.5 M.	46
4.6	Dependencia de la densidad de corriente no farádica con la velocidad de barrido, para los soportes.	47
4.7	Patrones de Difracción de Rayos X de Wuhan y Óxidos / Wuhan.	48
4.8	Patrones de Difracción de Rayos X de NanoArc y Óxidos / NanoArc.	49
4.9	Mapeos elementales para Ru, Ir, Co y O para Óxidos / Wuhan.	51
4.10	Mapeos elementales para Ru, Ir, Co y O para Óxidos / NanoArc.	51
4.11	Imágenes de MET del material RuIrCo-O/ATO: (a) imagen a menor amplificación e (b-e) imágenes de diferentes zonas del mismo material con insertos a mayor amplificación.	52
4.12	Imágenes de MET de la mezcla de óxidos Ru-Ir comerciales: (a-b) imágenes de diferentes zonas de miso materia con insertos a mayor amplificación.	54
4.13	Espectros Raman de los materiales (a) O. Comerciales y (b) Óxidos / NanoArc.	55

4.14	Voltamperogramas correspondientes a los materiales Óxidos / NanoArc y Óxidos / Wuhan a 50 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 M.	56
4.15	Voltametrías cíclicas de los materiales Óxidos / NanoArc y O. Comerciales a 50 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5 M.	57
4.16	(a) Voltametrías lineales correspondientes a los materiales Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc y sus (b) Pendientes Tafel.	58
4.17	(a) Voltametría lineal correspondiente a los O. Comerciales y su (b) Pendiente Tafel.	59
4.18	Celda ESIQIE.	61
4.19	Celda CNH2.	61
4.20	Curvas de polarización para las MEAs (comercial, óxidos mixtos, síntesis y óxidos comerciales ESIQIE).	62
4.21	Imágenes SEM de la MEA de óxidos mixtos (a) sprayado de la superficie anódica bajos aumentos (b) superficie anódica de la MEA a altos aumentos y (c) sección transversal de la MEA.	63
4.22	Imágenes SEM de la superficie anódica de la MEA (a) y (b) modo de electrones secundarios (SE) (c) y (b) modo de electrones retro dispersados (BSE).	64
4.23	Consumo energético en función de la densidad de corriente para la MEA comercial.	66
4.24	Eficiencia de voltaje en función de la densidad de corriente para la MEA O. Comercial.	66
4.25	Curvas de polarización para la MEA comercial.	67
4.26	Voltaje de celda de la MEA O. Comercial en función del tiempo.	68
4.27	Valores de las pendientes voltaje/tiempo.	68
4.28	Perfil FV utilizado para alimentar la celda de electrolisis en los experimentos realizados mediante EERR (100% de irradiación equivalen a 1000 W/m^2 ; 100% de corriente equivalen a 50 A).	70
4.29	Potencial de celda para un día soleado.	71

4.30	Eficiencia global, de Faraday y de voltaje para un día soleado.	71
4.31	Caudal medido de hidrógeno para un día soleado respecto al teórico.	72
4.32	Potencial de celda para un día nublado.	72
4.33	Eficiencia global, de Faraday y de voltaje para un día nublado.	73
4.34	Caudal medido de hidrogeno para un día nublado respecto al teórico.	73

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1	Diferentes tipos de electrólisis.	11
-----	-----------------------------------	----

Capítulo 2. Estado del Arte

2.1	Materiales soporte utilizados para la REO.	23
-----	--	----

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1	Materiales sintetizados y comerciales utilizados en este estudio.	27
3.2	Peso molecular, fórmula de los precursores, óxidos y soporte.	29
3.3	Condiciones de trabajo para la descomposición térmica en fase vapor.	31
3.4	Composición las tintas electrocatalíticas empleadas para caracterización en celda.	33
3.5	Composición de la tinta catalítica empleada en el ánodo de la MEA.	35
3.6	Especificaciones BE PEME.	36
3.7	Condiciones de operación de los ensayos realizados.	37

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

4.1	Valores capacitivos de los soportes.	47
4.2	Composición elemental de los materiales Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc.	50
4.3	Parámetros cinéticos calculados a partir de la ecuación de Tafel.	59
4.4	Composición elemental de los materiales O. Comerciales.	64
4.5	Composición elemental de los materiales Óxidos / NanoArc.	65

RESUMEN

En este trabajo se aborda el estudio del desempeño electroquímico de partículas Ru-Ir-Co-O soportadas en Sb-SnO₂ (ATO) utilizadas como electrocatalizador. Se muestra la secuencia experimental y los resultados de la síntesis y caracterización de los electrocatalizadores denominados; Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc y soportes denominados; ESIQIE sintetizado por la ruta sol-gel, Wuhan sintetizado previamente por el grupo de investigación y NanoArc material comercial. La incorporación de nanopartículas de Ru-Ir-Co-O como fase activa se realizó por el método de descomposición térmica en fase vapor a los soportes Wuhan y NanoArc. Se caracterizaron estructural y morfológicamente mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Raman. La actividad electrocatalítica de estos materiales fue evaluada mediante pruebas electroquímicas en media celda empleando electrolito soporte H₂SO₄ 0.5 M, mediante las técnicas de Voltametría Cíclica (VC) con la cual fue posible observar la forma típica de los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores y la capacitancia de la doble capa para los materiales soporte y Voltametría Lineal (VL) con la cual fue posible obtener los valores de pendiente de Tafel y la corriente de intercambio además un indicio del posible mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la reacción de evolución de oxígeno (REO). Con el motivo de evaluar el desempeño de los óxidos de Ru-Ir-Co soportados en Sb-SnO₂, como ánodo en un electrolizador de agua tipo PEM se realizó una estancia en el Centro Nacional de Hidrógeno y se evaluó este material y un material comercial de RuO₂ -IrO₂ (O. Comerciales) en un Banco de Ensayos tipo PEM, para lo cual se fabricó el Ensamble Membrana Electrodo (MEA) con estos materiales y los resultados fueron comparados con los obtenidos en un prototipo de celda de electrólisis tipo PEM en el Laboratorio de Electroquímica y Corrosión-ESIQIE. De acuerdo a los resultados obtenidos el material O.Comerciales muestra el mejor desempeño en la celda de electrolisis que el Óxidos / NanoArc y Óxidos / Wuhan. El método de incorporación de la fase activa fue efectivo para lograr que los óxidos estén distribuidos en el soporte y la metodología de preparación de los MEAs es óptimo. Los resultados abren la posibilidad de fabricar un nuevo diseño de celda de electrolisis de prueba.

ABSTRACT

In this work the study of the electrochemical performance of Ru-Ir-Co-O supported particles in Sb-SnO₂ (ATO) used as electrocatalyst is approached. The experimental sequence and the results of the synthesis and characterization of the “so-called” electrocatalysts; Oxides / Wuhan and Oxides / NanoArc and supports; ESIQIE synthesized by the sol-gel route, Wuhan previously synthesized by the research group and NanoArc a commercial material are shown. The incorporation of Ru-Ir-Co-O nanoparticles as an active phase was carried out by the vapor phase thermal decomposition method to the Wuhan and NanoArc supports. They were structurally and morphologically characterized by Transmission Electron Microscopy (MET), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy. The electrocatalytic activity of these materials was evaluated by means of electrochemical tests in a half cell using 0.5 M H₂SO₄ support electrolyte, using the techniques of Cyclic Voltammetry (VC) with which, it was possible to observe the typical form of the cyclic voltammograms of the electrocatalysts and the capacitance of the double layer for support materials and Linear Voltammetry (VL) with which it was possible to obtain the Tafel slope values and the exchange current, plus an indication of the possible mechanism by which the oxygen evolution reaction is carried out (OER). With the purpose of evaluating the performance of the Ru-Ir-Co oxides supported in Sb-SnO₂, as an anode in a PEM water electrolyser, a research stay was carried out in the National Hydrogen Center and this material and a commercial material of RuO₂ - IrO₂ (O. Commercial) were evaluated in a PEM Test Bench, for which the Electrodes Membrane Assembly (MEA) was made with these materials and the results were compared with those obtained in a prototype PEM electrolysis cell in the Electrochemical and Corrosion Laboratory-ESIQIE. According to the results obtained, the O.Comerciales material shows the best performance in the electrolysis cell than the Oxides / NanoArc and Oxides / Wuhan. The method of incorporation of the active phase was effective to achieve that the oxides are distributed in the support and the methodology of preparation of the MEAs is optimum. The results open the possibility of manufacturing a new electrolysis cell design.

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es a menudo considerado el mejor medio por el cual se puede almacenar energía procedente de fuentes renovables e intermitentes. Los electrolizadores tipo PEM (Protone Exchange Membrane) proporcionan una solución sustentable para la producción de hidrógeno, a través de la descomposición electroquímica del agua. El ánodo de los electrolizadores donde evoluciona el oxígeno, es de primordial interés ya que de éste depende su consumo de energía. Por lo tanto, para obtener un alto rendimiento, se deben desarrollar materiales para el ánodo electrocatalíticamente activos para la reacción de evolución de oxígeno (REO).

La evolución de oxígeno en un ambiente ácido representa la principal dificultad en los electrolizadores tipo PEM. A las condiciones electroquímicas generalmente empleadas, solo los catalizadores basados en óxidos de metales preciosos son relativamente estables. El análisis de la literatura indica que los materiales electrocatalíticos más prometedores están hechos de óxidos metálicos, principalmente óxido de iridio (IrO_2) y óxido de rutenio (RuO_2). El RuO_2 es el electrocatalizador más activo, aunque desafortunadamente es muy inestable a los potenciales de trabajo y su actividad se pierde debido a la disolución del electrocatalizador. En cambio el IrO_2 es en principio uno de los más resistentes, no obstante la aplicación de IrO_2 puro está restringida por su elevado costo, la poca abundancia de dicho metal y el limitado tiempo de vida del electrodo. Recientemente se han realizado estudios que incluyen al óxido de cobalto en combinación con el IrO_2 y se han reportado resultados prometedores para la REO.

Los materiales compuestos en los que el óxido metálico se dispersa en una matriz menos activa, pero más estable, están siendo estudiados para ofrecer menor costo, que al mismo tiempo pueden ofrecer una buena actividad electrocatalítica, estabilidad en los potenciales anódicos, así como conductividad eléctrica [16]. Debido a ello, la importancia de los materiales empleados como soportes para catalizadores ha tenido un enorme interés para su empleo en procesos electrocatalíticos para la generación de hidrógeno de forma limpia y eficiente. El óxido de estaño dopado con antimonio (ATO) es un soporte electrocatalítico prometedor en los electrolizadores ácidos, no obstante, aún existe un amplio campo de estudio sobre la síntesis y mejora de las propiedades de este tipo de materiales, así como las formas de dispersión del catalizador sobre el soporte para poder obtener un mayor rendimiento en las reacciones de interés.

Las actuales tendencias apuntan a la síntesis conjunta del catalizador/soporte, es decir, a la obtención de óxidos mixtos, ya sean binarios o ternarios, con la finalidad de lograr desde el proceso de síntesis una mejor distribución de los sitios activos sobre la estructura del soporte, manteniendo una adecuada conductividad eléctrica de estos materiales.

Existen varios métodos de síntesis conocidos para la obtención de nanopartículas de ATO como; depósito químico en fase vapor (CVD), descomposición térmica, co-precipitación, hidrotermal, método del poliol, coloidal y sol-gel. Dentro de estos, resalta el método sol-gel debido a que no ocupa equipo sofisticado, permite obtener diversas morfologías y polvos, con un buen control del tamaño de partícula. Hasta ahora el único método que se reporta en la literatura para la

incorporación de la fase activa (óxidos metálicos) sobre el ATO es el método de molienda mecánica. En el grupo de trabajo se ha explorado la técnica de Descomposición térmica en fase vapor para la incorporación de nanopartículas de óxidos del tipo (Ru-Ir-Co)-O sobre TiO_2 .

La obtención de materiales del tipo (Ru-Ir-Co)-O soportados en ATO para su empleo como ánodo para la REO es uno de los objetivos de esta tesis. Para complementar la parte experimental, se propuso hacer una estancia en el Centro Nacional de Experimentación de Tecnologías de Hidrógeno y Pilas de Combustible (CNH2) en España para hacer posible la caracterización de celdas electroquímicas tipo PEM en su Banco de Ensayos. La principal ventaja de ello es que en el laboratorio del CNH2 es posible realizar experimentos “in situ” en condiciones reales de temperatura y presión. Así entonces, en el desarrollo experimental se presenta una comparación de dos celdas de electrolisis tipo PEM, con diferente arreglo de sus componentes, utilizando el material (Ru-Ir-Co)-O soportados en ATO sintetizado en ESIQIE-IPN y un material comercial.

Los objetivos del trabajo de tesis se resumen en:

- Síntesis del ATO por sol-gel como material soporte.
- Incorporación de partículas de óxidos (Ru-Ir-Co)-O como fase activa en el soporte ATO por medio del método de descomposición térmica en fase vapor.
- Evaluar el material (Ru-Ir-Co)-O / ATO electroquímicamente en la Reacción de Evolución de Oxígeno (REO).
- Armado de la celda de electrolisis PEM con diferente arreglo de sus componentes.
- Evaluar el desempeño de las MEAs elaboradas con el material sintetizado y comercial.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Electrocatálisis

La catálisis es un proceso mediante el cual se incrementa la velocidad de una reacción química en presencia de un catalizador, este es una sustancia que reacciona, se regenera y puede ser recuperada al final del proceso. El catalizador está disperso en diminutas partículas para acelerar la reacción. La electrocatálisis es la catálisis aplicada a la electroquímica y estudia las reacciones heterogéneas en las que se genera una interfase electrolito-electrodo, aquí es donde se lleva a cabo la transferencia de electrones, el tipo de catalizador es el responsable de la velocidad de las reacciones electroquímicas sin sufrir cambios al final de la reacción. Distinguidos especialistas en el área otorgan su versión de electrocatálisis, tal es el caso de Bockris, quien establece que “La electrocatálisis puede ser definida como la aceleración de una reacción electródica por una sustancia la cual no es consumida en la reacción total”. Por otra parte Appleby menciona que “La electrocatálisis es el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas que involucran reactantes y productos transfiriendo electrones a través de una interfase electrolito- catalizador”. En la interfase es donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. Por lo anterior, la catálisis en sistemas electroquímicos se llama electrocatálisis. Entonces el fenómeno puede definirse como el estudio o determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura [1].

Es importante mencionar que existe una similitud en las definiciones de catálisis heterogénea y electrocatálisis. Sin embargo dos aspectos principales las diferencian:

- 1) En la electrocatálisis se puede variar la energía de activación de la reacción modificando el potencial de la interfase electrodo-electrolito y en ella participan procesos de transferencia de carga. La transferencia de electrones es asistida por la diferencia de potencial en la correspondiente región interfacial que determina, junto con otros parámetros, la velocidad de transferencia de carga.
- 2) La estructura de la zona de reacción es diferente, por lo tanto, la cinética del proceso electrocatalítico está determinada en un alto grado por la estructura de la interfase electrocatalítica y a su vez ésta estructura depende de las interacciones entre la superficie del electrocatalizador y los componentes del electrolito como son: solvente y moléculas neutras presentes en solución y en forma de iones. Además, se sabe que en la práctica generalmente se observa que una reacción electroquímica no se lleva a cabo cerca del potencial termodinámico reversible del sistema, ó se lleva a cabo a velocidades más lentas, pero si se cambia el material del electrodo o se modifica su superficie, la velocidad de reacción puede cambiar considerablemente, por lo que se puede decir que existe una relación directa entre la velocidad que hay en una reacción electroquímica con el material del electrodo debido a la actividad catalítica de su superficie.

El objetivo de la electrocatálisis es la optimización del proceso de preparación de los electrodos a través de una cuidadosa selección del material y de su método de síntesis. Se establece que la energía de activación intrínseca de una reacción de electrodo puede cambiar, a potencial constante, variando la constitución o material del electrodo. De esta manera se completa la electrocatálisis como la disciplina que estudia los efectos que causa el material del electrodo a la velocidad de una reacción electroquímica. Estos efectos pueden ser primarios y secundarios, los primarios son: la interacción de los reactivos, productos y/o intermediarios con la superficie del electrodo. Esta interacción involucra la relación entre la formación y rompimiento de enlaces a través de una energía de activación; y los secundarios: están relacionados con las diversas estructuras de la interface electrodo-electrolito que se deben a un arreglo iónico en la vecindad del electrodo-electrolito, y a fuerzas electrostáticas [2]

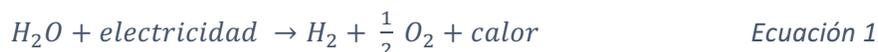
1.1.1 Materiales nanométricos influencia en electrocatálisis

Un punto clave para entender el desarrollo de materiales nuevos y mejorados entre el período del acero (siglo XIX) y los materiales avanzados de hoy en día, es la habilidad desarrollada para controlar y modificar la estructura a una escala nanométrica. La definición más conocida y ampliamente difundida como nanomaterial es aquella que posee componentes estructurados con dimensiones menores a los 100 nm al menos en una dimensión. Cuando una partícula disminuye en tamaño, una proporción más grande de átomos se encuentran en la superficie en comparación con las que se encuentran en su interior. Por ejemplo, una partícula de 30 nm de tamaño tiene el 5 % de sus átomos sobre su superficie, si su tamaño es de 10 nm entonces la superficie cuenta con un 20 % de sus átomos, y si el tamaño es de 3 nm entonces su superficie cuenta con el 50 % de sus átomos. Así, las nanopartículas poseen un área superficial mucho mayor por unidad de masa que las partículas de tamaño más grande. Una clara aplicación de esto es en la electrocatálisis, donde una cierta cantidad de nanopartículas será mucho más reactiva que aquel compuesto con partículas más grandes.

En otros materiales como en el caso de los sólidos cristalinos, como el tamaño de sus componentes estructurales disminuye, el área interfacial es mucho más grande dentro del material; esto puede afectar notablemente las propiedades mecánicas y eléctricas de dicho material. Por ejemplo, muchos metales están compuestos de pequeños granos cristalinos; los bordes entre los granos desaceleran o detienen la propagación de los defectos cuando el material es tensionado, entregándole así resistencia. Si dichos granos son más pequeños, por ejemplo hasta una escala nanométrica, el área interfacial dentro del material aumenta considerablemente, mejorando su resistencia. En general, se sabe que las nanopartículas tienen un área superficial muy alta y por esto, poseen una alta actividad electrocatalítica [3].

1.2 Electrólisis del agua

El fenómeno de la electrólisis consiste en provocar una reacción no espontánea de reducción-oxidación mediante aplicación, por medio de una corriente eléctrica continua, de una diferencia de potencial tal que suministre la energía necesaria para que ocurra la separación de un compuesto en los elementos que lo conforman. En el caso de la electrólisis del agua, la sustancia a descomponer es H_2O , según la reacción dada por la siguiente ecuación:



La corriente eléctrica continua se aplica mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica, y sumergidos en una disolución. El electrodo positivo se conoce como ánodo, y el conectado al negativo como cátodo. En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre estos y los iones, produciéndose nuevas sustancias.

Se distinguen tres tipos de electrólisis [4]:

- **Electrólisis alcalina:** en estos procesos, los iones OH^- son los encargados del transporte iónico. El electrolito es por lo general una disolución de KOH o de NaOH. Las cámaras anódica y catódica se encuentran separadas por un diafragma o una membrana que impide la mezcla de gases entre ambas cámaras.
- **Electrólisis ácida:** consiste en utilizar un polímero de tipo ácido, denominado PEM (membrana de intercambio de protones), como electrolito para transportar los iones H^+ y al mismo tiempo para separar los gases entre las cámaras electrolíticas. Permite mayor seguridad y fiabilidad, mayor pureza de los gases obtenidos y rangos más elevados de densidad de corriente.
- **Electrólisis de óxido sólido:** permite obtener mayores eficiencias de voltaje en comparación con la electrólisis ácida y alcalina, ya que trabajan a temperaturas muy elevadas. Desde un punto de vista termodinámico, la electrólisis a alta temperatura siempre es más ventajosa que a baja temperatura, ya que el consumo eléctrico es menor. Adicionalmente, el rendimiento global del sistema se mejora al disminuir las pérdidas debidas a la polarización de los electrodos.

En la Tabla 1.1 se muestra un resumen comparativo de las diferentes tecnologías que existen de electrólisis, así como de los materiales habitualmente utilizados como electrodos y electrolito/membrana.

Tabla 1.1. Diferentes tipos de electrólisis [5, 6].

TIPO	TEMPERATURA (°C)	MEMBRANA /ELECTROLITO	ELECTRODOS	SEMIREACCIONES
Alcalina	40-90	NiO, Selemion, Neosepta / KOH, NaOH	Ánodo: Ni, Fe, óxidos metálicos Cátodo: Fe + Ni /Ni-Co, SS316	Ánodo: $2OH^- \rightarrow + \frac{1}{2} O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^-$ Cátodo: $2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow + H_{2(g)} + 2OH^-_{(l)}$
Ácida	20-100	Sólido (membrana PEM)	Ánodo: Grafito + Ti / RuO ₂ , IrO ₂ Cátodo: Grafito + Pt	Ánodo: $H_2O_{(l)} \rightarrow + \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow + H_{2(g)}$
Óxido sólido	700-1000	Óxido de zirconio	Ánodo: Cerámicos (Mn, La, Cr) y Ni Cátodo: Zr y Ni	Ánodo: $2O^{2-} \rightarrow + O_{2(g)} + 4e^-$ Cátodo: $2H_2O_{(g)} + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} + 2H_{2(g)}$

1.3 Electrólisis tipo PEM

Un electrolizador de agua tipo PEM, es un dispositivo electroquímico donde se realiza la reacción de disociación de agua de manera no espontánea, es decir, que requiere la aplicación de energía externa para separar la molécula de agua en moléculas de hidrógeno y de oxígeno. Esta energía es obtenida por el paso de corriente eléctrica a través de dos electrodos, los cuales están divididos por medio de un electrolito sólido, en este caso, una membrana de intercambio protónico (PEM, en inglés, proton exchange membrane). En este dispositivo, la membrana se encuentra hidratada y opera en un ambiente ácido. El transporte de especies a través de la membrana, que suele ser de Nafion® (Dupont), se da mediante los iones hidronio (H₃O⁺) o protones (H⁺), y suele tener un espesor que va desde los 50 µm hasta los 200 µm. Gracias al uso de estas membranas de intercambio protónico, la construcción de este tipo de electrolizadores es más sencilla que en los electrolizadores alcalinos y su respuesta de operación es más rápida, por lo que resultan ser más ligeros y de menor volumen. El único reactivo a utilizar es agua desionizada, por lo cual se obtienen gases de alta pureza, ahorrando en gastos de operación y purificación de gases [7]. En la Figura 1.1 se muestra un esquema representativo del funcionamiento de un electrolizador de agua tipo PEM.

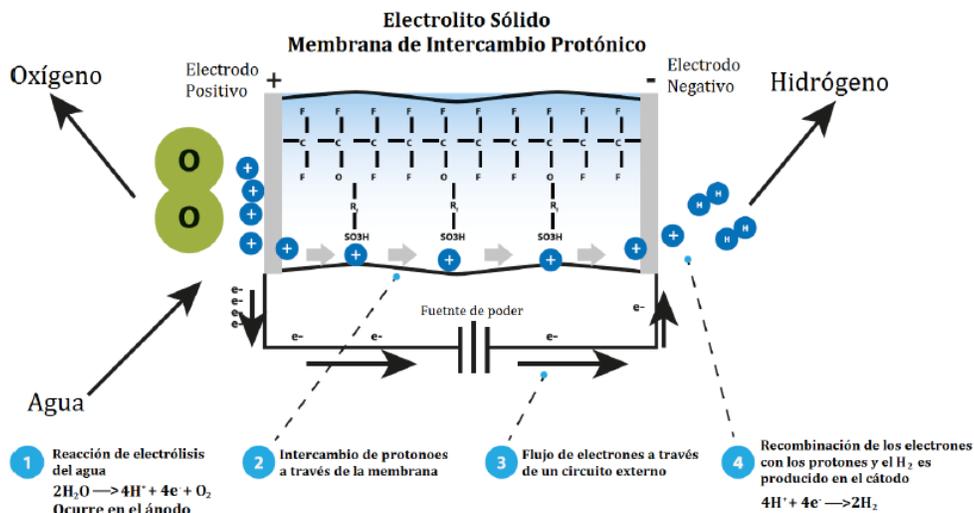


Figura 1.1. Diagrama representativo del funcionamiento de un electrolizador PEM [8].

En electrolizadores de agua tipo PEM el hidrógeno es producido alimentando sólo agua en el ánodo, donde la molécula del agua es descompuesta en oxígeno, protones y electrones. La reacción que ocurre en el ánodo es una reacción de oxidación. El oxígeno atómico se encuentra quimiadsorbido en la superficie del electrocatalizador anódico y ahí se recombina con otro de los átomos quimiadsorbidos, formando así oxígeno molecular. Esta reacción es conocida como la reacción de evolución de oxígeno (REO), representada con la Ecuación 2. Los protones generados son transportados a través de la membrana de intercambio protónico hasta el cátodo. Los electrones generados salen de la celda, cerrando el circuito eléctrico que suministra potencial para llevar a cabo el proceso [9].



En el cátodo, por otro lado, los protones que llegan a través de la membrana de intercambio iónico, se encuentran quimiadsorbidos en el electrocatalizador. Éstos se recombinan con los electrones que llegan a través del circuito externo, formando así las moléculas de hidrógeno, las cuales son desprendidas en forma de gas. Esta reacción es conocida como la reacción de evolución de hidrógeno (REH), está representada en la Ecuación 3.



La reacción de interés en electrólisis PEM es la REO, debido a que representa la mayor fuente de sobrepotencial en la electrólisis del agua [10].

1.3.1. Voltaje real y de operación: sobrepotenciales y curva de desempeño.

En la Figura 1.2 se muestran las diferentes zonas donde puede operar una celda de electrólisis PEM si se fija la presión de celda (P), y se dejan variables la tensión aplicada entre los electrodos de la celda (V) y la temperatura de operación (T), para cualquier valor de intensidad que circula por la celda electrolítica.

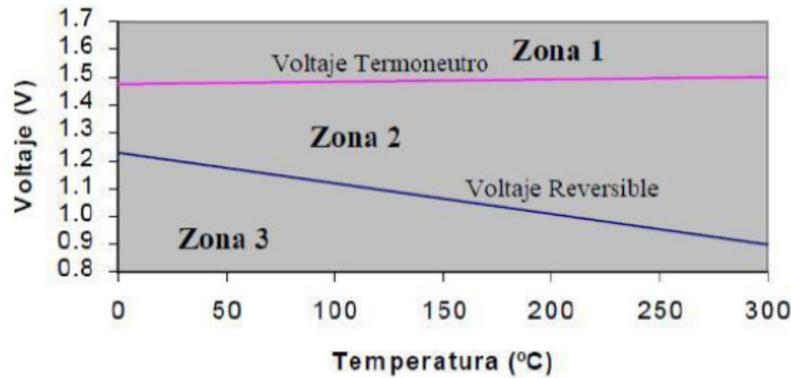


Figura 1.2. Zonas de trabajo de un electrolizador PEM [11].

Según el valor de tensión que se aplique y la temperatura que se controle, se trabajará en una de las tres posibles zonas de funcionamiento de un electrolizador:

- **Zona 1** ($V > V_{tn}$): Se produce la electrólisis, y la potencia aplicada es mayor a la teórica debido a que el exceso de voltaje se degrada en forma de calor calentando al electrolito, siendo este precisamente el calor generador \dot{Q}_{gen} :

$$Q_{zona1} = \dot{Q}_{gen} = (V - V_{tn}) \cdot I \quad \text{Ecuación 4}$$

donde; V es el voltaje real aplicado, V_{tn} es el voltaje termoneutral (1.48 V) y V_{rev} es el voltaje termodinámico (1.23 V).

- **Zona 2** ($V_{tn} > V > V_{rev}$): La electrólisis sólo es posible si se aporta energía adicional en forma de calor. Este calor necesario vendrá definido por:

$$\dot{Q}_{zona2} = (V_{tn} - V) \cdot I \quad \text{Ecuación 5}$$

- **Zona 3** ($V < V_{rev}$): La electrólisis es imposible (se aplica un voltaje inferior al reversible), por lo que no circula ninguna intensidad de corriente entre los electrodos de la celda.

A efectos prácticos, cuando un electrolizador entra en operación, la tensión en la celda siempre es mayor que el voltaje reversible (V_{rev}), e incluso mayor que el voltaje termoneutral (V_{tn}), a causa de las irreversibilidades del proceso real de electrólisis. En general, el voltaje de una celda electrolítica puede expresarse por la suma de las contribuciones del voltaje reversible y de los sobrepotenciales causados por las irreversibilidades:

$$V_{cell} = V_{tn} + \sum \dot{V}_{irreversibilidades} \quad \text{Ecuación 6}$$

Estos sobrepotenciales, causados por las irreversibilidades del proceso, pueden clasificarse del siguiente modo [12]:

- **Sobrevoltaje de activación o de transferencia:** se debe a la energía de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos. Se trata de una pérdida motivada por el hecho de estar limitada la velocidad de transferencia de carga. La elección de un catalizador adecuado y el incremento de la temperatura de operación pueden disminuir el valor de este sobrevoltaje.
- **Sobrevoltaje de concentración:** se debe a las limitaciones en el transporte de masa que ocurren especialmente a altas corrientes. La mayor influencia viene dada por las limitaciones en el transporte de los productos H_2 y O_2 , ya que si no son eliminados tan rápido como se producen, su concentración en el lugar de reacción se incrementa, disminuyendo de esta manera la eficiencia de proceso.
- **Sobrevoltaje óhmico:** Son debidas principalmente a la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos. Son proporcionales a la densidad de corriente, por lo que pueden modelarse mediante la ley de Ohm.

Por lo tanto, el sobrepotencial total de un proceso de electrólisis estará dado por la suma algebraica de, en principio, todos los sobrevoltajes indicados anteriormente.

La curva característica o de polarización de un electrolizador PEM modela la cinética de la reacción de electrólisis del agua y determina los diferentes puntos de operación donde trabaja, Figura 1.3 Además, pone de manifiesto el efecto de los sobrevoltajes debidos a las irreversibilidades producidas en el proceso y permite determinar la eficiencia [13].

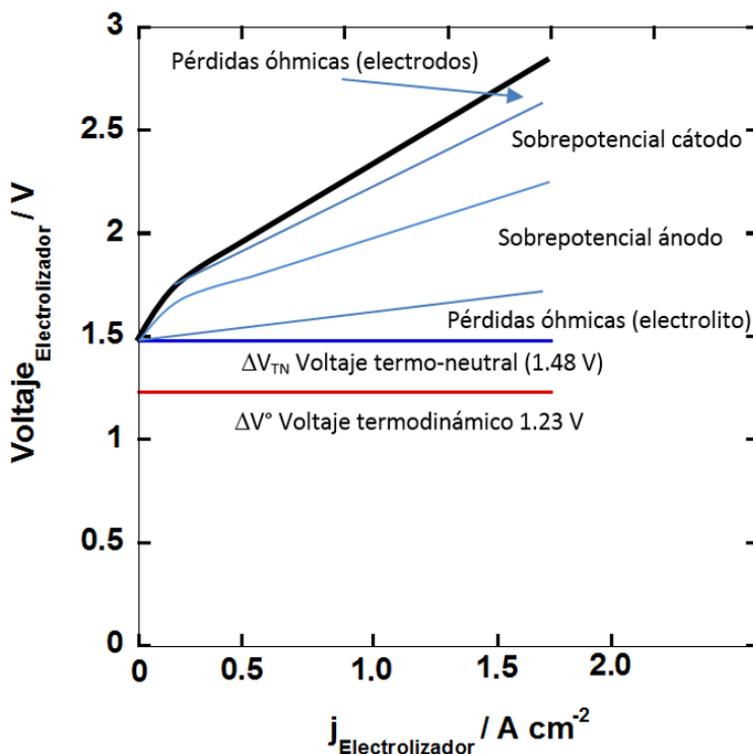


Figura 1.3. Curva de desempeño de un electrolizador PEM.

En la Figura 1.5 se observa que para densidades de corriente (i) intermedias y altas ($> 0.5 \text{ A/cm}^2$), el comportamiento de la curva es lineal debido a que las pérdidas dominantes son las óhmicas. Sin embargo, para muy bajas densidades de corriente ($< 0.5 \text{ A/cm}^2$), cuando los fenómenos de transferencia de masa son despreciables, la reacción global estará determinada por la transferencia de carga, observándose que la curva de polarización tiene un comportamiento exponencial de la corriente respecto al voltaje aplicado.

Las curvas que representan una mayor temperatura de operación (T) están por debajo de las de menor temperatura. Esto quiere decir, que para una misma tensión aplicada en bornes de una celda electrolítica (V) se obtiene una mayor densidad de corriente a mayor temperatura, es decir, es conveniente trabajar a mayores temperaturas ($< 90 \text{ }^\circ\text{C}$), sin perjudicar o dañar los elementos constructivos de la celda [13].

1.3.2. Componentes de un electrolizador tipo PEM

En una celda de electrólisis PEM, se usa una membrana polimérica ácida como electrolito que separa las dos semi-celdas. Los electrodos, que son los portadores de las capas catalíticas y que pueden estar directamente depositados sobre la membrana o sobre los distribuidores de corriente y de flujo (metálicos), forman junto con la membrana, el MEA (*Membrane Electrode Assembly*, por sus siglas

en inglés), que es el corazón de un electrolizador de agua tipo PEM. Aquí es donde se realiza la electrólisis del agua, generando por un lado hidrógeno y por el otro oxígeno. La función de esta membrana es actuar como electrolito, separando ánodo de cátodo y evitando la mezcla de ambos gases una vez que son generados.

La membrana se encuentra en contacto con los electrocatalizadores (generalmente Pt del lado del cátodo, e IrO₂ o RuO₂ del lado del ánodo) que a su vez se encuentran en contacto con un difusor de gases (tela de carbón del lado del cátodo y titanio poroso del lado del ánodo, o incluso Ti en ambos). Estos a su vez, se encuentran en contacto con una malla distribuidora de corriente o una serie de canales, que permiten al mismo tiempo, sacar los gases producidos en la superficie de los electrodos y dirigir el agua hasta los puntos de reacción. Se emplean además sellos y juntas para evitar la fuga de líquidos o gases. Por último, se colocan las placas finales, las cuales dan soporte a todos los ensambles, permiten la entrada de los líquidos y la salida de los gases. El esquema con todos los componentes se muestra en la Figura 1.4.

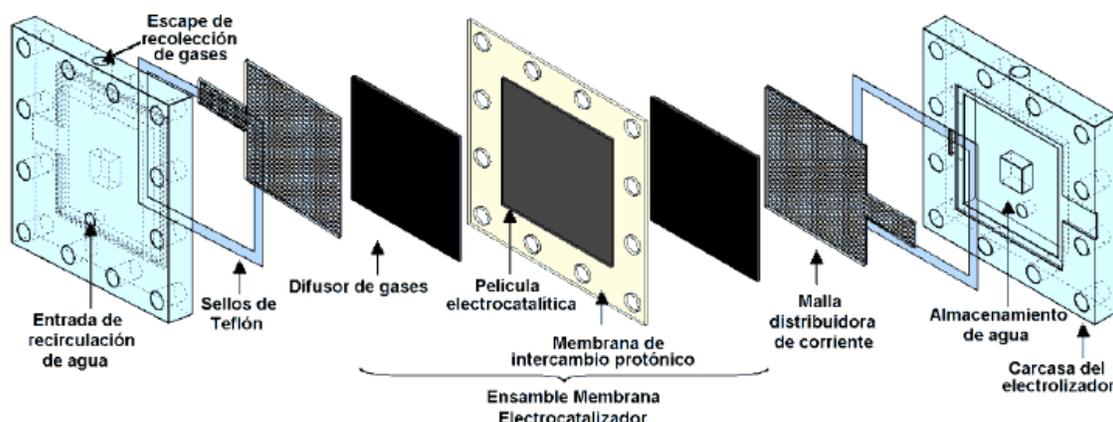


Figura 1.4. Componentes de un electrolizador tipo PEM [14].

1.3.3. Importancia del Ensamble Membrana Electrodo (MEA)

Un papel crítico en el funcionamiento de un electrolizador de membrana de intercambio protónico lo juega la interfase que se forma entre el reactivo que es agua, el electrolito y el electro-catalizador de los electrodos. No es de extrañar que el mayor esfuerzo de investigación en este tipo de electrolizadores, se dedique actualmente a reducir la carga catalítica y el espesor de sus componentes y al mismo tiempo refinar y mejorar la estructura de los electrodos y su interacción con el electrolito, con el fin de obtener el mejor desempeño electroquímico al menor costo posible [2, 15, 16, 17].

La estructura central de un electrolizador de membrana de intercambio protónico (Figura 1.5) es el ensamble membrana electrodo, MEA. El MEA consiste de una estructura de cinco capas en cuyo centro se encuentra una membrana de intercambio protónico separa la estructura de los electrodos ánodo y cátodo. Cada electrodo consiste de un difusor de gases con una capa de electro-catalizador que se localiza entre la membrana y el difusor.

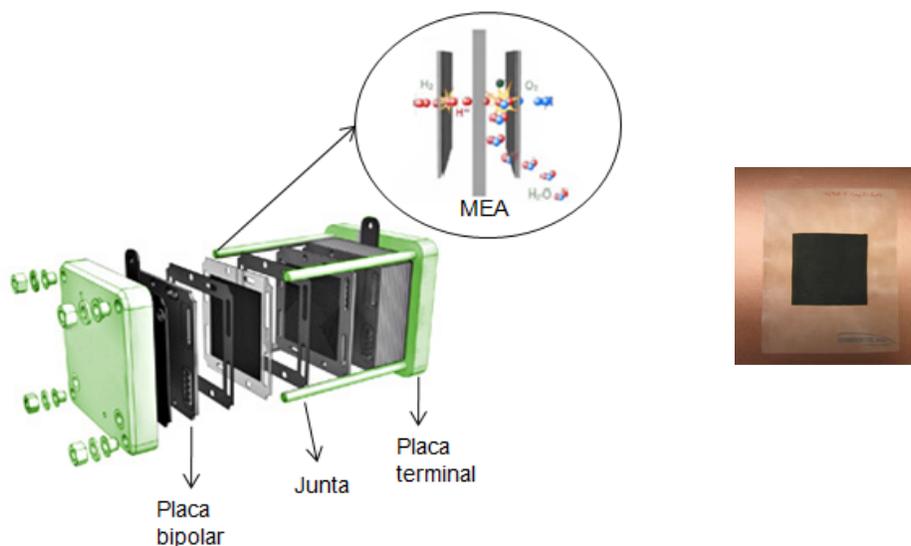


Figura 1.5. a) Stack electrólisis PEM. Fuentes [18, 19], b) MEA Lynntech™.

Los electrodos con materiales nanométricos han mostrado un alto desempeño en la REO y esta alta actividad depende del tamaño de las partículas, de la naturaleza del soporte y del método de preparación. La mayor parte de los estudios sobre electro-catalizadores se han realizado en materiales fabricados mediante depósito o adsorción de un metal sobre otro, actualmente los estudios se hacen sobre materiales soportados.

Las funciones de los electrodos son [15, 17]:

- Proporcionar sitios superficiales en los cuales se lleven a cabo las reacciones de transferencia electrónica.
- Conducir los electrones hacia el circuito externo.
- Conducir los iones desde o hacia la interfase una vez que estos se forman.

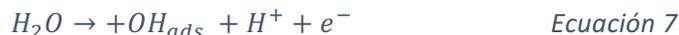
El material del electrodo deber ser electro-catalítico, con el fin de incrementar la velocidad de la reacción de transferencia electrónica, además de ser poroso y conductor.

El MEA se soporta en un par de mallas distribuidores de corriente, los cuales ayudan a una efectiva distribución de los gases producidos a lo largo de la superficie de los electrodos [20].

1.4 Reacción de Evolución de Oxígeno (REO)

Como se mencionó anteriormente la reacción de evolución de oxígeno, en el proceso de electrólisis representa la principal fuente de sobrepotencial y es la etapa limitante del desempeño del electrolizador. La razón es que su mecanismo involucra tres o más etapas y los intermediarios son especies muy energéticas lo que significa altas energías de activación para la reacción. Por sus características tan demandantes, los ánodos para evolución de O₂ han requerido constante investigación en la optimización de los electrocatalizadores empleados para que operen a un menor voltaje y mejoren su estabilidad [14].

Dependiendo del electrocatalizador, se pueden originar diferentes mecanismos de reacción de las especies adsorbidas para la REO en medio ácido, donde todos involucran más de tres etapas, a la cual se le denomina adsorción disociativa del agua con la transferencia del primer electrón del átomo de oxígeno hacia el electrodo. La etapa inicial para todos los mecanismos es representado por la Ecuación 7. La pendiente de Tafel teórica se obtiene a partir de la ecuación de Tafel, empleando mecanismo multietapas. La pendiente de Tafel (b) es una forma de diagnóstico para determinar mecanismos de reacción. Valores determinados de (b) están relacionados con mecanismos de reacción definidos. Su representación gráfica es E vs log i.



En el caso de la electrólisis ácida, los mecanismos de reacción inician con la Ecuación 7. Si el material enlaza débilmente al OH_{ads}, tendrá altos sobrepotenciales para la OER. Esta reacción será entonces la etapa limitante y, presentará una pendiente de Tafel cercana a 120 mV dec⁻¹. En caso de que el OH_{ads} sea adsorbido fuertemente, alguna de las etapas posteriores será la determinante de la reacción [21].

Después de la etapa inicial, se pueden distinguir tres rutas:

Ruta del óxido químico



Si la etapa (Ec. 8) es la limitante, es decir que es la etapa más lenta, se trata de un mecanismo EEQ (electroquímico, electroquímico, químico), prediciéndose una pendiente de Tafel de 30 mV dec⁻¹. Si la etapa limitante de la reacción fuese la ecuación (Ec. 9), el mecanismo sería de tipo EEEQ, con una pendiente de Tafel de 15 mV dec⁻¹. Dichos materiales serían altamente activos.

Ruta del óxido electroquímico





Para estas reacciones, si la etapa limitante fuera la ecuación (Ec. 10), el mecanismo sería tipo EE con una pendiente de Tafel de 40 mVdec^{-1} .



La pendiente en este caso sería de 60 mVdec^{-1} , y sería explicado por un mecanismo EQ cuando la etapa limitante de la reacción es la etapa (Ec. 12) [14, 22 - 28].

La reacción ocurre posiblemente en un defecto en la superficie, o en un sitio activo, por lo que la velocidad de reacción también dependerá del número de sitios disponibles. El número de sitios activos está dado por el área de la superficie del electrocatalizador. Para obtener una zona activa más amplia con la misma cantidad de metal noble, el tamaño de partícula debe ser pequeño.

Capítulo 2 Estado del Arte

2.1 Materiales activos para la REO

La reacción de evolución de oxígeno, se realiza sobre la superficie de óxidos metálicos [8,22 - 24], ya que sobre la superficie de un metal, el enlace M-O resulta ser más estable que la energía de disociación O-O. Más que los óxidos electroquímicos, los óxidos térmicos han mostrado tener una mayor estabilidad en dicha reacción. Se ha encontrado que el RuO_2 es el material más activo electrocatalíticamente para la REO en medio ácido. No obstante, el IrO_2 se ha considerado como el más estable. La entalpía de transición del óxido al estado superior de oxidación (ΔH_t) involucrados en la producción de O_2 gobierna la actividad electrocatalítica de los diferentes materiales para la REO. Esto permite la construcción de curvas volcán, donde se muestra la actividad electrocatalítica vs ΔH_t , para diferentes materiales [22].

La Figura 2.1 muestra la curva volcán para la REO donde se compara la actividad catalítica de diferentes óxidos. La actividad electrocatalítica (medida como sobrepotencial anódico) está relacionada con la entalpía para que los óxidos formen un estado de oxidación más alto desde un estado de oxidación más bajo. Esto podría estar relacionado con la resistencia de la unión M-O [23]. Se puede apreciar que en la parte ascendente de la curva se encuentran óxidos como el PbO_2 que es un electrocatalizador pobre para la REO, en el otro extremo se encuentran materiales como el Fe_2O_3 que se oxidan fácilmente hasta compuestos difíciles de descomponer. En el ápice se encuentran los mejores electrocatalizadores, IrO_2 y RuO_2 , y siguen siendo estudiados profundamente como materiales anódicos para electrolizadores tipo PEM [24].

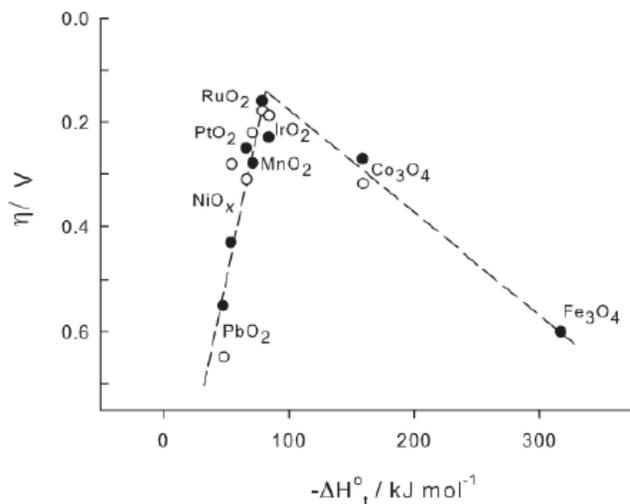


Figura 2. 1. Curva volcán de la actividad electrocatalítica de óxidos metálicos en la REO [24].

Los elementos nobles, como el Ir o el Ru son los más usados para hacer estos catalizadores porque ofrecen alta resistencia a la corrosión y favorecen la actividad catalítica [23]. No obstante, el iridio no es solo considerado un problema por su actual elevado coste, sino por las previsiones de futuro que deparan una situación aún más limitante que la actual [25]. Existe mucha literatura publicada

en la que los fabricantes afirman haber reducido el uso de materiales nobles a 3 mg/cm^2 en productos comerciales y a 2 mg/cm^2 en productos pre-comerciales, pero aun es necesario seguir reduciendo estas necesidades [26]. Investigaciones actuales incluyen estructuras de soporte avanzadas, mezclas de óxidos metálicos y nanoestructuras, aunque no son los únicos campos de investigación. En dichas investigaciones no se termina de comprender, a día de hoy, cómo afectan a la durabilidad y la eficiencia por lo que sigue siendo necesaria más investigación [27, 28].

Muchos tipos de materiales han sido descubiertos como electrocatalizadores para la REO. La necesidad de electrocatalizadores activos, estables y baratos han motivado varias investigaciones, lo que resulta en el desarrollo de materiales estructurados que funcionan como catalizadores [3]. La naturaleza tanto de la fase activa como la del material soporte tienen gran influencia sobre la actividad de los electrolizadores, esto es, tamaño de partícula, morfología y composición del mismo material.

2.2 Materiales soportados para la REO

Como se mencionó un electrocatalizador necesita tener la mayor área superficial posible, por esto es que el metal activo se dispersa sobre un material conductor [29, 30]. Los catalizadores soportados son sistemas heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales nobles, se deposita en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso, llamado soporte. Algunos soportes habituales son: óxidos de aluminio, gel de sílice, óxidos de magnesio, de titanio, de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, cerámicas y carbones activados. Las principales razones por las cuales se utilizan catalizadores soportados en la industria son:

- a) **Precio.** Los componentes catalíticamente activos de un catalizador suelen ser metales de alto precio, pero al estar finamente dispersos representan solo una pequeña parte de la masa del catalizador total.
- b) **Actividad.** Un soporte adecuado, con elevada área superficial, facilita la dispersión de la fase activa del catalizador e incrementa la actividad, esto da lugar a altas velocidades y cortos tiempos de reacción.
- c) **Selectividad.** Los soportes pueden afectar a la selectividad de los catalizadores, al interaccionar con la fase activa del mismo, o bien, de una manera estructural, al favorecer la accesibilidad de determinados reactivos o la salida de ciertos productos.
- d) **Regenerabilidad.** El soporte suele facilitar la separación de los catalizadores y productos, de manera que facilitan los procesos de regeneración y ayudan a que los costos de los procesos se mantengan bajos.

Los factores que afectan estas características suelen ser controlados, además de la fase activa, por la elección del soporte y la dispersión de esta fase activa en su superficie. En definitiva la naturaleza del sistema de reacción condiciona el tipo de soporte, al igual que el resto del catalizador. Así el soporte debe de ser estable en las condiciones del proceso y regeneración, y no interactuar con el solvente o los productos.

Lo anterior ha puesto de manifiesto la importancia de los soportes como una medida de aumentar el grado de dispersión de los electrocatalizadores y la estabilidad global de los mismos. La idea central en los procedimientos combinatoriales entre catalizadores y soportes es explotar los efectos sinérgicos entre materiales [31].

Por esta razón la fase metálica no puede ser usada como un electrocatalizador individual sino que debe incorporarse en los llamados material soporte con el fin de evitar las desventajas anteriores. Así, el principal papel del material soporte es brindar una buena dispersión de la fase catalítica y evitar la aglomeración de las mismas. En la Tabla 2.1 se mencionan los más utilizados para la REO .

Tabla 2.1. Materiales soporte utilizados para la REO [32, 33, 34, 35, 30, 36, 37]

Material	Observaciones
TiO_2	Baja conductividad electrónica y pasivación del electrodo, permeabilidad
SnO_2	Composición recomendable 50-60 % mol buena estabilidad, resistividad en función del método de síntesis
SnO_2-Sb	Buena estabilidad, reducción de la aglomeración, incremento de la conductividad, material inerte

Resaltando el área de interés deseada, el estudio se enfocará en el SnO_2-Sb como soporte catalítico en los electrolizadores, en base a lo reportado recientemente en la literatura el SnO_2-Sb tiene un campo de aplicación en la catálisis, a fin de mejorar sus propiedades (conductividad, área superficial, corrosión y resistencia). Previo a este trabajo se demostró que el SnO_2-Sb puede ser un soporte efectivo para la REO en los electrocatalizadores tipo PEM [38].

Con base a lo anterior en este trabajo de tesis se sintetizó por el método de sol-gel el SnO_2-Sb (material soporte), se aplicó el método de descomposición térmica en fase vapor [38, 39], para incorporar partículas de óxidos metálicos, para él Ru-Ir-Co-O (fase activa), se evaluó su comportamiento electrocatalítico en la REO.

2.3 Ensamble Membrana electrodos (MEAs) para la REO

La fabricación del MEA consiste en el ensamblado de la membrana y los electrodos. Con esto se consigue minimizar la distancia entre ánodo y cátodo disminuyendo así la resistencia eléctrica entre estos electrodos.

La membrana debe ser correctamente ensamblada con los electrodos, de manera que facilite:

- Buena adhesión del catalizador a la membrana.
- Baja resistividad entre la capa catalítica y la membrana.
- Un punto triple donde el reactante, electrolito y electrones estén en contacto.
- Una estructura que permita facilitar el transporte de agua a la zona catalítica activa.
- Fácil liberación de las burbujas de gas.
- Una ruta de filtración que permita obtener una capa con alta conductividad eléctrica.

Principalmente existen dos métodos para la preparación de MEAs, que difieren en la fase de deposición de dicha capa catalítica, o bien se deposita la capa catalítica directamente sobre la membrana o sobre el difusor de agua y gases. [40]

De la bibliografía específica sobre ensamblado de MEAs para electrólisis PEM se deduce que, siempre que los difusores de agua y gases utilizados se basen en capas metalizadas de Ti, el ensamblado se realiza en tres capas, depositando los electrodos directamente sobre la membrana por las técnicas usualmente utilizadas para tecnologías de celdas de combustible (spray, aerografía, rolling, pintado, serigrafía, evaporación, sputtering, electrodeposición, etc). La deposición de la capa catalítica sobre el difusor de agua y gases solo es posible en los casos en los que el electrodo catódico utilice como difusor de agua y gases papel o tela de carbón. Aunque esta no sea una solución habitual y en la mayoría de los casos la deposición se realice en tres capas y los difusores de agua y gases de Ti se unirán a el MEA en el ensamblado del arreglo [41].



Figura 2.2. Fabricación del MEA para electrólisis.

En el proceso de ensamblado de un MEA el paso más complicado es la preparación de la tinta catalítica. Esta tinta suele estar formada por el catalizador, una solución polimérica y distintos disolventes y debe ser totalmente homogénea por lo que requiere de la realización de diversas técnicas de caracterización para garantizar un resultado reproducible. Además, debe ser distribuida sobre la superficie de forma que pueda garantizar la homogeneidad del MEA. La impregnación del electrodo con el material del que esté compuesta la membrana incrementa las prestaciones del MEA ya que se establece una conexión directa entre el catalizador y la membrana [42, 43].

Para la preparación de la tinta en el ánodo, tratándose de sistemas metálicos, no es recomendable la precipitación química ya que fomenta la corrosión del catalizador. Para la preparación del sistema $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ del ánodo se pueden emplear dos métodos: (a) calcinación de la sal precursora sobre un soporte de Ti poroso, (b) preparación del polvo metálico y promover la deposición sobre la membrana por calor y presión, cepillado o esprayado.

Aunque el método más comúnmente utilizado para el ensamblado de los componentes es el prensado en caliente, a una temperatura adecuada para no deteriorar la membrana, este proceso también puede realizarse a vacío o de presión sin temperatura [42] .

Capítulo 3 Desarrollo Experimental

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe el desarrollo experimental para la síntesis y caracterización de los electrocatalizadores y soportes estudiados. La Tabla 3.1 describe los materiales empleados y la nomenclatura utilizada para su identificación a través de todo el texto y las figuras.

Tabla 3.1. Materiales sintetizados y comerciales utilizados en este estudio.

Material	Descripción	Soporte nombre	Fase Activa nombre	Electrocatalizador nombre
Sb - SnO₂	Sintetizado por Sol-gel en este estudio	ESIQIE		
Ir_{0.2}Ru_{0.4}Co_{0.4} - O	Nanopartículas sintetizadas por descomposición térmica en fase vapor, en este estudio		Óxidos	
Sb - SnO₂ Wuhan	Sintetizado por Sol-gel en Wuhan University	Wuhan		Óxidos / Wuhan
Sb - SnO₂ NanoArc®	Producto comercial (NanoArc® No. 44930)	NanoArc		Óxidos / NanoArc
0.25IrO₂ - 0.75RuO₂	Producto comercial (RuO ₂ Sigma Aldrich ID 24852387, IrO ₂ Sigma Aldrich ID 24854286)			O. Comerciales

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de bloques del desarrollo experimental. Se utilizaron tres diferentes materiales soporte denominados ESQIE, Wuhan y NanoArc. El soporte ESQIE fue un material sintetizado por Sol-gel, el cual es un óxido de estaño dopado con antimonio con un dopaje de 11 % atómico de Sb con respecto al SnO₂. El soporte Wuhan fue sintetizado en el grupo de trabajo por la ruta Sol-gel en la Universidad de Wuhan, China, con un dopaje de 20 % atómico de Sb. El soporte NanoArc® es un material comercial, con un dopaje de 15% atómico.

Para la síntesis de los electrocatalizadores se incorporó una fase activa sobre los materiales soporte. La fase activa consistió de nanopartículas de Ir, Ru y Co sintetizadas por el método de descomposición térmica en fase vapor. Así entonces se evaluaron electroquímicamente los electrocatalizadores; Óxidos / Wuhan, Óxidos / NanoArc y como electrocatalizador de referencia la mezcla de óxidos comerciales RuO₂: IrO₂ a la cual se le denominó O. Comerciales. Esta mezcla se preparó con una relación de RuO₂: IrO₂ 75:25 % peso.

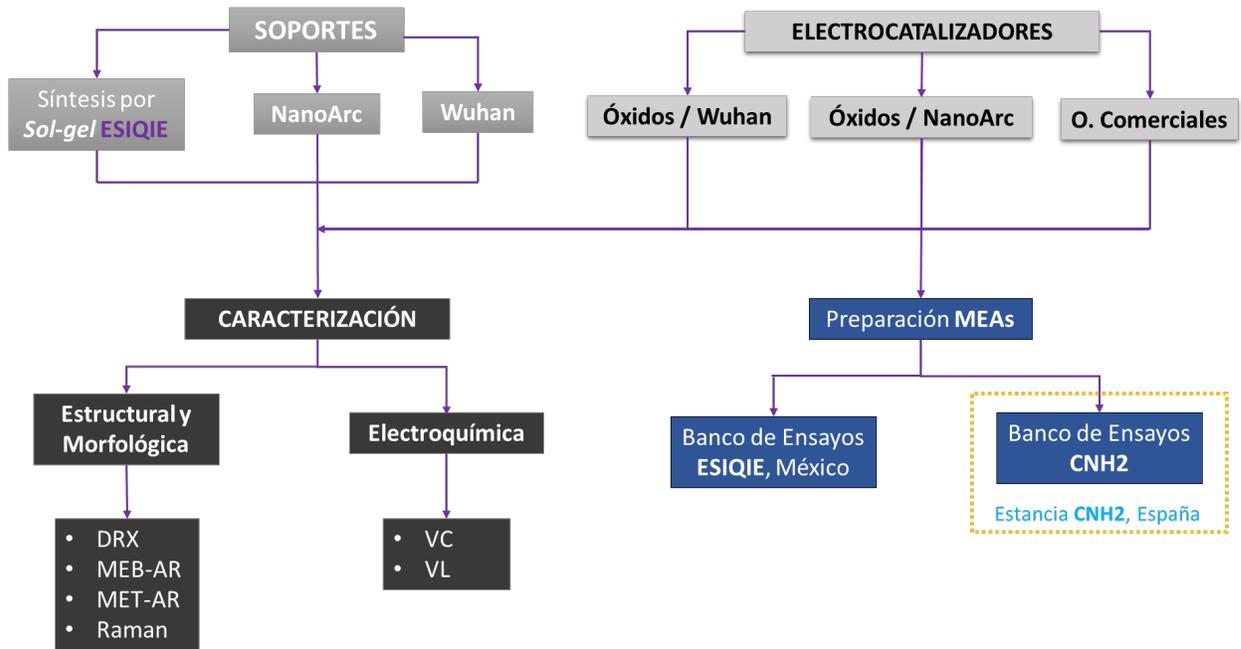


Figura 3.1. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.

3.1. Síntesis por Sol-gel para el soporte ESIQIE

Las nanopartículas del soporte ESIQIE se sintetizaron por medio de la ruta sol-gel. Para la síntesis del soporte ESIQIE se emplearon los siguientes reactivos: como precursor tetracloruro de estaño pentahidratado, alcohol etílico absoluto como solvente, acetilacetona para promover la hidrólisis y tricloruro de antimonio como precursor dopante.

En un vaso de precipitados se pesó la cantidad de precursor cloruro de estaño pentahidratado y en otro la cantidad del agente dopante tricloruro de antimonio. En ambos vasos se adicionaron 100 ml de alcohol etílico absoluto y se agitaron por 10 min a temperatura ambiente, por separado. Una vez disueltos los precursores se adicionaron en un matraz de tres bocas colocado sobre una parrilla de agitación magnética. En seguida, se adicionó la acetilacetona gota a gota y se dejó en agitación para formar el gel. Posteriormente, el gel se dejó reaccionar bajo agitación magnética a una temperatura de 75 °C por 4 h. Los polvos obtenidos fueron evaporados y sometidos a un tratamiento térmico de 700 °C por 5 h en atmósfera de aire [44]. El procedimiento se esquematiza en la Figura 3.2.

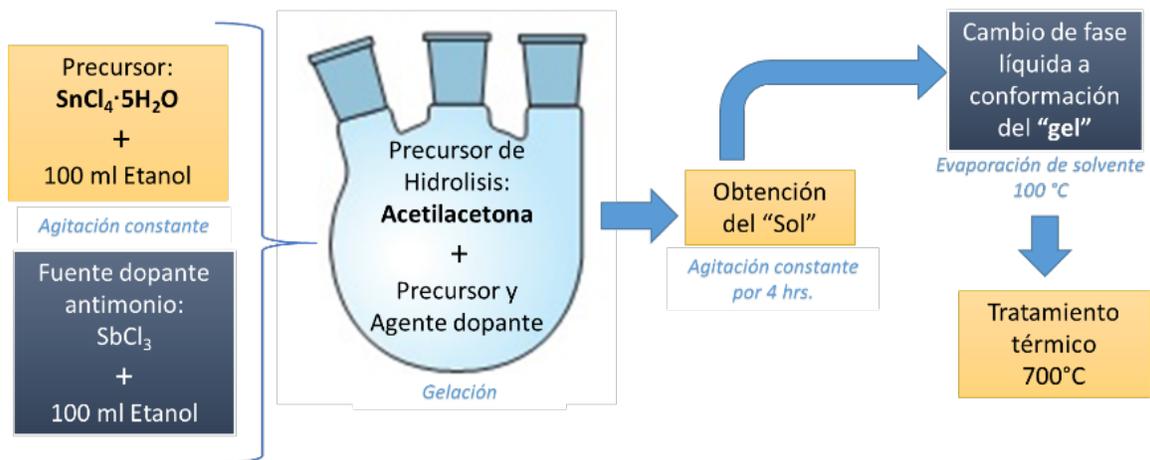


Figura 3.2. Método de síntesis por sol-gel de material soporte (ESIQIE).

3.2 Incorporación de la fase activa sobre el soporte

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de la fase activa sobre los soportes Wuhan y NanoArc, se propuso la siguiente relación estequiométrica $Ru_{0.4}Ir_{0.2}Co_{0.4}O_2/Sb - SnO_2$, considerando los pesos moleculares reportados en la Tabla 3.2:

La cantidad de precursor metal-orgánico para incorporar las partículas de Óxidos, se calculó a través de la ecuación XX:

$$C_{PM} = \left(Total_{\text{óxidos}} \cdot (Rel_{\text{esteq}_{Ox-ind}}) \cdot \left(\frac{PM_{AcAcet}}{PM_{\text{óxido}}} \right) \right) \times \left(\frac{97}{100} \right) \quad \text{Ecuación 15}$$

Tabla 3.2. Peso molecular, fórmula de los precursores, óxidos y soporte.

Nombre	Fórmula	Peso Molecular
Acetilacetato de iridio	$C_{10}H_{14}O_4Ir$	489.59 g/mol
Acetilacetato de rutenio	$C_{15}H_{21}O_6Ru$	398.39 g/mol
Acetilacetato de cobalto	$C_{10}H_{14}CoO_4$	257.15 g/mol
Óxido de iridio	IrO_2	224.19 g/mol
Óxido de rutenio	RuO_2	133.06 g/mol
Óxido de cobalto	Co_3O_4	240.79 g/mol
Óxido de estaño dopado con antimonio (ATO)	$Sb - SnO_2$	151.19 g/mol

Donde C_{PM} es la cantidad de precursor metalorgánico ($C_{10}H_{14}O_4Ir$, $C_{15}H_{21}O_6Ru$, $C_{10}H_{14}CoO_4$), $Total_{\text{óxidos}}$ corresponde a la cantidad total de Óxidos (Ru-Ir-Co-O) con respecto al soporte, $Rel_{\text{esteqOx-ind}}$ es la relación estequiométrica de los óxidos individuales, PM_{AcAcet} y $PM_{\text{óxido}}$ son los pesos moleculares de los precursores metalorgánicos y de los óxidos individuales y finalmente la división (100/97) es la relación de pureza del precursor utilizado.

La incorporación de los Óxidos a las nanopartículas del soporte Wuhan y NanoArc se realizaron mediante descomposición térmica en fase vapor, en un horno tubular como se muestra en la Figura 3.3.

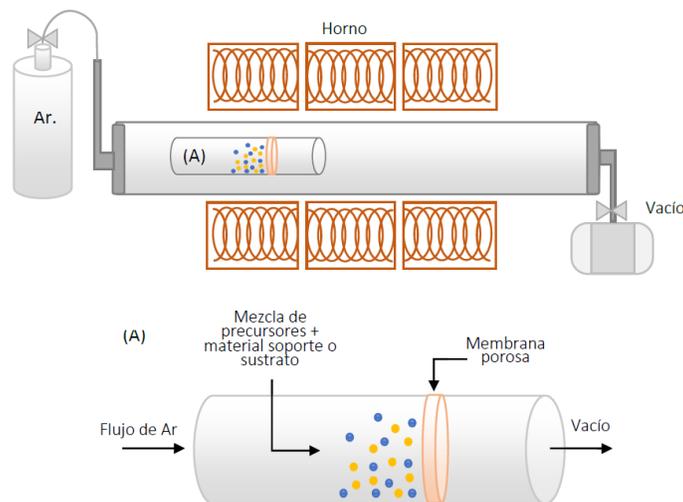


Figura 3.3. Diagrama del proceso de descomposición térmica en fase vapor en un horno tubular con un inserto a mayor amplificación (A) del reactor horizontal.

El proceso consistió en dos etapas:

Etapas 1

Se mezcló homogéneamente el precursor metal-orgánico (acetilacetonatos de Ru, Ir, Co) y el material soporte (ATO), en una relación peso 1:1, se colocaron dentro de un reactor de borosilicato con membrana porosa a una presión de 5-15 Torr a una temperatura de 180 °C durante 10 min. En esta etapa se lleva a cabo la descomposición térmica de los precursores metal-orgánicos ya que se genera la fase vapor.

Etapas 2

El reactor es llevado a una temperatura de 400 °C, introduciendo un flujo de argón de 100 cm³/min durante 10 min. Las condiciones de trabajo para la incorporación de las nanopartículas metálicas con el soporte se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de trabajo para la descomposición térmica en fase vapor

1° Etapa		Condiciones de trabajo	
Temperatura de evaporación del precursor / T_{evap}		180 °C	
Tiempo / t		10-15 min	
Presión total / P_{tot}		5 -15 Torr	
2° Etapa		Condiciones de trabajo	
Temperatura de evaporación del precursor / T_{desc}		400 °C	
Tiempo / t		10-15 min	
Flujo de argón		100 cm ³ / min	
Presión total/ P_{tot}		5- 15 Torr	

3.3 Caracterización estructural y morfológica

La caracterización para los materiales soporte ESIQIE, NanoArc y Wuhan, los electrocatalizadores Óxidos /Wuhan y Óxidos/ NanoArc sintetizados y para el material O. Comerciales se realizó mediante diferentes técnicas para investigar su estructura cristalina, morfología, composición elemental y dispersión de la fase metálica de los materiales obtenidos en esta investigación. Para esto se ocupó: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución (MEB-AR), Espectroscopia Raman y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR).

Así mismo se caracterizó por Microscopia Electrónica de Barrido, la superficie del MEA (Ensamble Membrana Electrodo) conformada por Óxidos/ NanoArc y para el MEA conformada por O. Comerciales.

3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de DRX se utilizó para conocer la estructura cristalina de los materiales descritos, así como el tamaño de partícula mediante un difractómetro marca Bruker, modelo D8 Focus equipado con un detector de alta velocidad Lynx Eye y una radiación monocromática Cu-K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), utilizando las siguientes condiciones 35 kV y 25 mA, una velocidad de barrido de 4°/min en un rango de ángulo de Bragg de 20° - 100° con incremento de 0.02°.

3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución (MEB-AR)

La morfología y los elementos presentes de los materiales descritos se realizaron empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de la marca JEOL Field Emission SEM-6701F, acoplado con un detector para microanálisis, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) y un Microscopio Electrónico de Barrido de la marca JEOL-JSM-6010PLUS /LA, con un detector de energías dispersivas de rayos X

para microanálisis, *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS), perteneciente al *Laboratorio de Caracterización de Materiales* del CNH2, España.

Para la caracterización por MEB en el caso particular de las MEAs, se siguió un protocolo de corte con Nitrógeno líquido. El MEA fue envuelta en papel aluminio y posteriormente se introdujo en nitrógeno líquido. Después de varios minutos se sacó el MEA y se fracturó fácilmente por efecto de la baja temperatura. Así, se preparó una superficie de fractura para su observación por MEB.

3.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR)

El tamaño de partícula y las distancias interplanares de los materiales Óxidos / NanoArc y O. Comerciales se estudiaron mediante Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR), usando un Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2100. Se utilizó el sistema Gatan Digital Micrograph para la medición.

La preparación de las muestras consistió en una dilución-dispersión del material en alcohol isopropílico (C_3H_8O) utilizando un baño ultrasónico durante 60 min. Se tomó una alícuota con ayuda de una micropipeta y se colocó en una rejilla de cobre para MET. Se dejó secar durante 20 min y se volvió a colocar otra alícuota sobre la misma rejilla y finalmente se dejó secar a temperatura ambiente por 30 min para poderse observar en el microscopio.

3.3.4 Espectroscopia Raman

Los modos vibracionales de los materiales Óxidos / NanoArc y O. Comerciales fueron investigados por espectroscopia Raman usando un espectrómetro Jobin Yvon Horiba HR 800 con un láser de una longitud de onda de 552 nm en el intervalo de 300 a 1200 cm^{-1} .

3.4 Caracterización electroquímica

Para los estudios electroquímicos fue empleada una celda de vidrio de tres electrodos, el electrolito soporte fue una solución ácida 0.5 M de H_2SO_4 saturada con Ar, un electrodo de referencia de sulfatos Hg/Hg_2SO_4 ($E = 0.680\text{ V} / ENH$) y una malla de Pt como contra electrodo. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo con un soporte de teflón con un área de 0.196 cm^2 .

Todas las pruebas electroquímicas se realizaron empleando un potenciostato / galvanostato AUTOLAB DIFERENTIA ELECTROMETER AMPLIFIER PGSTAT12/30/302, las mediciones se registraron en un software NOVA 1.11. Además para las pruebas de EDR se utilizó un rotor Pine modelo 636, conectado a un controlador de la velocidad de rotación de 1 rpm hasta 10 000 rpm y la corriente fue normalizada al área del electrodo.

La tinta para el material sintetizado mediante descomposición térmica en fase vapor fue preparada mezclando 3 mg de electrocatalizador, 53 μl de Nafion® (wt%, Aldrich) y 320 μl de etanol. Esta

mezcla fue colocada en un baño ultrasónico por un periodo de 1 hora, con el fin de obtener una buena dispersión de las nanopartículas en la suspensión. Una alícuota de 8 μl fue depositada en la superficie pulida y limpia del electrodo de carbón vítreo, donde se dejó secar por 20 minutos.

En la Tabla 3.4 se muestra la composición de las tintas empleadas para la caracterización de los electrocatalizadores soportados y comerciales. En ella se muestra la cantidad empleada, así como el volumen de etanol y Nafion[®] utilizado, para su posterior dispersión, con el fin de comparar su desempeño.

Tabla 3.4. Composición las tintas electrocatalíticas empleadas para caracterización en celda.

Electrocatalizador	Soporte	Cantidad (mg)	Nafion [®] 5 w% (μl)	Etanol grado cromatográfico (μl)
	ESIQIE	3	53	320
	Wuhan	3	53	320
	NanoArc	3	53	320
Óxidos / Wuhan		3	53	320
Óxidos / NanoArc		3	53	320
O. Comerciales		3	53	320

3.4.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) se realizó con la finalidad de obtener el perfil electroquímico del electrocatalizador sintetizado, soporte y comercial, empleando una ventana de potencial desde 0.1 a 1.4 V / ENH con una velocidad de barrido de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para determinar la actividad interfacial electrodo-electrolito como una medida indirecta del área activa de los materiales soporte se calculó la capacitancia, para los cual se realizaron CV a diferentes velocidades de barrido, empleando una velocidad inicial de 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando un incremento de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4.2 Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV)

Para evaluar la cinética de la REO en los electrocatalizadores sintetizado por descomposición térmica en fase vapor y comerciales, se empleó voltamperometría de barrido lineal (LSV) a una velocidad de barrido de 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en dirección anódica desde 1.3 a 1.68 V / ENH. Con el fin de evitar la formación de burbujas grandes de O_2 sobre la superficie del electrodo, éste se mantuvo a una velocidad de rotación de 900 rpm.

3.5 Desempeño del electrolizador PEM

Una vez que se determinó la actividad electrocatalítica de los catalizadores sintetizados es muy importante determinar su desempeño en una celda de electrólisis, ya que esta es la condición real en la que operará el electrocatalizador integrando a un dispositivo de generación de hidrógeno y oxígeno, evaluando varios parámetros como son la energía consumida y producción de gases (hidrógeno y oxígeno).

3.5.4.1 Preparación de ensambles membrana-electrodos (MEAs)

Las pruebas para el desempeño del electrolizador se llevaron a cabo en una monocelda de electrólisis, inicialmente se prepararon los ensambles membrana electrodo (MEA) para Óxidos/ NanoArc y O. Comerciales con el procedimiento que se describe a continuación.

3.5.4.1 Activación de la membrana Nafion®

Se llevó el proceso de activación de la membrana Nafion® 115 (125 μm de espesor), para lo cual se cortaron fragmentos de membrana de 5 x 5 cm, y se sumergieron en diferentes baños en soluciones químicas a una temperatura constante como se observa en la Figura 3.4.



Figura 3.4. Activación de membrana Nafion® 115.

El primer baño fue con 200 ml de una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3% en volumen durante 1 hora a 60 °C, esto para limpiar la superficie de la membrana de residuos de polvo o grasa. Posteriormente se retira la membrana, se enjuaga con agua desionizada y se sumerge por 1 hora a 60 °C, para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno.

Pasado este tiempo se sumerge en un segundo baño en 200 ml de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 2M) durante 1 hora a 60°C, esta solución permitirá protonar la membrana. Pasado este tiempo se retira la membrana y se enjuaga con agua desionizada, sumergiéndose por 1 hora a 60°C para eliminar el exceso de ácido sulfúrico.

Terminando este proceso de activación las membranas se sumergen en agua desionizada a temperatura ambiente para mantenerlas hidratadas hasta su utilización. Se recomienda cambiar el agua desionizada cada 15 días para evitar contaminación y después de activadas no esperar más de 2 meses para su utilización.

3.5.4.1 Preparación de las tintas catalíticas

Se prepararon tintas catalíticas con Óxidos NanoArc y O. Comerciales con el objetivo de tener parámetros de comparación en el desempeño del electrolizador con los electrocatalizadores sintetizados y con los óxidos comerciales. En la Tabla 3.5 se muestra la composición de las tintas para el ánodo de las MEAs.

Tabla 3.5. Composición de la tinta catalítica empleada en el ánodo del MEA.

Catalizador empleado en el ánodo	Catalizador (mg / cm)	Nafion® 5 wt% (μl / cm)	Etanol grado cromatográfico (μl / cm)
Óxidos / NanoArc	75	125	2,250
O. Comerciales	RuO₂	48.02	2,250
	IrO₂	26.97	

Las tintas se colocaron en un baño ultrasónico, hasta obtener una suspensión homogénea. La impregnación de la tinta catalítica se llevó a cabo sobre la membrana Nafion® 115 por un método de aspersión, pintando manualmente con un aerógrafo con capacidad de 1 ml y un compresor Brand Design con una presión de aspersión de 6 psi, Figura 3.5 (a). Se dejó secar a temperatura ambiente.

Para formar el MEA se utilizó como cátodo un difusor de gases de tela de carbón (GDL-CT) con una carga de platino al 40% de 0.4 mg cm^{-2} de marca Fuel Cell™ de un área de 25 cm^2 . Se llevó a cabo un prensado en caliente a 11 kgf cm^2 , a 120 °C por 3 min, para integrar la tela a la membrana Nafion® ver Figura 3.5 (b).

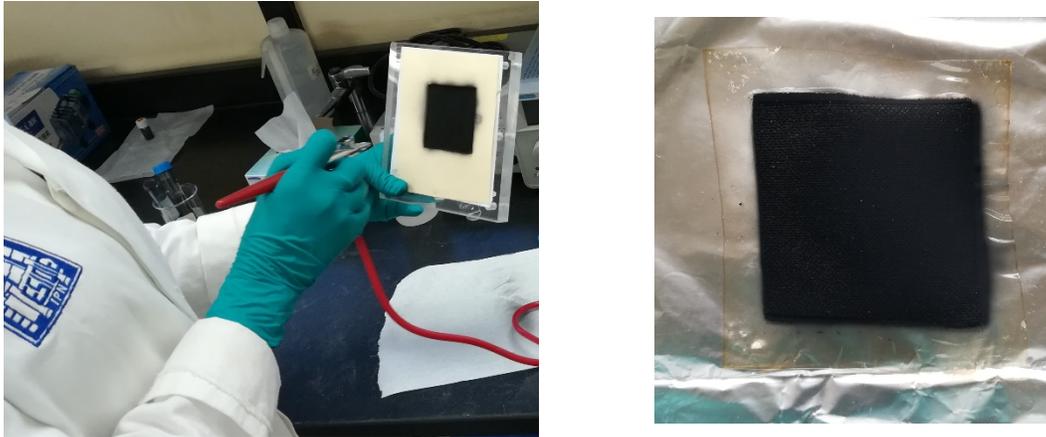


Figura 3.5. (a) Impregnación de la tinta sobre la membrana Nafion. (b) MEA elaborada.

3.5.4.1 Caracterización en Banco de ensayos PEM

El Banco de Ensayos para electrólisis PEM (BE PEME) localizado en el CNH2 (Puertollano, España) permite probar monoceldas y stack de hasta 8 celdas, tiene una potencia de 500 W y modos de operación a corriente y tensión constante. El banco de ensayos proporciona el monitoreo de voltaje y temperatura de cada una de las celdas, facilita trabajar a presión diferencial entre ánodo/cátodo y a presión de operación máxima de hasta 20 bar. En la Tabla 3.6 se muestran las especificaciones del BE PEME [54].

Tabla 3.6. Especificaciones BE PEME.

Especificaciones BE PEME		
Monocelda / Stack		
Configuración	Unidades	Especificaciones
Número de celdas máximo a ensayar	u.a.	8
Área activa máxima de celda	cm ²	50
Área activa mínima de celda	cm ²	5
Densidad de corriente máxima	mA / cm ²	2000
Tensión máxima celda	V	2.2
Rango presión funcionamiento	bar	0-20
Rango temperatura funcionamiento	°C	25-90
Diferencia de presión ánodo-cátodo	bar	0.05

El BE PEME permite probar las MEAs en monoceldas entre 5 y 50 cm², dispone de una fuente que permite regular la corriente entre 0 y 160 A, a un voltaje de hasta 2.2 V y una potencia máxima de 100 W, Figura 3.6.



Figura 3.6. Estación de ensayos PEME HIDROGENA.

En la Figura 3.7 se muestra la pantalla principal del SCADA, programa del BE PEME, con los siguientes parámetros:

- (1) Lecturas valores de temperatura: muestra los valores actuales de temperatura.
- (2) Lecturas valores de presiones: muestra los valores actuales de presión.
- (3) Lectura valores de niveles: muestra los valores actuales de nivel en los depósitos de H₂ y O₂.
- (4) Lectura valores del stack: muestra los valores actuales de voltaje, corriente y temperatura en el stack.
- (5) Lectura valores de caudales: muestra los valores actuales de caudal.
- (6) Zona de información y estados: muestra información relativa al estado y proceso actual del PLC.
- (7) Zona de experimentos: muestra la lista de ensayos disponibles.

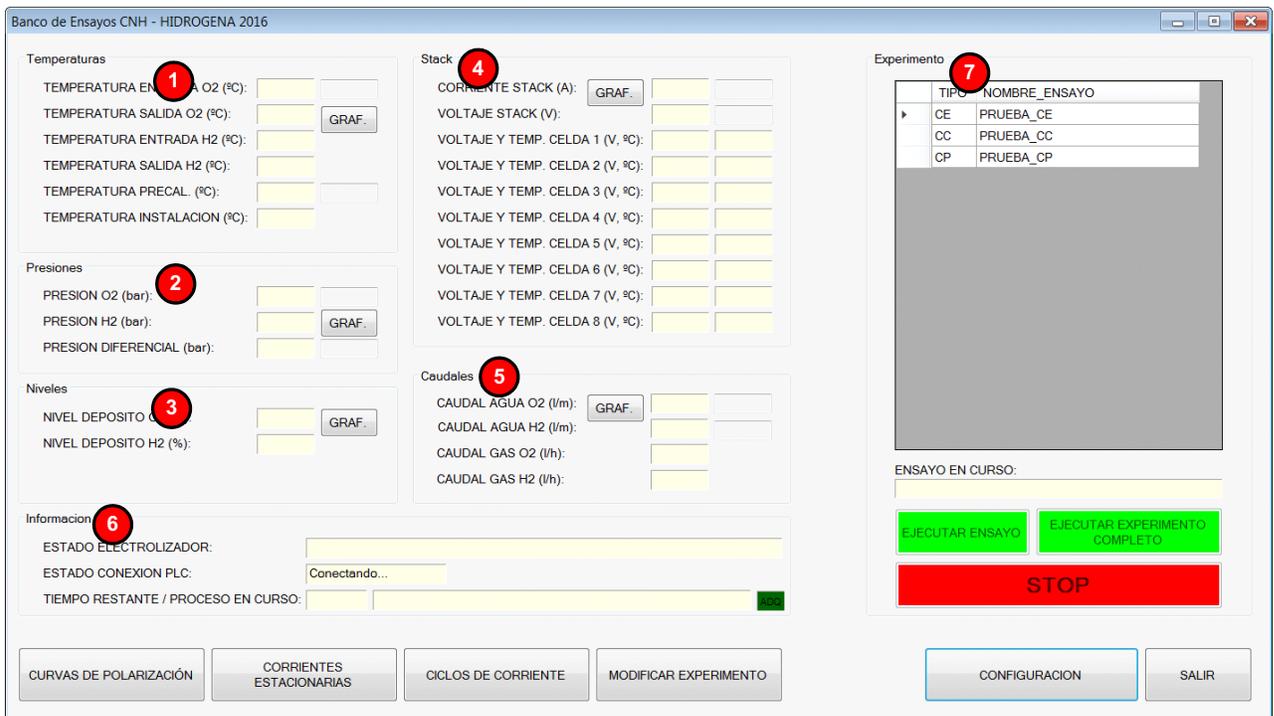


Figura 3.7. Pantalla principal del SCADA.

3.5.4.1 Celda electroquímica comercial Hidrogena

Las MEAs probadas fueron de 25 cm² de área activa, las cuales fueron montadas en una monocelda PEME comercial (Figura 3.8), diseñada para el tamaño de área activa propuesto, consta de los siguientes componentes: placas terminales de acero inoxidable con barrenos para la entrada y salida de agua y gases, sellos de 0.5 mm silicona, placas bipolares de titanio platinizado sobre estas, mallas del mismo material como difusor de agua y gas, tornillos y tuercas de apriete.



Figura 3.8. Celda de ensayo de 25 cm² comercial.

3.5.4.2 Protocolo de ensayos

Para realizar la caracterización de la celda en el Banco de Ensayos (BE PEME), se definieron los siguientes ensayos:

- Ensayos caracterización inicial
- Ensayo curvas de caracterización seguimiento
- Ensayo degradación acelerada ciclos on-off
- Ensayo curvas de caracterización final
- Ensayos de energías renovables (EERR)

Tabla 3.7. Condiciones de operación de los ensayos realizados.

Datos celda ensayo		Condiciones de operación	
Área activa	25 cm ²	T=70°C	
Nº de celdas	1	P=atms	
Configuración alimentación	Alimentación cátodo/ánodo	Pdif=0.5 bar	
		QH ₂ O _{ánodo} = QH ₂ O _{catodo} = 0.2 l/min	

La descripción de cada ensayo se describe en el Anexo XX se

3.5.4.3. Caracterización de MEAs

Se caracterizaron dos MEAs; la primera conformada por el electrocatalizador Óxidos / NanoArc y la segunda por O. Comerciales utilizando la celda Hidrogena. Previo al montaje se hidrato el MEA por 1 h, para facilitar el ensamblaje, sus componentes y su armado se optimizaron para conseguir un buen contacto entre sus piezas y una adecuada integración de la celda. Posteriormente, la celda se conectó al Banco de Ensayos de Electrólisis PEM, se realizó un proceso de acondicionamiento previo, como activación del MEA, y se realizaron las mediciones conforme al protocolo de ensayo.



Figura 3.9. Celda Hidrogena con el MEA.

3.5.4.4 Caracterización en un Banco de Pruebas ESIQIE-México

Con fines comparativos, se realizó la caracterización de una MEA conformada por óxidos comerciales de O. Comerciales preparada igual que la utilizada en los ensayos realizados en España. Se utilizó un electrolizador de prueba (monocelda de electrólisis), diseñado y fabricado en la ESIQIE

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

(Figura 3.10). La carcasa es de carbón no poroso con un área activa de 4 cm^2 , las mallas distribuidoras de corriente son de acero inoxidable y cuenta con una entrada lateral de agua y una salida superior para los gases, conectada a los tanques de almacenamiento. El montaje del MEA al electrolizador prototipo se realizó mediante una metodología desarrollada en el Laboratorio de Electroquímica y Corrosión de ESIQIE, IPN.

Para obtener la curva de desempeño del electrolizador de prueba se utilizó la técnica de cronopotenciometría utilizando un galvanostato 163A PAR. Se realizaron tres corridas para determinar la reproducibilidad de los resultados. A partir de esta técnica se pueden determinar los sobrevoltajes a bajas densidades de corriente y los sobrevoltajes generados por la reacción en estudio en este caso la REO, manteniendo la mayoría de los parámetros constantes. Estas pruebas también ayudan a identificar la estabilidad de los electrocatalizadores que se están probando.

La cronopotenciometría con modo galvanostático del equipo, se llevó a cabo realizando pulsos de corriente de 50 segundos, desde 10 mA hasta 300 mA, permitiendo al sistema llegar a un potencial constante. Se registra la última lectura de potencial, cabe aclarar que si en el tiempo del pulso no se alcanza un voltaje constante se debe dar un tiempo mayor hasta de 300 s, si en este tiempo límite no se consigue un voltaje constante significa que el sistema es inestable o que el catalizador está sufriendo procesos de descomposición. Para establecer la curva de desempeño a cada pulso de corriente se registra el voltaje demandado, generando la curva Voltaje vs Corriente requerida para su análisis. La conexión del equipo se observa en la Figura 3.10.

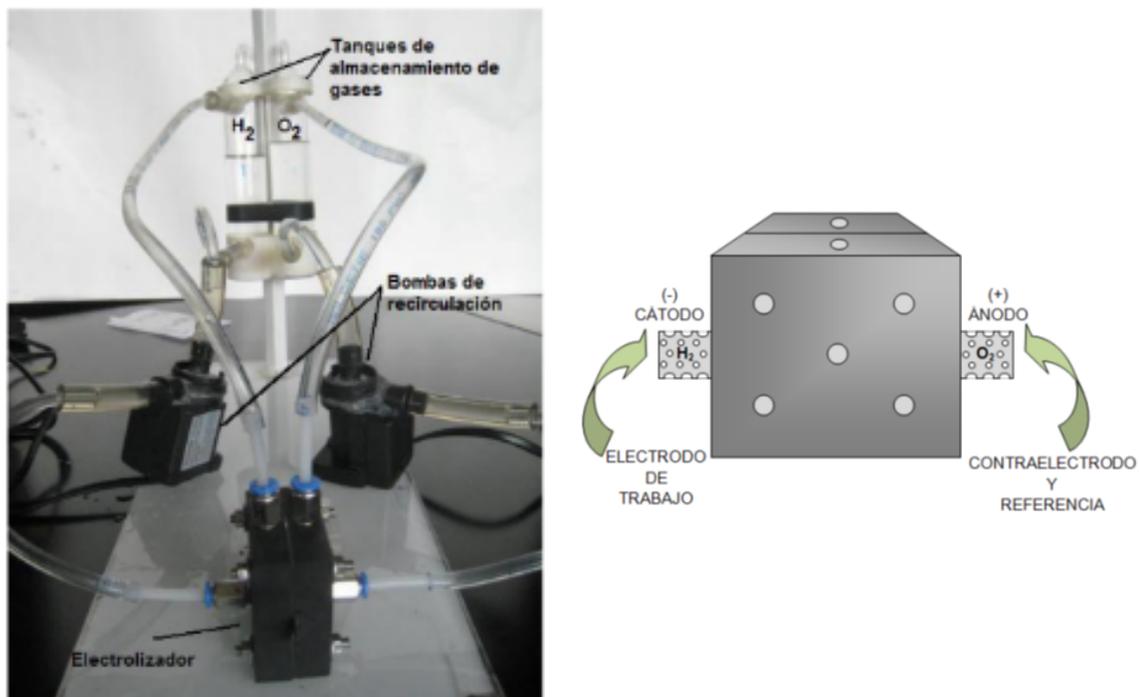


Figura 3.10. Banco de pruebas para electrólisis tipo PEM, ESIQIE-IPN.

Capítulo 4 Resultados y Discusión

4.1 Síntesis del soporte ESIQIE

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X del material soporte ESIQIE con diferentes porcentajes de dopaje (M1 = 20 % atómico Sb y M2 = 11 % atómico). Las reflexiones en $2\theta = 26.6^\circ, 33.9^\circ, 37.9^\circ, 51.8^\circ$ y 65.9° corresponden a las reflexiones características del SnO₂ de acuerdo con la carta JCPDS 41-1445), de la fase casiterita. No se observa ninguna otra reflexión, lo cual sugiere la presencia de la fase SnO₂ exclusivamente. Todas las reflexiones son agudas lo cual podría estar asociado a cristales relativamente grandes (>100 nm) de la fase SnO₂. Se puede notar un ligero desplazamiento en la reflexión (110) del material soporte ATO a la izquierda con respecto a las reflexiones características del SnO₂, lo que es un indicativo que el ion antimonio (Sb) se ha incorporado homogéneamente a la estructura del SnO₂ ya que su radio iónico (0.62 Å) es comparable con el del estaño (0.71 Å).

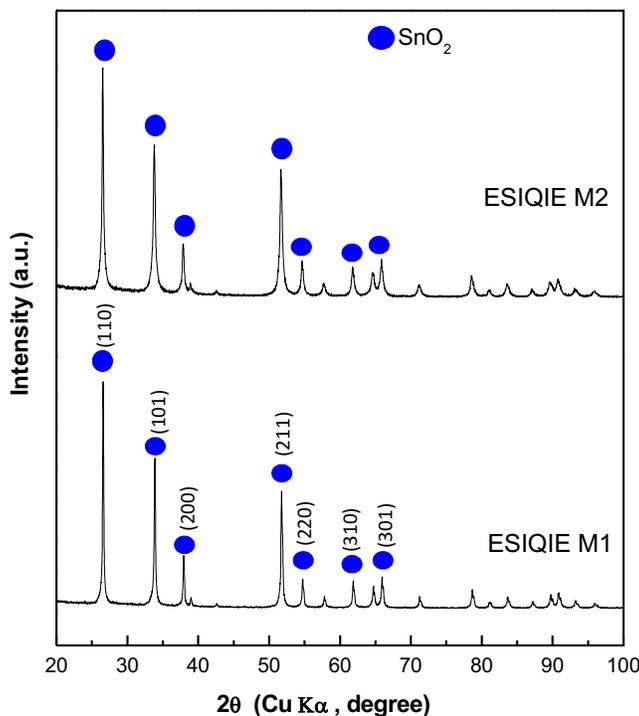


Figura 4.1. Patrones de Difracción de Rayos X del soporte ESIQIE sintetizado a diferentes porcentajes de Sb.

La Figura 4.2 presenta las imágenes de MEB del material soporte ESIQIE con diferentes porcentajes de dopaje (M1 = 20 % atómico Sb y M2 = 11 % atómico). Las imágenes fueron tomadas a un voltaje de aceleración de 15 kV.

Las imágenes de MEB, revelan que los materiales soporte ESIQIE están constituidos fundamentalmente por cristales aglomerados de tamaños entre 300 nm y 1 μm . El incremento del contenido de Sb en el SnO_2 origina un incremento en el tamaño de cristal. Estos tamaños de cristal son muy grandes para tener efecto positivo en la actividad catalítica.

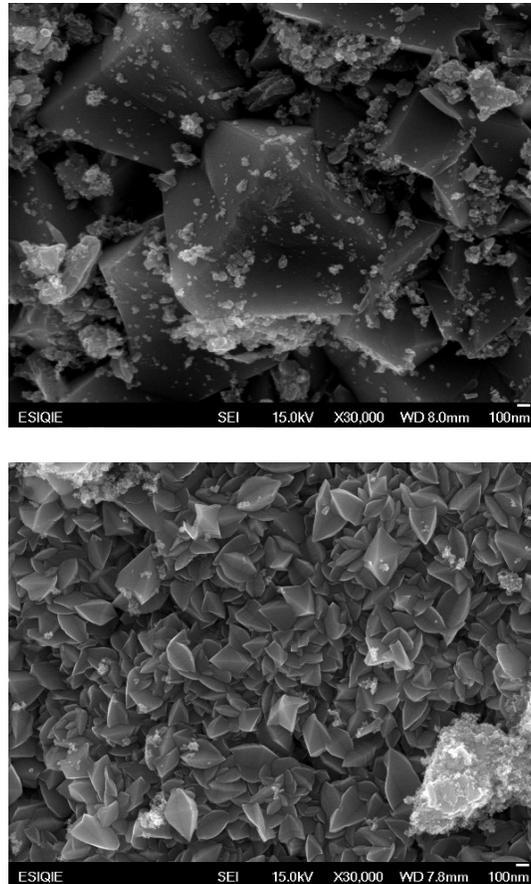


Figura 4.2. Imágenes de MEB del material soporte ESIQIE con diferentes porcentajes de dopaje.

La Figura 4.3 muestra una comparación de los patrones de difracción de rayos X de los materiales soporte Wuhan, NanoArc y ESIQIE. En todos los patrones se observan reflexiones en $2\theta = 26.6^\circ$, 33.9° , 37.9° , 51.8° y 65.9° correspondientes a la fase SnO_2 casiterita. La diferencia fundamental entre estos patrones es el ancho de las reflexiones. Los materiales Wuhan y NanoArc presentan reflexiones muy anchas en contraste con el material ESIQIE, sugiriendo tamaños de cristal más pequeños.

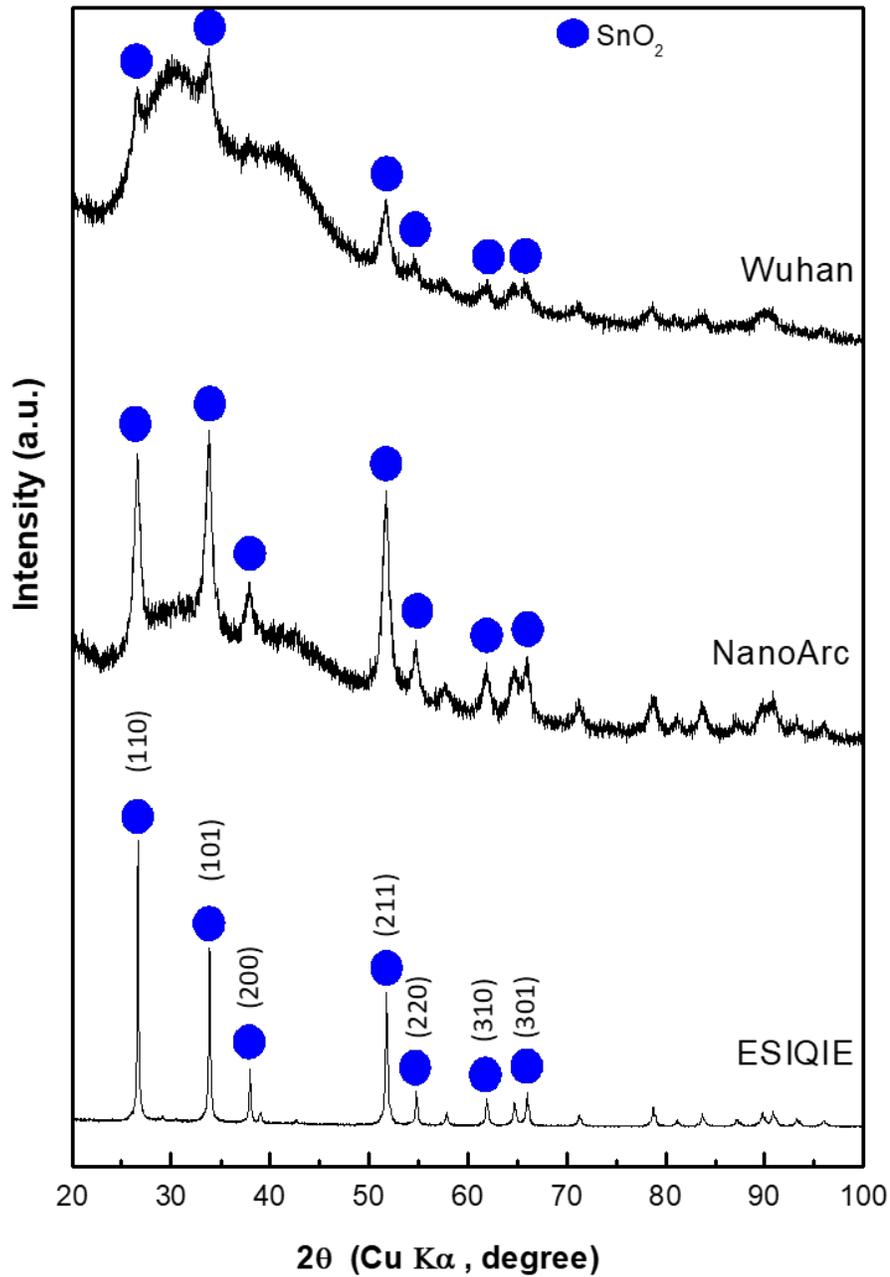


Figura 4.3 Patrones de Difracción de Rayos X de los tipos de soporte comercial y sintetizado.

La Figura 4.4 muestra las imágenes de MEB de los materiales soporte Wuhan, NanoArc y ESIQIE. Los materiales Wuhan y NanoArc presentan partículas aglomeradas de menor tamaño que el material ESIQIE.

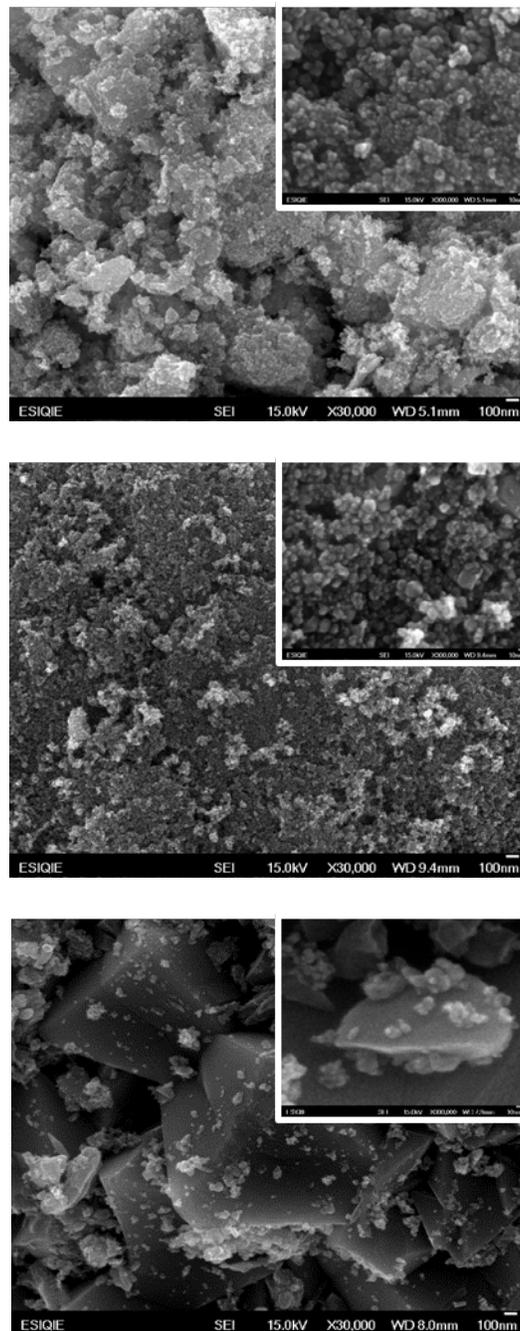


Figura 4.4. Imágenes de MEB para el material soporte a) NanoArc, b) Wuhan y c) ESIQIE.

4.1.1 Caracterización electroquímica del soporte.

La Figura 4.5 muestra los voltamperogramas de los materiales Wuhan, NanoArc y ESIQIE a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} en un intervalo de potencial de 0.1 a 1.4 V en medio ácido (H_2SO_4 0.5M) a temperatura ambiente. Se espera comprobar que no existe interferencia en la Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) promovida por el material soporte, es decir, que no reporten actividad significativa de corriente en la región anódica. Las curvas revelan que los tres materiales no exhiben

actividad en el intervalo de potencial requerido para la región anódica, potenciales > 1 V. Esto sugiere que los tres materiales son atractivos para usarse como soporte para la REO.

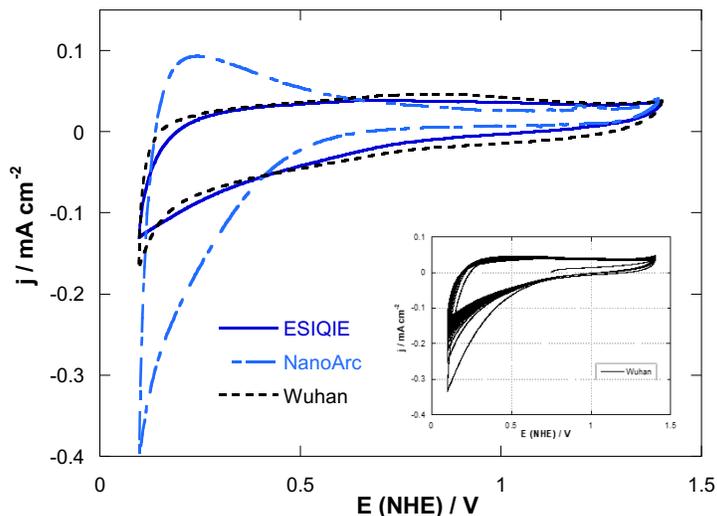


Figura 4.5. Voltamperometrías cíclicas a 50 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5 M.

Se aprecia que el soporte ESIQIE no presenta un proceso de óxido-reducción, la densidad de corriente baja, está asociada a fenómenos capacitivos en la interfase electrodo-electrolito. En el caso del soporte de NanoArc presenta una mayor corriente en el intervalo de potencial de 0.1 V - 0.45 V, lo cual se asocia a procesos de adsorción-desorción de protones atribuidos a las interacciones con el SnO_2 [21]. Sin embargo, estas interacciones no interfieren en la reacción de interés, la REO, debido a que esta reacción se lleva a cabo a potenciales más positivos (> 1 V). Por otro lado, el soporte Wuhan presenta la mayor densidad de corriente capacitiva en el intervalo de potencial 0.5- 1.2 V asociado a una mayor área superficial. Adicionalmente se observó que los soportes Wuhan y NanoArc muestran estabilidad en el medio de reacción después de ser sometidos a varios ciclos (mostrado en el inserto Figura 4.5). Este comportamiento cumple las características deseadas para ser usados como soportes catalíticos para la REO en la electrólisis del agua.

La Figura 4.6 muestra la dependencia de la densidad de corriente no farádica con la velocidad de barrido, para los soportes Wuhan, NanoArc y ESIQIE. Con la pendiente calculada del comportamiento lineal se obtuvo la capacitancia de la doble capa de acuerdo a la ecuación (16):

$$C = \frac{dq}{dE} = \frac{di}{dv} \quad \text{Ecuación 16}$$

donde C es la capacitancia, di es la variación de la densidad de corriente y dv es la variación de la variación de la velocidad de barrido.

Las capacitancias calculadas para los diversos soportes se resumen en la Tabla 4.1. Los resultados están normalizados con respecto al área geométrica del electrodo (0.196 cm^2). Los valores típicos de capacitancia de doble capa para materiales soporte pulidos a espejo se encuentran en el intervalo: $0.010 - 0.040 \text{ mF cm}^{-2}$ [9]. La magnitud de la capacitancia indica la actividad de la interface soporte–electrolito a partir del balance de cargas existentes entre las partículas del soporte con el medio acuoso ácido. De acuerdo a los valores calculados, el mejor soporte fue el Wuhan con un valor de capacitancia de $0.18189 \text{ mF cm}^{-2}$, seguido por NanoArc con $0.08824 \text{ mF cm}^{-2}$ y por último el ESQIE con el valor de $0.026914 \text{ mF cm}^{-2}$. Estos resultados son consistentes con DRX y MEB.

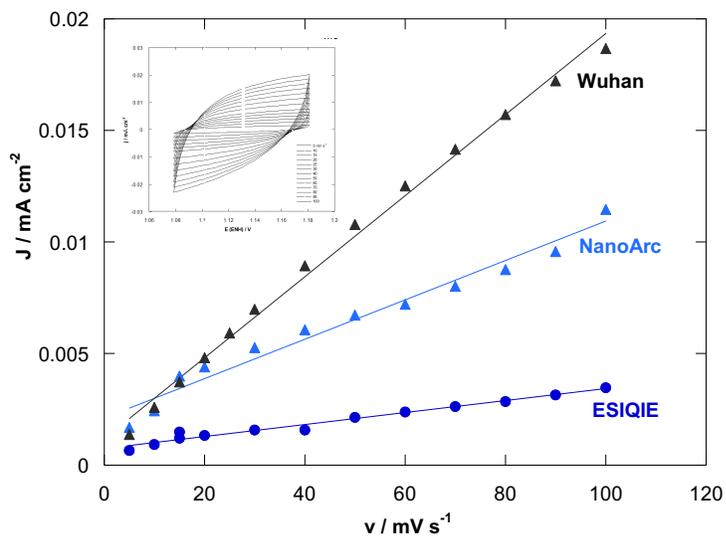


Figura 4.6. Dependencia de la densidad de corriente no farádica con la velocidad de barrido, para los soportes.

Tabla 4.1. Valores capacitivos de los soportes.

Soporte	Capacitancia mF cm^{-2}
Wuhan	0.18189
NanoArc	0.08824
ESQIE	0.026914

4.2 Incorporación de la fase activa (Óxidos: $\text{Ir}_{0.2}\text{Ru}_{0.4}\text{Co}_{0.4} - \text{O}$)

La Figura 4.7 muestra los patrones DRX (a) del soporte Wuhan y (b) del producto resultante de la incorporación de la fase activa ($\text{Ir}_{0.2}\text{Ru}_{0.4}\text{Co}_{0.4} - \text{O}$) sobre el soporte. En ambos patrones se puede apreciar la presencia de reflexiones en $2\theta = 26.61^\circ, 33.89^\circ, 37.95^\circ, 51.78^\circ, 54.75^\circ, 61.87^\circ$ y 65.93° correspondientes a la estructura Sb-SnO_2 como se mostró en la Figura 4.3. No hay reflexiones observables que indiquen la presencia de algún tipo de óxido relacionado con Ir, Ru o Co. Sin embargo, la técnica DRX no muestra reflexiones significativas en porcentajes menores a 1 % de cualquier fase cristalina. Así entonces, en este caso la fase activa pudiera estar en contenidos menores a 1% o bien pudiera estar presente como partículas muy pequeñas (1-3 nm) altamente dispersas sobre el material soporte lo cual produciría reflexiones de tan baja intensidad que estuvieran confundidas con el ruido.

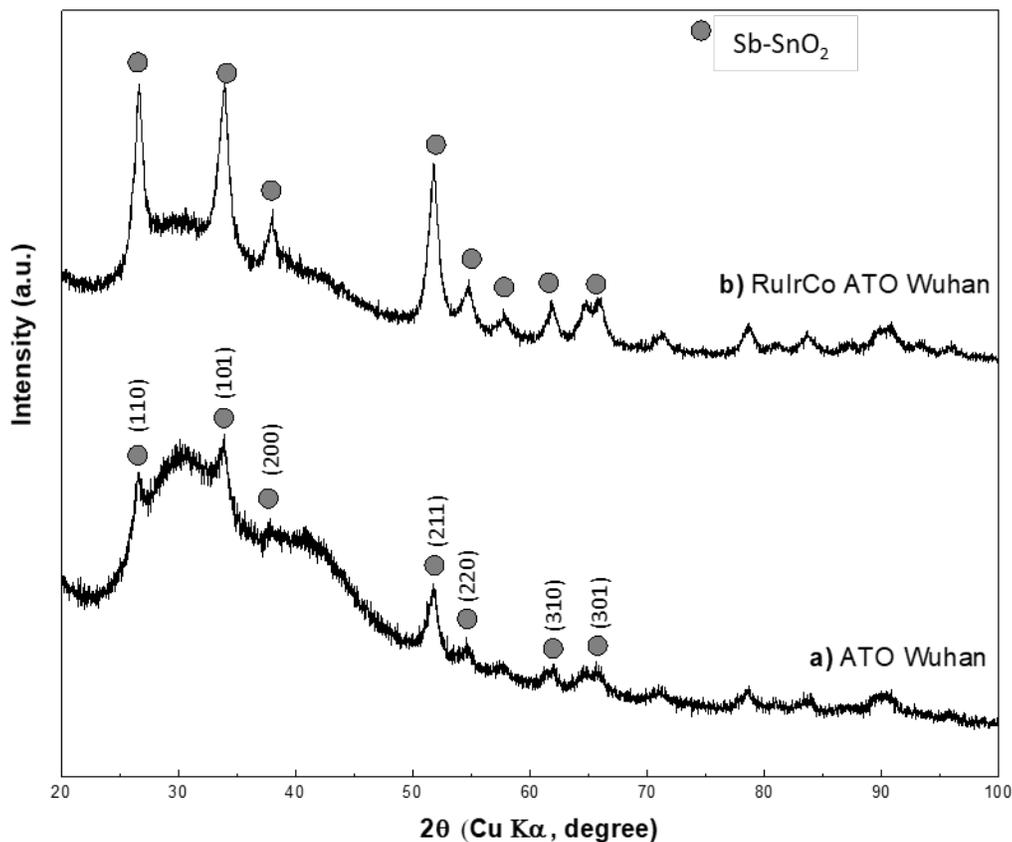


Figura 4.7. Patrones de Difracción de Rayos X de Wuhan y Óxidos / Wuhan.

La Figura 4.8 muestra los patrones DRX (a) del soporte NanoArc y (b) del producto resultante de la incorporación de la fase activa ($\text{Ir}_{0.2}\text{Ru}_{0.4}\text{Co}_{0.4} - \text{O}$) sobre el soporte. En este caso también se puede apreciar las reflexiones en $2\theta = 26.61^\circ$, 33.89° , 37.95° , 51.78° , 54.75° , 61.87° y 65.93° correspondientes a la estructura Sb-SnO_2 . De igual manera no hay una indicación clara de la presencia de los Óxidos de Ir, Ru o Co.

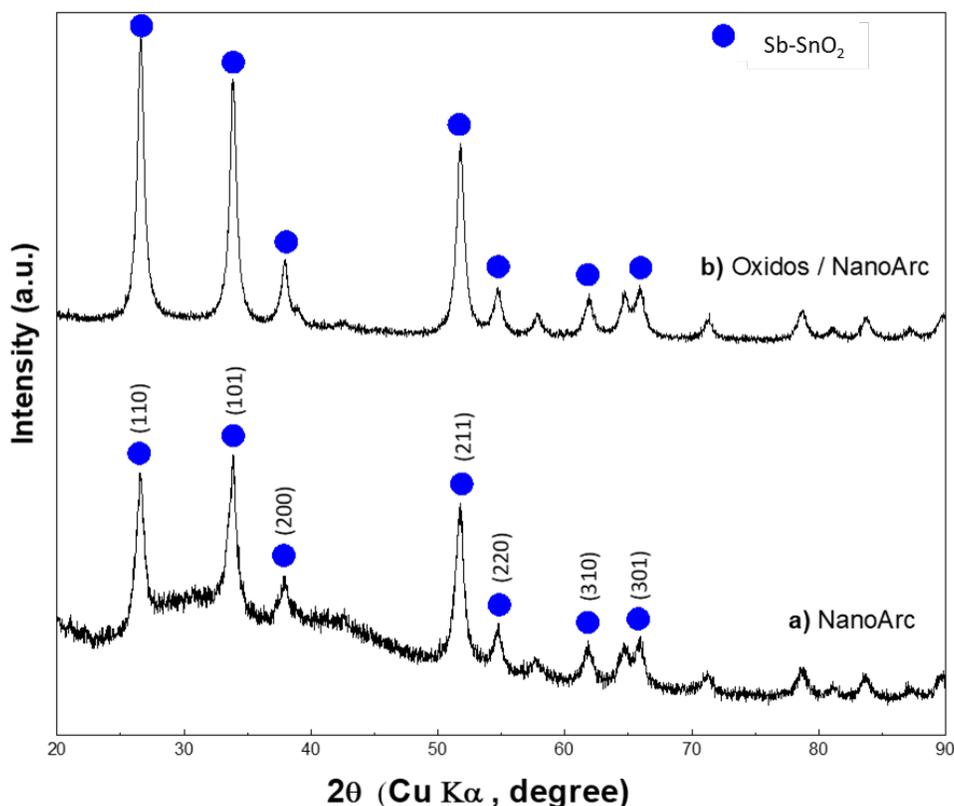


Figura 4.8. Patrones de Difracción de Rayos X de NanoArc y Óxidos / NanoArc.

Durante el análisis químico elemental por EDS, se determinaron los contenidos de cada elemento que conforman los materiales obtenidos. La Figura 4.9 muestra el análisis químico elemental por EDS de los Óxidos / Wuhan.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Aunque las técnicas DRX y SEM no revelaron la presencia de la fase activa, el análisis EDS indicó la presencia de Óxidos sobre los soportes. La Tabla 4.2 resume la composición elemental de los materiales Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc. Para verificar la distribución de los Óxidos sobre la superficie del soporte se realizó un mapeo elemental a cada material. Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran los mapeos elementales para Ru, Ir, Co y O para Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc. Se puede observar una excelente distribución de todos los elementos. Estos resultados sugieren que el método de síntesis de descomposición térmica en fase vapor aplicado para la incorporación de la fase activa fue efectivo para lograr que la fase activa esté altamente dispersa sobre cada uno de los soportes.

Tabla 4.2. Composición elemental de los materiales Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc.

<i>Elemento</i>	<i>Óxidos / NanoArc % Peso</i>	<i>Óxidos / Wuhan % Peso</i>
<i>O K</i>	35.85	18.25
<i>Co K</i>	4.15	2.31
<i>Ru L</i>	1.18	0.55
<i>Ir L</i>	1.80	1.59
<i>Sn L</i>	48.08	24.40
<i>Sb L</i>	8.95	4.81
<i>Total</i>	100.00	100.00

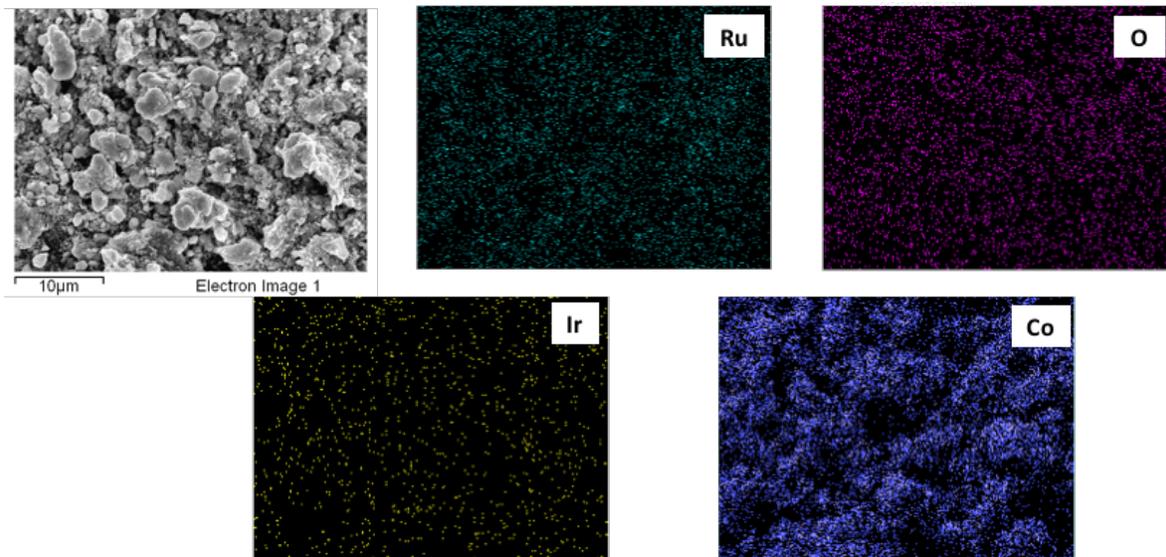


Figura 4.9. Mapeos elementales para Ru, Ir, Co y O para Óxidos / Wuhan.

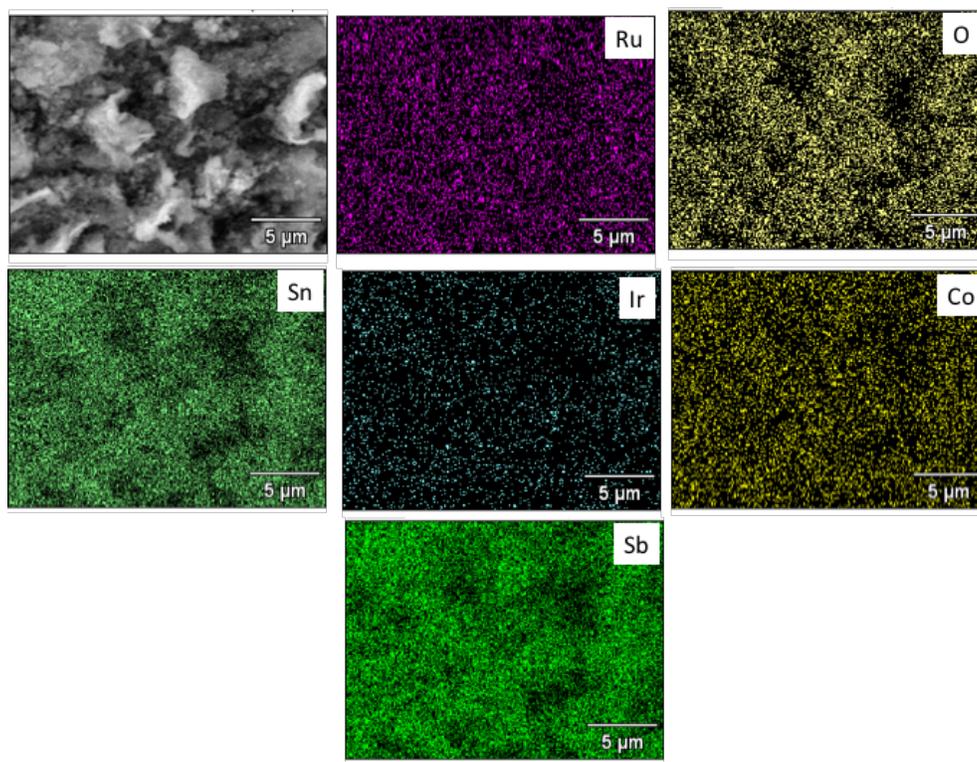


Figura 4.10. Mapeos elementales para Ru, Ir, Co y O para Óxidos / NanoArc.

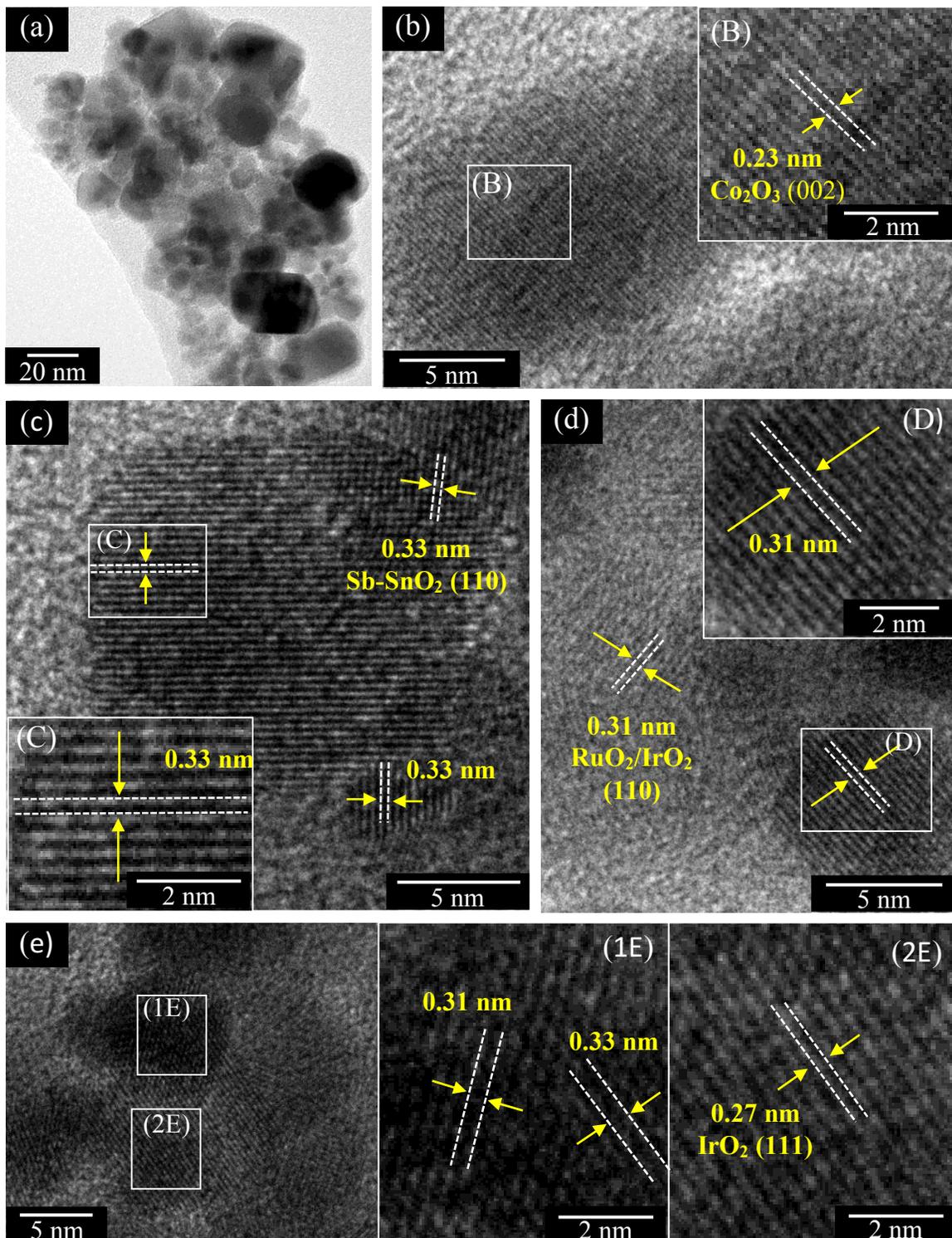


Figura 4.11. Imágenes de MET del material RulrCo-O/ATO: (a) imagen a menor amplificación e (b-e) imágenes de diferentes zonas del mismo material con insertos a mayor amplificación.

La Figura 4.11 muestra imágenes de MET-AR del material Óxidos / NanoArc. Todas las imágenes revelan una estructura cristalina de partículas relativamente pequeñas incorporadas en una matriz constituida por partículas más grandes. La Figura 4.10 (b) muestra una zona del material con distancias interplanares de 0.23 nm, las cuales pudieran sugerir el plano (002) de la estructura cristalina Co_2O_3 (JCPDF 02-0770). La Figura 4.11 (c, d y e) muestra otra zona del material en la cual se observa una partícula relativamente grande de aproximadamente 15.3 nm de diámetro y otra de menor tamaño de 6.8 nm. Ambas partículas presentan distancias interplanares de 0.33 nm que pudieran ser atribuidas al plano (110) de la fase cristalina de Sb-SnO_2 (JCPDF 75-8092), del material soporte. Se observa que la partícula individual de menor tamaño se integra a la partícula más grande, lo cual puede estar asociado a las condiciones de síntesis que producen un crecimiento de partícula ya que se trata de la misma fase cristalina. La Figura 4.11 (d) presenta una zona del mismo material, en la cual se encontraron distancias interplanares de 0.31 nm que pudieran ser atribuidas al plano (100) de la estructura cristalina RuO_2 (JCPDF 40-1290) o al plano (100) de la estructura cristalina IrO_2 (JCPDF 43-1019). Ambas fases exhiben distancias interplanares muy cercanas y el mismo sistema cristalino (tetragonal), por lo tanto, es difícil distinguir entre ellas. La Figura 4.11 (e) muestra dos partículas sobre el material soporte. El inserto (1E) presenta una amplificación, en la cual se encontraron distancias interplanares de 0.31 nm correspondientes a la fase $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ sobre el soporte Sb-SnO_2 que muestra distancias de 0.33 nm. El inserto (2E) presenta una mayor amplificación de una partícula, en la que se midieron distancias interplanares de 0.27 nm que pudieran sugerir el plano (111) de la fase cristalina cúbica del IrO_2 (JCPDF 43-1019).

Estos resultados de MET-AR, sumados con los de DRX, Raman, confirman que la estructura del material Óxidos / NanoArc está formada de una variedad de partículas que se asocian a los óxidos de Ru, Ir y Co sobre el material soporte Sb-SnO_2 .

La Figura 4.12 muestra imágenes de MET-AR del material O. Comerciales. En este caso, las imágenes también revelan partículas con estructura cristalina relativamente pequeñas y aglomeradas. En el inserto (1A) se observa una partícula con distancias interplanares de 0.27 nm que sugieren el plano (111) de la fase cristalina de IrO_2 . El inserto (2B) revela distancias de 0.25 nm que pudieran ser atribuidas al plano (101) de la fase cristalina RuO_2 . Los insertos (2A) y (1B) muestran la distancia interplanar de 0.31 nm que pudiera estar asociada al plano (110) de las fases cristalinas $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$. Estos resultados de MET son consistentes con lo observado en DRX. Estos resultados de MET-AR y espectroscopia Raman soportan que el material O. Comerciales es una mezcla de RuO_2 e IrO_2 sin soportar.

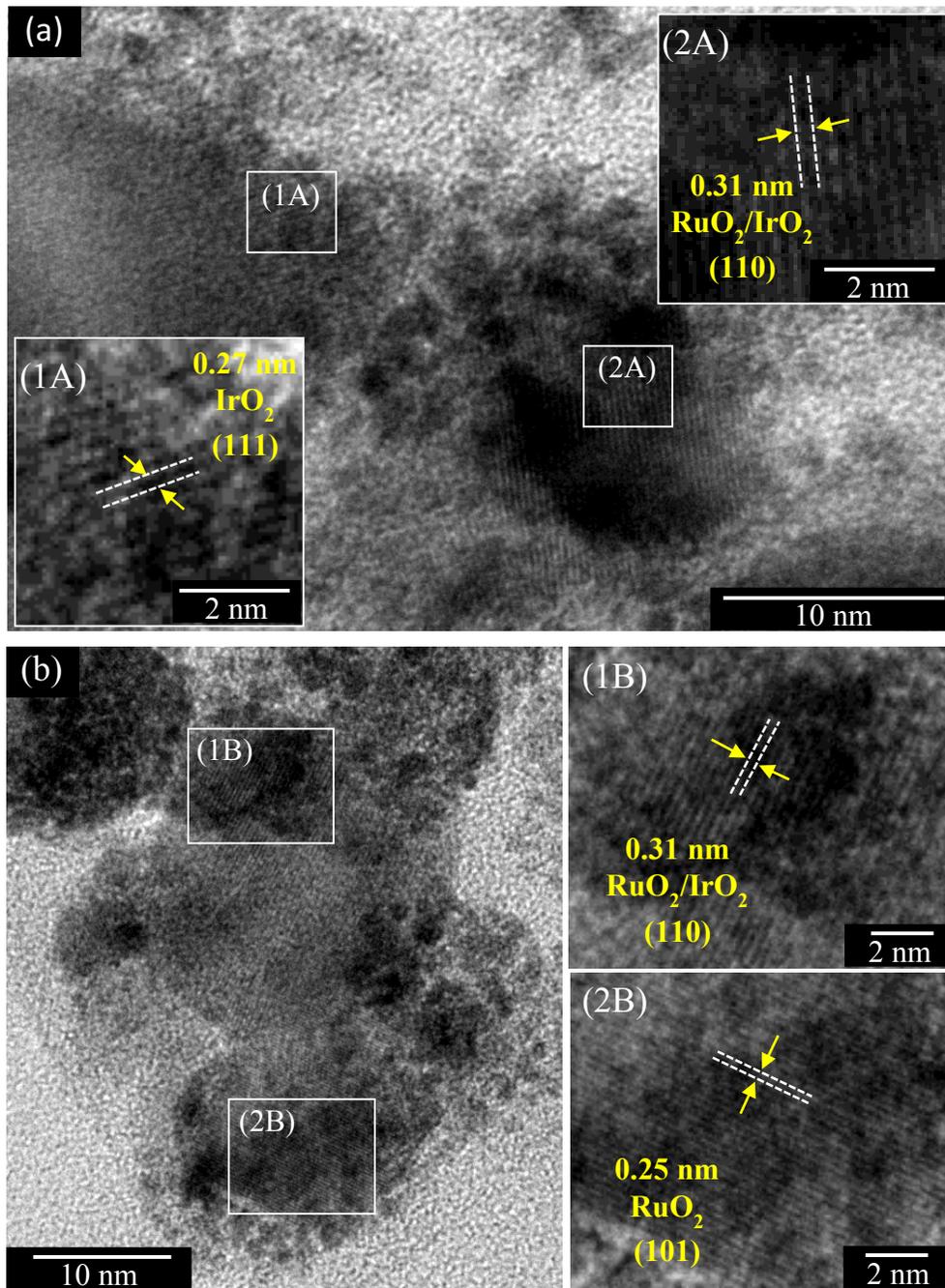


Figura 4.12. Imágenes de MET de la mezcla de óxidos Ru-Ir comerciales: (a-b) imágenes de diferentes zonas del mismo material con insertos a mayor amplificación.

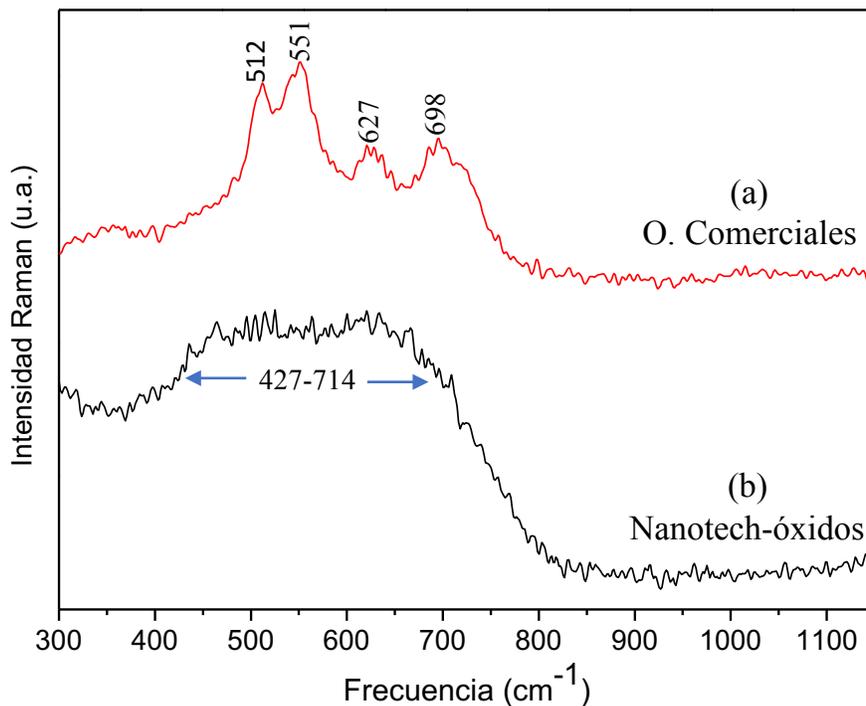


Figura 4.13. Espectros Raman de los materiales (a) O. Comerciales y (b) Óxidos / NanoArc.

La Figura 4.13 muestra los espectros Raman de los materiales (a) O. Comerciales y (b) Óxidos / NanoArc. El material (a) O. Comerciales exhibe bandas en 512, 551, 627 y 698 cm⁻¹. Las bandas en 512, 627 y 698 cm⁻¹ pueden asociarse a las bandas características E_g, A_{1g} y B_{2g}, respectivamente, relacionadas al modo activo de la formación de la fase de RuO₂. La banda en 551 cm⁻¹ se relaciona con la banda característica E_g de la fase IrO₂. El material (b) Óxidos / NanoArc presentó una banda ancha en un rango de 427 cm⁻¹ a 714 cm⁻¹ con un centro aproximado en 570 cm⁻¹ que pudiera sugerir la presencia de la fase Sb-SnO₂. El amplio rango de esta banda puede ser por la superposición de las señales de algunas fases amorfas en la superficie del Sb-SnO₂. Ya se ha reportado que los iones Sb están presentes en la retícula del SnO₂ como una solución sólida y que esta concentración está limitada abajo del 10% atómico de Sb. Al elevar el porcentaje de Sb en el rango de 10 a 50% se pueden presentar fases amorfas. Por lo tanto, la ausencia de bandas Raman definidas para este material en la presente espectroscopia parece deberse a alguna forma de interacción entre los iones Sb y Sn que reducen la cristalinidad. Mientras que las bandas características de los óxidos de Ru, Ir y Co no es posible observarlas definitivamente ya que se encuentran en el rango donde predomina la fase Sb-SnO₂. Sin embargo, no es posible descartar la presencia de tales óxidos dentro de la banda ancha del Sb-SnO₂.

La espectroscopia Raman sumada con resultados de DRX y MET sugieren que el material O. Comerciales está constituido por una mezcla de RuO₂ y IrO₂, mientras que, el material Óxidos /

NanoArc está formado por una fase tanto cristalina como posiblemente amorfa de Sb-SnO_2 con óxidos de Ir, Co y Ru homogéneamente distribuidos.

La Figura 4.14 muestra los voltamperogramas correspondientes a los materiales Óxidos / NanoArc y Óxidos / Wuhan en un intervalo de potencial de 0.1 a 1.4 V se muestran las curvas después de 30 ciclos, en los últimos ciclos no se observan cambios apreciables en la respuesta electroquímica. Se observan diferentes densidades de corriente para cada muestra. El material Óxidos / NanoArc muestra mayor densidad de corriente en la zona capacitiva en todo el intervalo analizado, sugiriendo mayor número de sitios activos para la REO.

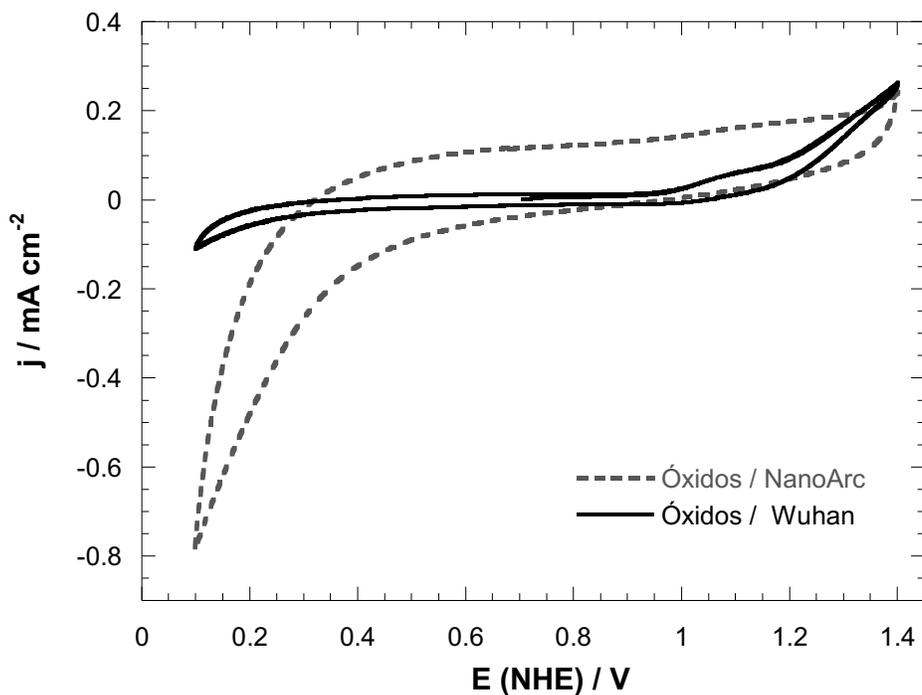


Figura 4.14. Voltamperogramas correspondientes a los materiales Óxidos / NanoArc y Óxidos / Wuhan a 50 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 M.

La Figura 4.15 muestra una voltametría cíclica de los materiales Óxidos / NanoArc y O. Comerciales. Se observa claramente que la muestra O. Comerciales muestra un desempeño electroquímico superior al material Óxidos / NanoArc.

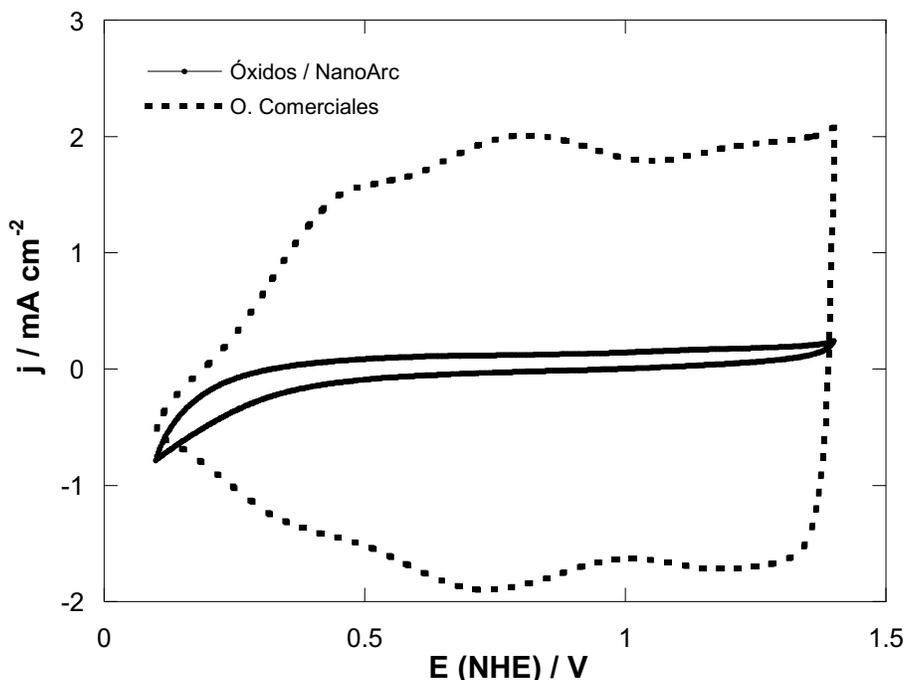


Figura 4. 15. Voltametrías cíclicas de los materiales Óxidos / NanoArc y O. Comerciales a 50 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5 M.

La Figura 4.16 muestra las voltametrías lineales correspondientes a los materiales Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc. El potencial de inicio para la REO observado en el material Óxidos / NanoArc es de 1.5 V, mientras que para el material Óxidos / Wuhan no existe un potencial de inicio de la REO, la respuesta es capacitiva observándose una desactivación del material debido a que la densidad de corriente disminuye entre cada corrida. El material Óxidos / NanoArc alcanza una densidad de corriente de 2 mA cm^2 a 1.68 V y el material Óxidos / WUHAN solo 0.5 mA cm^2 al mismo potencial.

Para el material Óxidos / Wuhan la densidad de corriente es baja, lo que es consistente con la cantidad de Ru, Ir y Co en la muestra.

Por lo tanto, estos resultados coinciden con aquellos obtenidos en la voltamperometría cíclica. Así, el material con actividad electrocatalítica es Óxidos / NanoArc. se puede observar una zona de transferencia de carga en un intervalo de 1.5 a 1.68 V.

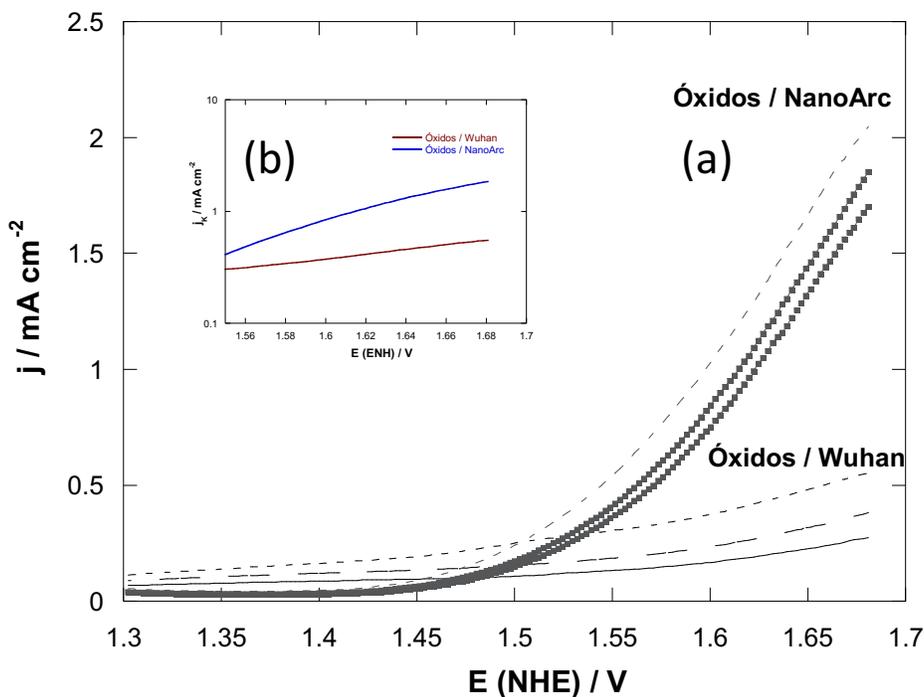


Figura 4.16. (a) Voltametrías lineales correspondientes a los materiales Óxidos / Wuhan y Óxidos / NanoArc y sus (b) Pendientes Tafel.

Con el fin de obtener los parámetros cinéticos para la REO, se obtuvieron las gráficas de Tafel, como se muestra en las Figuras 4.16 (b) y 4.17 (b). Las pendientes Tafel fueron obtenidas a partir de la ecuación de Tafel; Ecuación (18);

$$\eta = a - b \log(i) \quad \text{Ecuación 17}$$

$$b = 2.303 \frac{RT}{\alpha F} \quad \text{Ecuación 18}$$

A partir del parámetro (a) de la Ecuación 17 se puede obtener el valor de la corriente de intercambio (i_0) y el coeficiente de transferencia (α).

La Tabla 4.3 muestra los parámetros cinéticos calculados a partir de la ecuación de Tafel.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos calculados a partir de la ecuación de Tafel

Electrocatalizador	-b (mV dec ⁻¹)	α	i_0 (mA cm ⁻²)
Óxidos / NanoArc	520.5	0.11374	1.001746
Óxidos / Wuhan	194.47	0.3044	1.127667
O. Comerciales	103.3	0.572	0.01275

De acuerdo con los valores de corriente de intercambio (el cual es proporcional a la constante de velocidad de reacción a sobrepotencial cercano a cero), la pendiente de Tafel del material Óxidos / NanoArc es de 194.27 mV dec⁻¹ lo cual sugiere que a pesar de la buena distribución de la fase activa, las interacciones con el soporte no son favorables para la REO. La literatura reporta que obtener una pendiente de Tafel mayor de 120 mV dec⁻¹ puede deberse a resistencias externas, como baja conductividad del soporte, involucramiento de la fase activa [34], tal fue el caso del valor de pendiente de Tafel para Óxidos / Wuhan de 540 mV dec⁻¹.

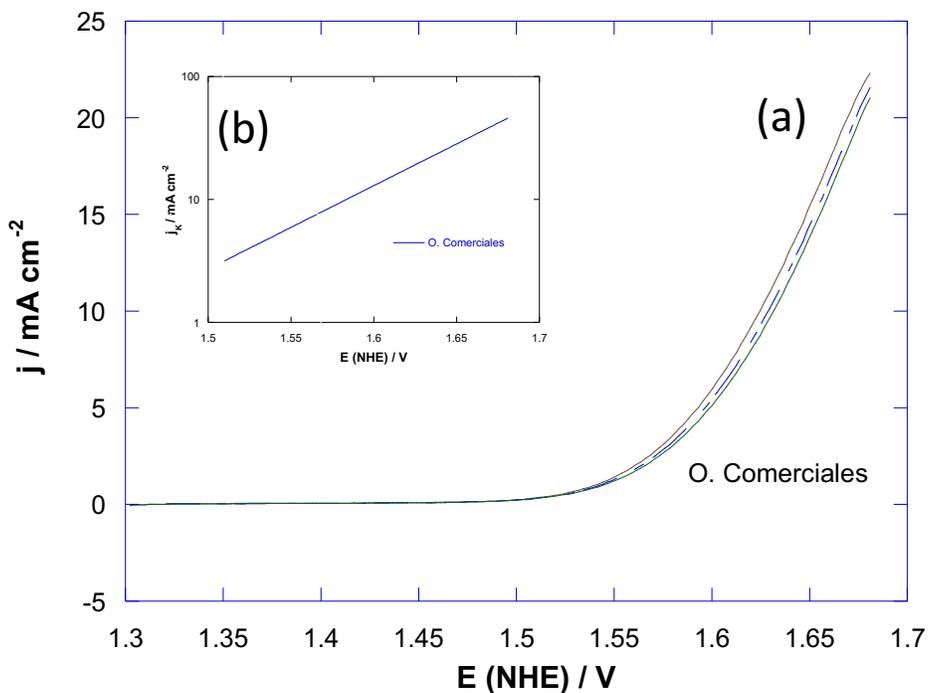
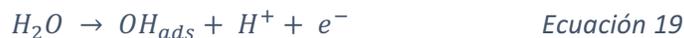


Figura 4.17. (a) Voltametría lineal correspondiente a los O. Comerciales y su (b) Pendiente Tafel.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

La Tafel alrededor de 120 mV dec^{-1} generalmente se atribuye a la adsorción de agua disociativa con liberación de protón y electrón, y la pendiente baja de Tafel puede atribuirse a la presencia de intermediarios de adsorción que involucran especies OH en la superficie del electrodo con diferentes estados de energía.



El valor de la pendiente Tafel de 103 mV dec^{-1} correspondiente a O. Comerciales con liberación de un protón y un electrón, indica que la etapa determinante de la reacción es la adsorción – disociación del agua, también presenta un valor de voltaje más bajo con una densidad de corriente más alta.

Tomando como base los resultados anteriores, se decidió comparar el desempeño electroquímico del mejor material obtenido en este estudio, es decir, Óxidos / NanoArc con un material de referencia constituido por una mezcla de Óxidos Comerciales la cual se preparó en una relación RuO_2 : IrO_2 75:25 % peso.

4.3 Desempeño del electrolizador en Banco de ensayos PEM

4.3.1 Armado de la celda de electrólisis tipo PEM

Con fines comparativos, se estudió el comportamiento de un Ensamble Membrana Electrodo (MEA; 25%w IrO_2 y 75%w RuO_2) en dos diferentes tipos de celda de electrólisis tipo PEM. Las Figuras 4.18 y 4.19 muestran el armado de los dos tipos de celda de electrólisis; denominados celda ESIQIE y celda CNH2.

Los componentes en la celda ESIQIE (Figura 4.18) son: placas terminales de carbono poroso, con una entrada lateral de agua y una salida superior para los gases, mallas de acero inoxidable como distribuidoras de corriente, mallas de carbono como difusor de agua y gas, sellos de 0.1 mm silicona, tornillos y tuercas de apriete.

En contraste, los componentes de la celda CNH2 (Figura 4.19) son: placas terminales de acero inoxidable con entrada y salida frontal de agua y gases, placas bipolares de titanio platinizado como distribuidoras de corriente, mallas de titanio platinizado como difusor de agua y gas, sellos de 0.5 mm silicona, tornillos y tuercas de apriete.

Otra de las principales diferencias es entre ambas celdas es que el MEA queda totalmente sumergida en agua en la celda ESIQIE mientras que, en la celda CNH2 está únicamente hidratada.

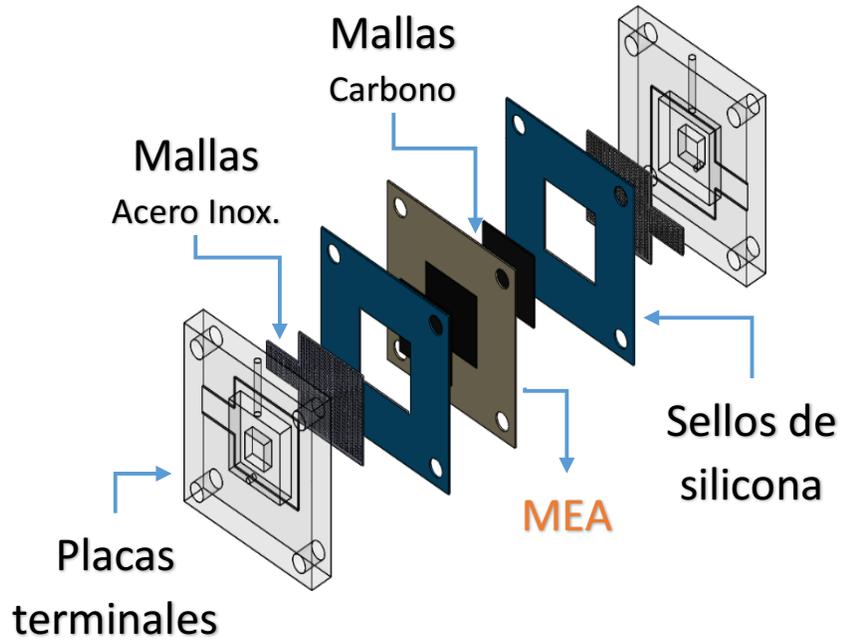


Figura 4.18. Celda ESQIE.

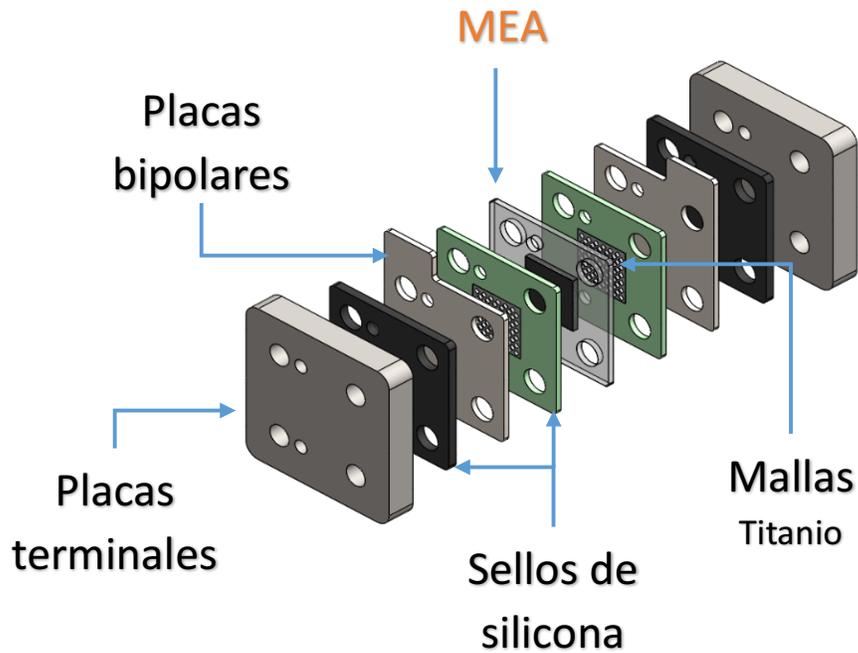


Figura 4.19. Celda CNH2.

4.3.2 Caracterización en un Banco de ensayos PEM

La Figura 4.20 muestra la curva característica voltaje-corriente (V-I) a 70 °C, correspondiente al desempeño de las MEAs probadas en diferentes celdas con O. Comerciales, Óxidos / NanoArc e Hidrogena fueron probadas en la celda CNH2 y el MEA O. Comerciales E en la celda ESQIE. Se observa que el MEA Hidrogena y el MEA O. Comerciales tienen las mismas densidades de corriente, solo que el MEA comercial demanda ligeramente un menor potencial, pero el desempeño es comparable, lo que indica que el MEA O. Comerciales preparada en ESQIE tiene una adecuada metodología de preparación.

También se observa que el MEA Hidrogena a 100 mA/cm² da un valor de voltaje de 1.5 V, 1.6 V, mientras que el MEA de O. Comerciales preparada en ESQIE, 2.3 V el MEA de O. Comerciales E y 3.66 V para el MEA Óxidos / NanoArc, existiendo una diferencia de aproximadamente 2 V entre las dos últimas y las dos primeras. Para lo cual, el MEA O. Comerciales E y Óxidos / NanoArc se van de rango, ya que requieren un valor mayor de voltaje para generar la electrólisis del agua.

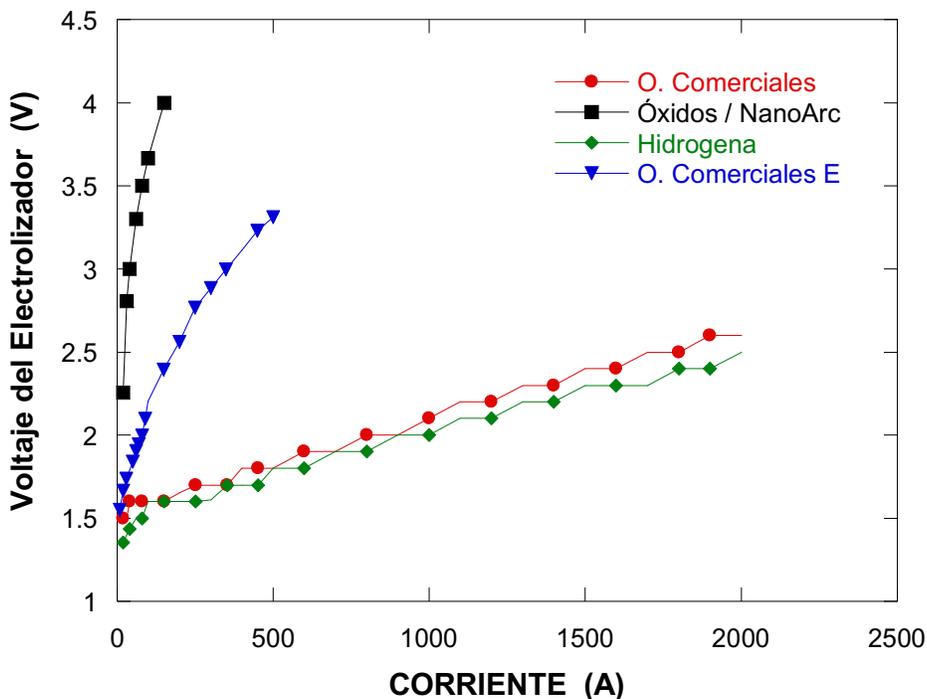


Figura 4.20. Curvas de polarización para las MEAs (comercial, óxidos mixtos, síntesis y óxidos comerciales ESQIE).

Debido a estos resultados se decidió continuar con las pruebas de caracterización en el Banco de Ensayos PEM del CNH2, con el MEA O. Comerciales.

4.3.3 Caracterización superficial de las MEAs

La Figura 4.21 muestra las imágenes obtenidas por SEM de el MEA O. Comerciales **(a)** y **(b)** de la superficie anódica, donde se observa un recubrimiento uniforme de los óxidos de rutenio e iridio cubriendo toda la membrana polimerica (Nafion®), sin la presencia de huecos. La imagen **(c)** muestra la sección transversal de el MEA, donde se puede observar claramente sus componentes: cátodo (tela de carbón con una carga de Pt al 40% de 0.4 mg cm^{-2}), Nafion® y el ánodo (óxidos mixtos).

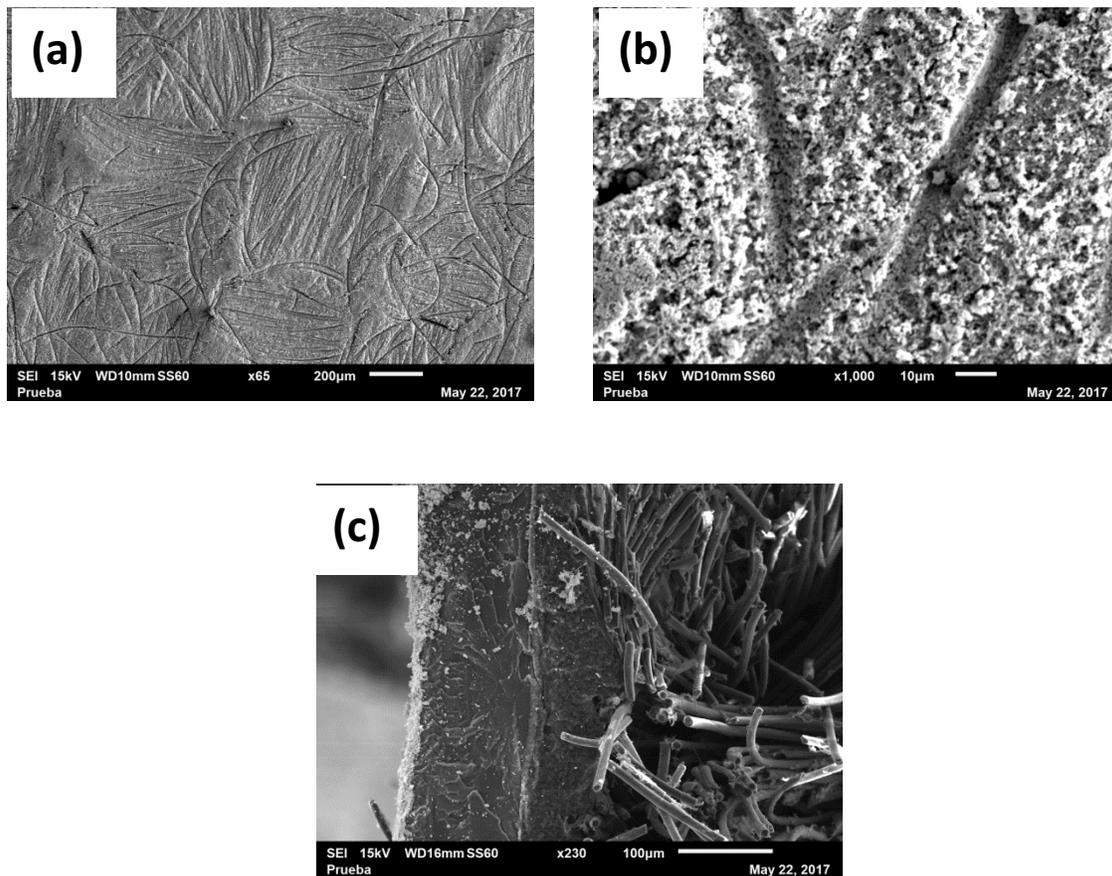


Figura 4.21. Imágenes SEM de el MEA de óxidos mixtos **(a)** sprayado de la superficie anódica bajos aumentos **(b)** superficie anódica de el MEA a altos aumentos y **(c)** sección transversal de el MEA.

También se presenta en la Tabla 4.4 un análisis por EDS de la composición de la parte del ánodo de el MEA que confirma la presencia de los óxidos de Ru e Ir, proporcionando su cantidad aproximada.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Tabla 4.4 . Composición elemental de los materiales O. Comerciales.

Elemento	O. Comerciales % Peso
OK	16.92
Ru L	50.87
Ir L	32.21
Total	100.00

Para el MEA con los Óxidos / NanoArc, se observan en la Figura 4.22 las imágenes SEM **(a)** y **(b)** de la superficie anódica, en la cual se observa una dispersión deficiente del material sobre la membrana Nafion; se observan varios relieves en el recubrimiento, lo cual permite la formación de huecos y protuberancias observándose la membrana Nafion. Cabe señalar que este análisis se realizó después de su uso en el electrolizador.

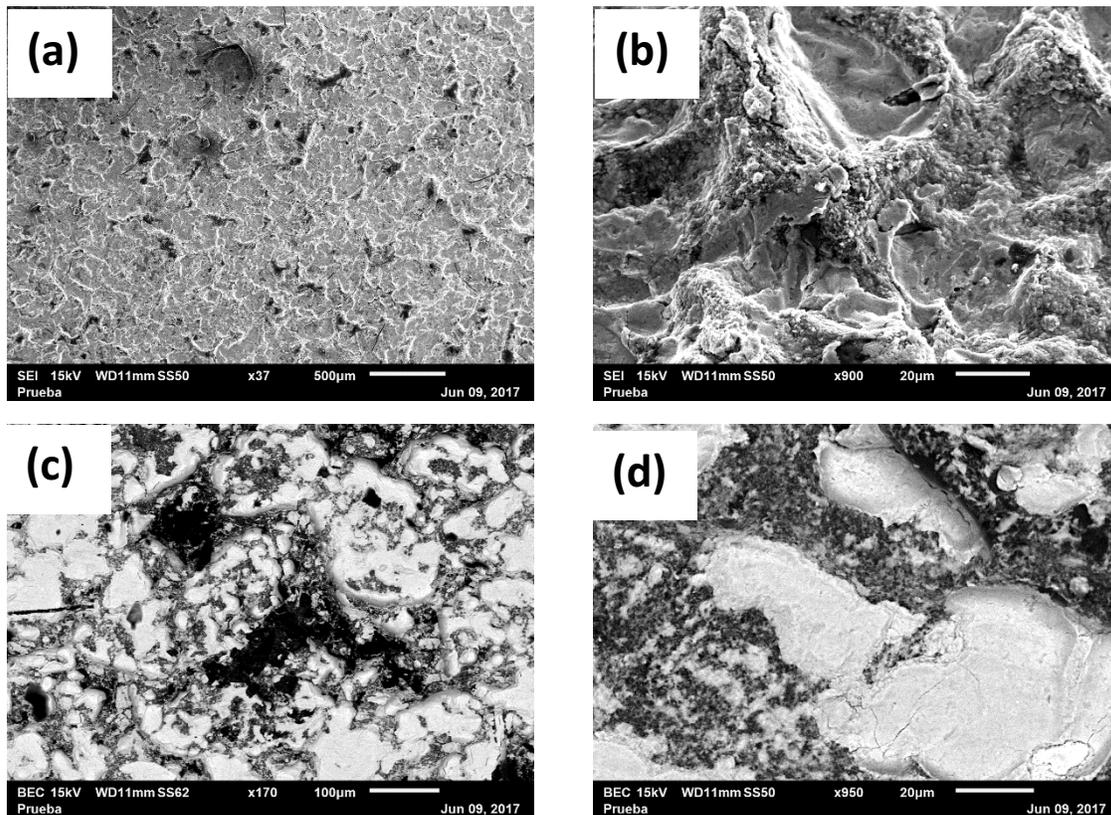


Figura 4.22. Imágenes SEM de la superficie anódica del MEA **(a)** y **(b)** modo de electrones secundarios (SE) **(c)** y **(d)** modo de electrones retro dispersados (BSE).

En la Figura 4.22. las imágenes **(c)** y **(d)** fueron tomadas en modo de electrones retrodispersados lo cual hace más visible la presencia de huecos y los aglomerados del material sintetizado.

Se presenta en la Tabla 4.5 un análisis por EDS de la composición de la parte del ánodo de el MEA con los Óxidos / NanoArc síntesis que confirma la presencia en cantidad mínima de los elementos que la conforman, teniendo mayor presencia el material soporte NanoArc.

Tabla 4.5. Composición elemental de los materiales Óxidos / NanoArc.

Elemento	O. Comerciales % Peso
O	24.73
Ru	0.83
Ir	2.27
Co	0.46
Sn	37.32
Sb	1.53
F	18.94
Total	100

4.3.4 Curvas de Polarización

En la Figura 4.23 se muestra el consumo energético para el MEA O.Comerciales. Se observa, que a bajas densidades de corriente el consumo energético es bajo, ya que en este rango de operaciones la producción de hidrógeno es muy reducida así como la energía aplicada, lo que no resulta práctico en términos de cantidad de hidrógeno producido. A densidades de corriente mayores, este consumo eléctrico por hidrógeno producido crece linealmente, alcanzando para 1000 mA /cm² un consumo de casi 5 kWh/ Nm³ y para 2000 mA /cm² un consumo de 6.39 kWh/ Nm³. No se consideró comparar el MEA con los Óxidos / NanoArc, debido a que presentó un alto sobrepotencial, por lo que sus valores de consumo se salían del rango.

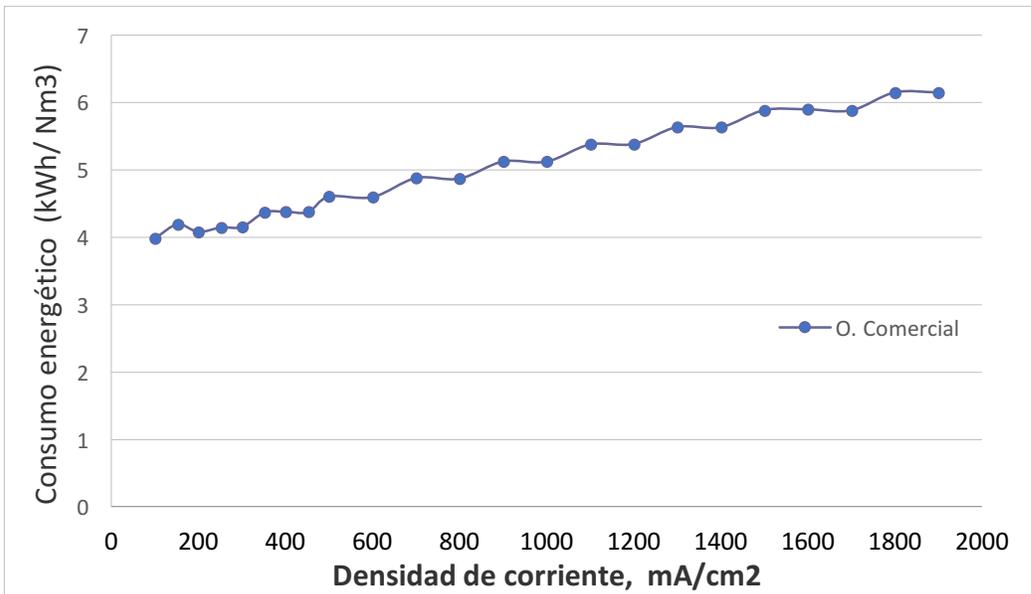


Figura 4.23. Consumo energético en función de la densidad de corriente para el MEA comercial.

También se muestra en la Figura 4.24 la eficiencia de voltaje en función de la densidad de corriente: como puede verse la eficiencia del MEA O. Comercial, comienza con un valor alto y después decrece, pero se mantiene en altas eficiencias que son del 60%.

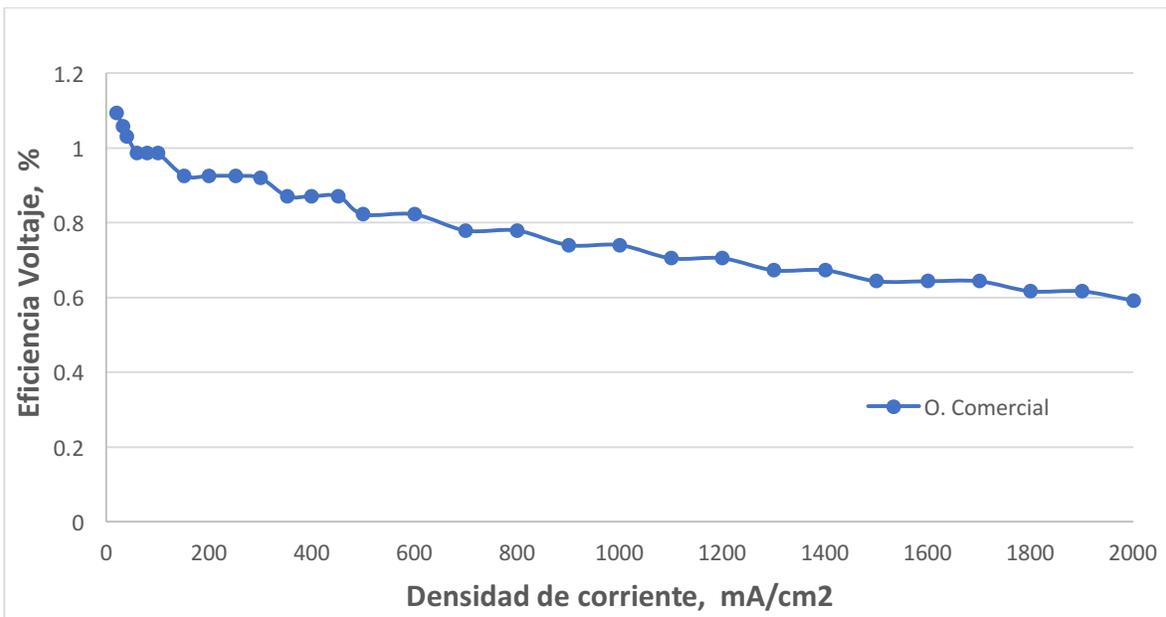


Figura 4.24. Eficiencia de voltaje en función de la densidad de corriente para el MEA O. Comercial.

La Figura 4.25 presenta las curvas V-I de los ensayos de acuerdo con los protocolos de caracterización inicial, de seguimiento y final del MEA O. Comercial, en la que se puede observar que el proceso de electrólisis en la caracterización inicial comienza a un valor de voltaje de 1.5 V, y en la caracterización de seguimiento y final comienza a un valor de voltaje 1.4 V, muy cercano al voltaje termoneutral. Esto se debe a la activación que el MEA adquirió en el transcurso del tiempo. También se observa que para densidades de corriente intermedia y bajas el comportamiento de la curva es lineal, aunque conforme aumenta la densidad de corriente los valores de voltaje aumentan, requiriendo mayores valores de voltaje en la caracterización de seguimiento y final. Este comportamiento se debe a que las pérdidas óhmicas que ocurren en el MEA durante la electrólisis son dominantes.

El aumento de potencial en cada punto de corriente observado entre las tres curvas presentadas, se deben a la degradación del MEA sufrida en los ensayos de desempeño y de degradación acelerada y que afectan al rendimiento de la celda.

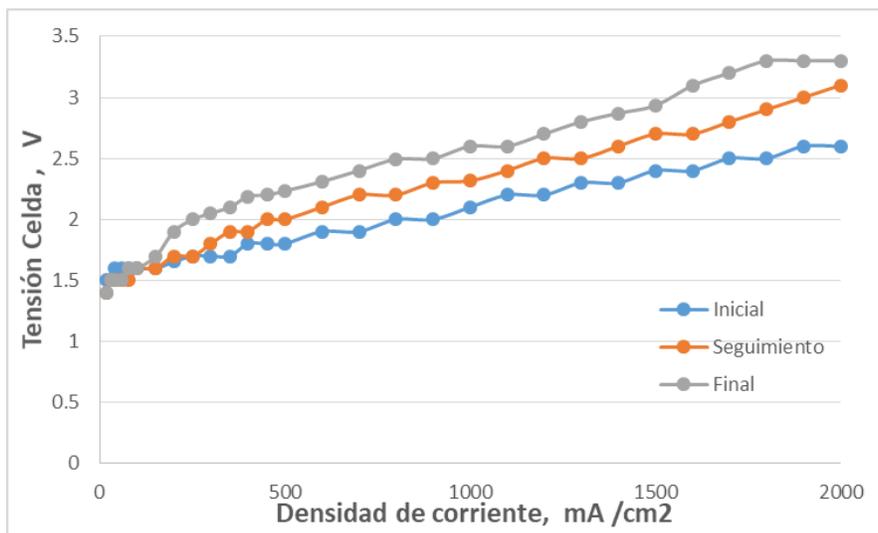
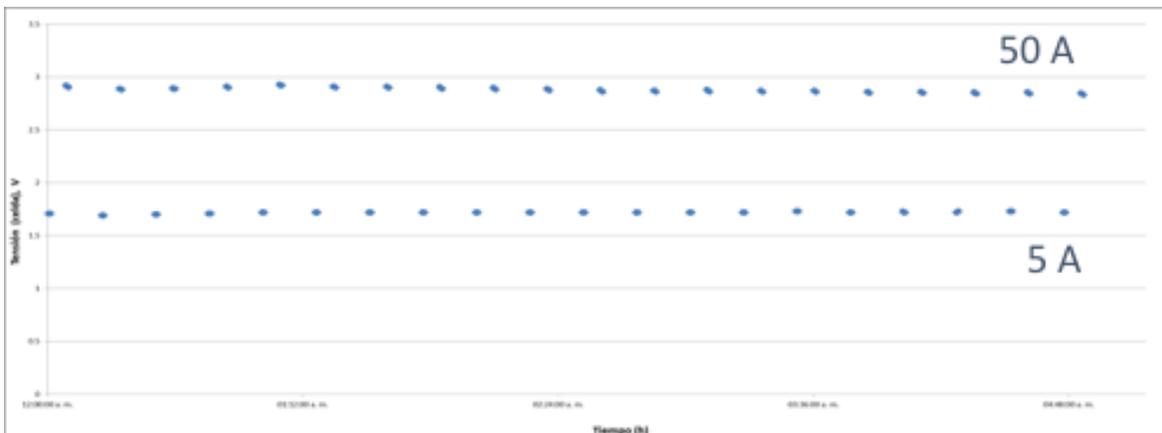


Figura 4.25. Curvas de polarización para el MEA comercial.

4.3.5 Degradación Acelerada

La Figura 4.26 representa el MEA O. Comercial sometido al ensayo durante 5 horas, variando la corriente, de un valor mínimo a un valor máximo. Se puede observar que el voltaje no se mantiene constante para cada valor de corriente dado a lo largo del tiempo. Sin embargo, no se observa la misma tendencia en ambos casos, para 5 A da un valor promedio de voltaje de 1.71 V y se observa que la tendencia de este es ligeramente ascendente, lo cual indica la degradación del MEA. A diferencia de cuando se aplica una corriente de 50 A, donde se obtiene un valor de voltaje promedio de 2.87 V y su tendencia es decreciente, para el cual no se observa una degradación del MEA.



4.26. Voltaje de celda del MEA O. Comercial en función del tiempo.

Realizando un ajuste lineal de los datos anteriores se observa en la Figura 4.27 la pendiente para cada valor de voltaje dado: a 5 A el valor de la pendiente es positivo, esto como se dijo, indica que la degradación del MEA va en aumento (159 mV/h), esto quiere decir que el tiempo influyó en el proceso de degradación.

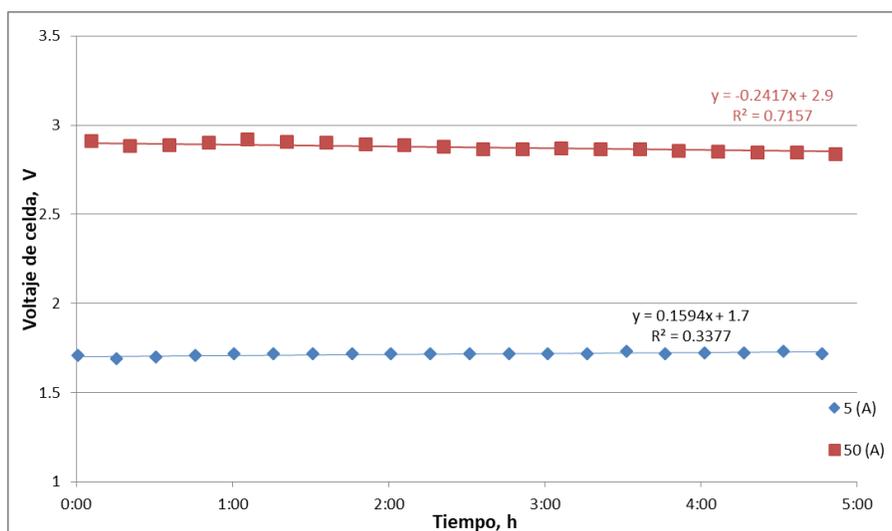


Figura 4.27. Valores de las pendientes voltaje/tiempo

Pero para una corriente alta de 50 A, la pendiente es negativa. Esto puede ser debido a que los electrodos del MEA, que son óxidos metálicos, se pasivan, por lo que la densidad de corriente irá en aumento de forma gradual, pero llegado a un determinado potencial la densidad de corriente disminuye bruscamente a un valor de densidad de corriente denominado densidad de corriente de pasivación, en la cual se forma una capa en el electrodo anódico del MEA, lo que podría explicar este fenómeno. La densidad de corriente de pasivación se mantiene constante al ir aumentando el

potencial, hasta que se alcanza el potencial de equilibrio del electrodo anódico, al sobrepasar este valor de potencial se pueden dar dos casos: si la capa del electrodo tiene buena conductividad eléctrica, vuelve a aumentar gradualmente la densidad de corriente y comienza a producirse el desprendimiento de oxígeno, o si la capa formada tiene déficit de conductividad eléctrica, pueden alcanzarse potenciales superiores al de la electrólisis del agua.

Tomado esto en cuenta y de acuerdo con los resultados del proyecto NOVEL [52], para llegar a obtener un resultado más certero se necesita un periodo más largo de tiempo del ensayo para que logre vencer la pasivación, y se pueda observar la degradación del MEA.

4.3.6 Energías Renovables

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de acuerdo al protocolo de ensayos descrito anteriormente, mediante el cual se ha analizado el comportamiento de una celda de electrólisis tipo PEM, utilizando el MEA O. Comercial que obtuvo mejor desempeño, ante las fluctuaciones propias de la alimentación con energías renovables. Para ello se ha utilizado el perfil FV de la Figura 4.28 que representa las condiciones propias de irradiación solar de un día soleado y de un día nublado.

El perfil fotovoltaico de la Figura 4.28 representa un total de 48 horas, por lo que cada ensayo con energías renovables sobre la celda de electrólisis PEM, debe tener una duración de 2 días. No obstante, se propuso acortar el tiempo de estos perfiles, de modo que en vez de avanzar de hora en hora se acorto a tramos de 15 min.

Para ello, se tomó como referencia ensayos previos de una tesis de licenciatura de la Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, en el cual se realizó un experimento con una duración de 8 horas (simulando las condiciones de 9:00 a 17:00), y después se ejecutó el mismo experimento, pero avanzando cada 15 minutos en vez de cada 60 minutos, por lo que la duración del ensayo se redujo a 240 minutos. Una vez realizados ambos experimentos, se verificó que se obtenían resultados idénticos, y que las diferencias entre uno y uno podrían ser relacionadas únicamente mediante factores de escala [53].

Por este motivo, todos los experimentos efectuados con perfiles FV, se han desarrollado mediante esta metodología de funcionamiento, de modo que cada ensayo que transcurre entre las 7:00 y las 22:00, se ha realizado en 240 minutos, en vez de en 48 horas.

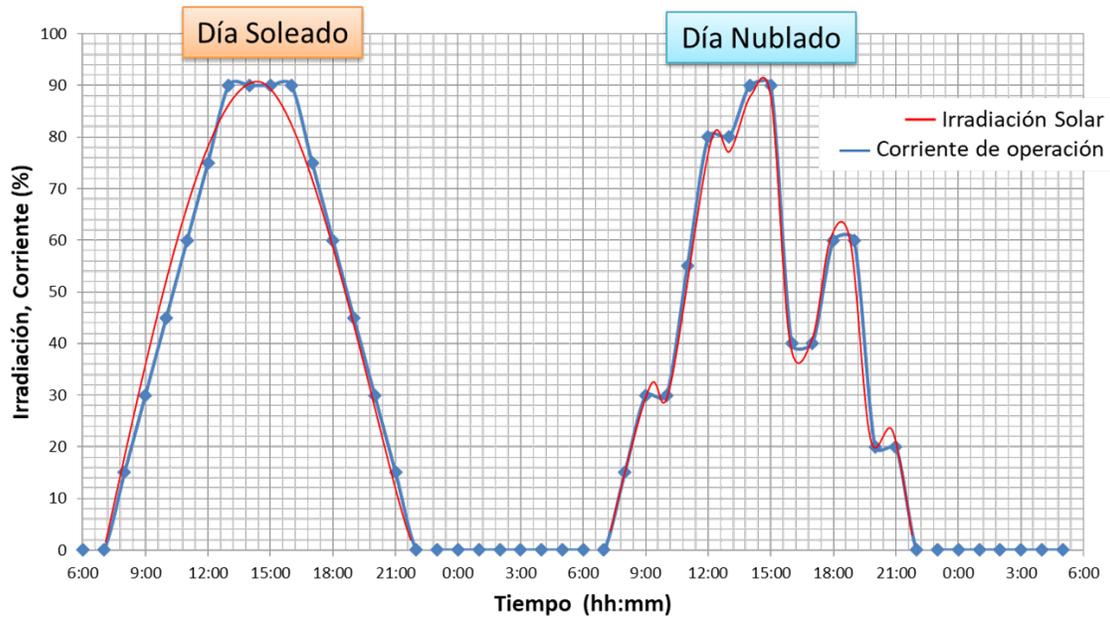


Figura 4.28. Perfil FV utilizado para alimentar la celda de electrolisis en los experimentos realizados mediante EERR (100% de irradiación equivalen a 1000 W/m²; 100% de corriente equivalen a 50 A)

4.3.6.1 Comportamiento Día Soleado

En primer lugar, se ha simulado el perfil fotovoltaico correspondiente a un día soleado, a las condiciones del protocolo de ensayos. En la Figura 4.29 se observan los efectos que produce el perfil de corriente aplicado en la voltaje de la celda, donde se puede ver como el potencial sigue la misma tendencia que la corriente aplicada, comenzando en casi 1.5 V, va en aumento y se mantiene constante en 1800 mA/cm² a un valor de casi 2.8 V (correspondiente al máximo solar), que teniendo en cuenta el valor del voltaje termoneutral, indica que además de estar produciendo hidrógeno también se está transformando en calor. Por lo que los valores de las eficiencias (Figura 4.30) resultan entre 50 y 60 %.

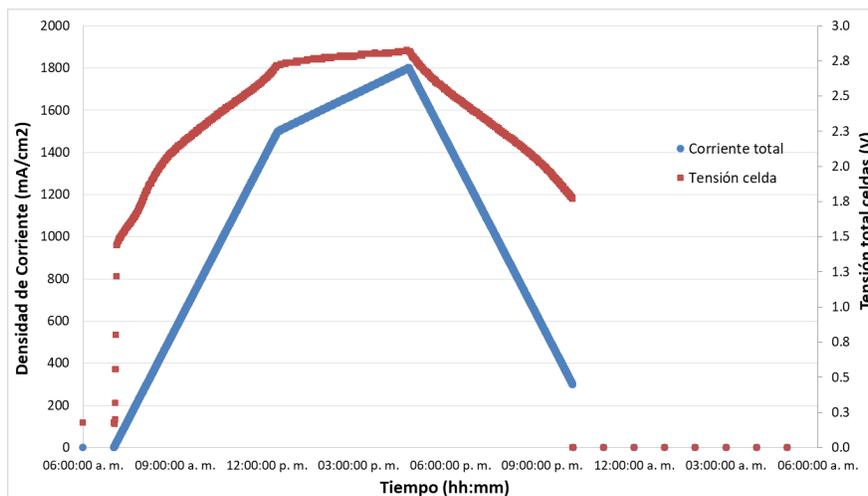


Figura 4.29. Potencial de celda para un día soleado.

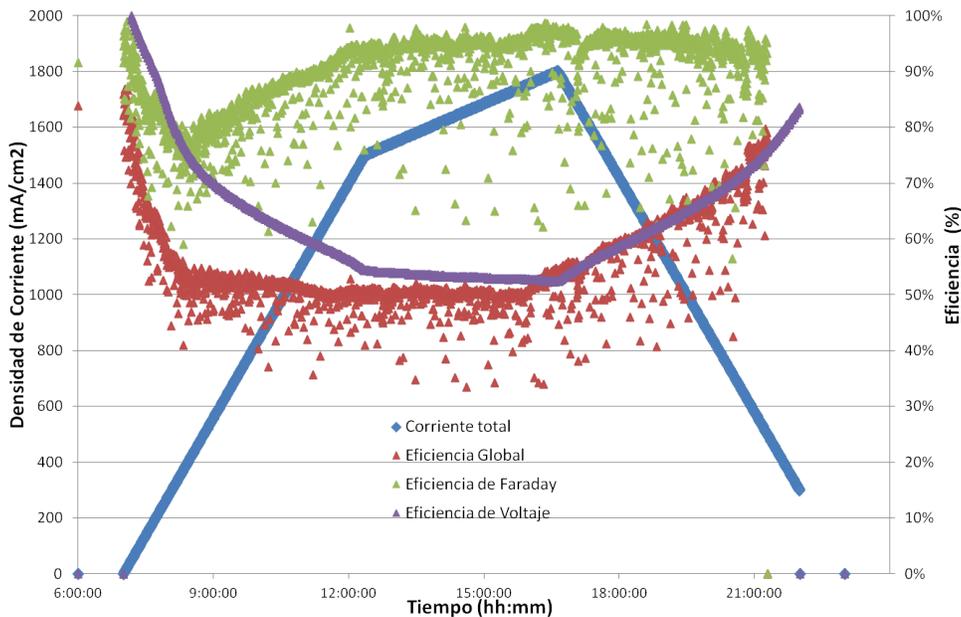


Figura 4.30. Eficiencia global, de Faraday y de voltaje para un día soleado.

Respecto a la producción de hidrógeno, se observa en la Figura 4.31 que a muy bajas densidades de corriente el caudal medido es superior al calculado de acuerdo a la ley de Faraday (valor teórico). Esta tendencia se mantiene a estos valores por debajo de 200 mA/cm^2 , lo que se traduce en eficiencias de Faraday superiores al 100%, lo cual es claramente imposible. La causa de este fenómeno se atribuye a una baja precisión de medición de los caudalímetros del BE PEME cuando el caudal de hidrógeno es muy pequeño, ya que para altas corrientes las medidas evolucionan correctamente.

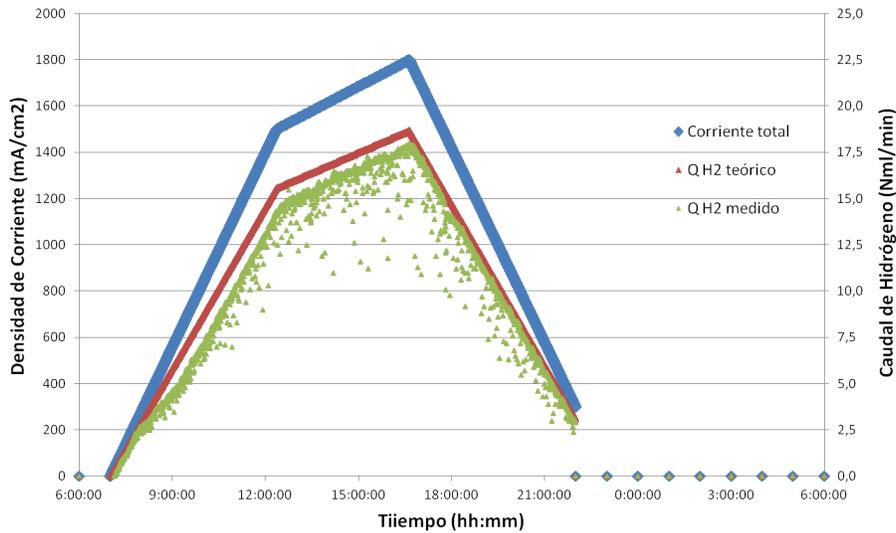


Figura 4.31. Caudal medido de hidrógeno para un día soleado respecto al teórico.

4.3.6.2 Comportamiento de día Nublado

En las siguientes imágenes se muestran los resultados obtenidos para un perfil FV característico de un día nublado. Las tendencias son similares en el caso del día soleado con la diferencia de que en este caso las fluctuaciones en el perfil de entrada aumentan, tal y como lo refleja el potencial, la eficiencia global y el hidrógeno producido por la celda de electrólisis PEM.

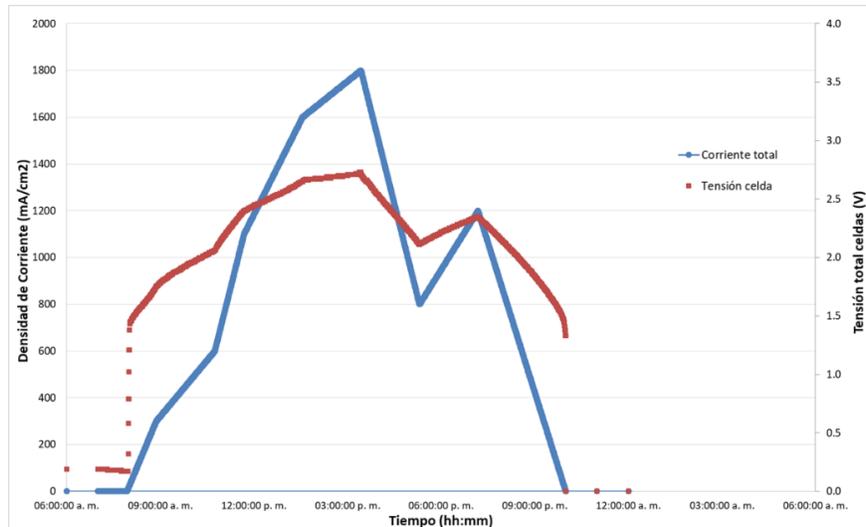


Figura 4.32. Potencial de celda para un día nublado.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

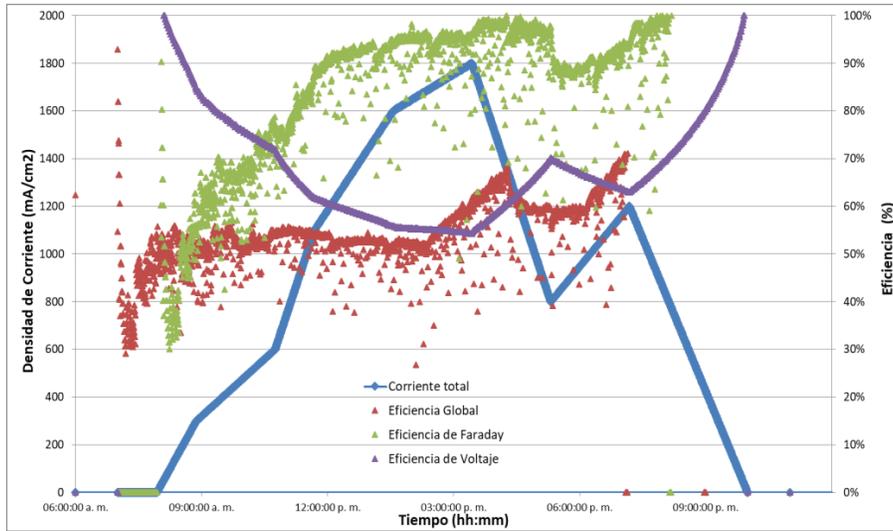


Figura 4.33. Eficiencia global, de Faraday y de voltaje para un día nublado.

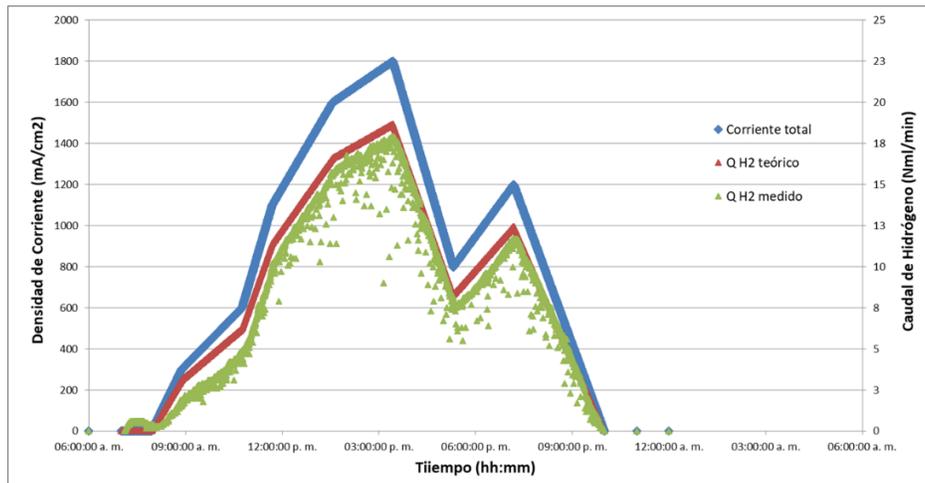


Figura 4.34. Caudal medido de hidrógeno para un día nublado respecto al teórico.

Conclusiones

- El método sol-gel resultó exitoso para la síntesis del ATO sin embargo, su desempeño electroquímico como material soporte fue bajo.
- El método de descomposición térmica en fase vapor fue efectivo para lograr que la fase activa esté altamente dispersa sobre el soporte ATO; Wuhan y NanoArc.
- El material Óxidos / Wuhan mostró un valor de pendiente Tafel de $520.2 \text{ mV dec}^{-1}$, mientras que el material Óxidos /NanoArc reportó un valor de $194.27 \text{ mV dec}^{-1}$, lo cual sugiere que a pesar de la buena distribución de la fase activa, las interacciones con el soporte no son favorables para la REO.
- El material O. Comerciales exhibió la mejor actividad para REO con un valor de pendiente Tafel de: 103 mV dec^{-1} .
- El arreglo de celda CNH2 reportó mejor desempeño en el Banco de Ensayos para la REO.
- El MEA correspondiente al material O. Comercial mostró el mejor desempeño en la celda de electrólisis tipo PEM, lo que indica que la metodología para la preparación de los MEAs realizado en ESIQIE, utilizando un aerógrafo es adecuado para obtener un desempeño óptimo. En el grupo se trabajará en un nuevo diseño de celda de prueba.

Referencias

- [1] Villullas HM, Ticianelli EA, Macagno VA, González ER, Electroquímica, fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario, Argentina: Universidad Nacional de Córdoba, 2000.
- [2] R. González Huerta, E. López Chávez, B. Veázquez Morales, Hidrógeno: Introducción a la energía limpia, ISBN 978-607-7798-02-6: UACM, 2009.
- [3] Ross, Jacek Lipkowski and Philip N., The electrochemistry of Novel Materials, United States of America: VCH, 1994.
- [4] Hurtado, José Ignacio ,Linares y Soria, Beatriz Yolanda Moratilla, El hidrógeno y la energía, Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, 2007.
- [5] I. Power, «ITP Electrolyser,» 2004. Available: www.itpower.co.uk.
- [6] E. T. León, «Electrolisis PEM de baja temperatura y sus aplicaciones industriales,» Proyecto de fin de carrera Universidad de Sevilla, Sevilla, 2016.
- [7] Chaubey R., Sahu S., James O., Maity S., «A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources,» *Renew Sustain Energy*, vol. 23, pp. 443-62, 2013.
- [8] Millet, P., Mbemba, N. y al, et. ,*Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives*, France : International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, 4134-4142,2011.
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods (Fundamentals and applications), 2000: Wiley, 2a Edition.
- [10] Ma Lirong, Suig, Sheng y Zhai, Yuchun Shenyang, «Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer,» *Internatinal Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 678-684, 2009.
- [11] Millet P., Ngameni R., «PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development,» *International Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 5043-5052, 2010.
- [12] A. A. Riera, «Electroquímica,» Madrid, Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1992, pp. 84-362.
- [13] Bessarabov Dimitri, Wang Haijiang, Li Hui, Zhao Nana, PEM Electrolysis for Hydrogen: Production Principles and Applications, CRC Press, 2016.

- [14] González Huerta, Durón Torres, Corona Guinto, Producción de hidrógeno por electrólisis. Hidrógeno, producción y almacenamiento: Reto hacia su uso como vector energético sustentable, CMDX: Sociedad Mexicana del Hidrógeno A.C., 2013.
- [15] A. R. Castellanos, "Diseño, construcción y estudio del desempeño de un electrolizador con membrana de intercambio protónico"., Tesis de Licenciatura, IPN-ESIQIE, 2005.
- [16] Barbir, Frano, «PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources,» *Solar Energy*, vol. 78, p. 661, 2005.
- [17] G. S. Aragón, «"Diseño y construcción de un banco de prueba para caracterizar nanomateriales en un electrolizador de membrana de intercambio protónico",» Tesis de Licenciatura, IPN-ESIQIE, 2010.
- [18] Papagiannakis, Ioannis y Cruden, Andrew. *Studying and Improving the Efficiency of Water Electrolysis Using a Proton Exchange Membrane Electrolyser*. Glasgow: University of Strathclyde, 2005
- [19] Marcelo Carmo, David L. Fritz, Jürgen Mergl, Detlef Stolten. *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. Hydrogen Energy Volume 38, Issue 12, 22 April 2013, Pages 4901–4934.
- [20] M. A. R. Rubio, «Caracterización electroquímica de catalizadores RuO₂-IrO₂ soportados en TiO₂ para la reacción de evolución de oxígeno y su desempeño en un electrolizador PEM,» Tesis de Licenciatura, IPN-ESIQIE, 2012.
- [21] N. J. P. Viramontes, «Síntesis y caracterización de óxidos mixtos Ir-Sn-Sb-O para su aplicación como ánodo en electrolizadores de agua tipo PEM,» Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, 2015.
- [22] Wu X, Scott K. *RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for polymer electrolyte membrane water electrolyzers*. Int J Hydrog Energy 2011;36:5806–10.
- [23] Colón G. Towards , «The hydrogen production by photocatalysis,» *Applied Catalysis A: General*, pp. 11-22, 2015.
- [24] Cheng J, Zhang H, Ma H, Zhong H, Zou Y., «Preparation of Ir_{0.4}Ru_{0.6}MoxOy for oxygen evolution by modified Adams' fusion method.,» *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 6609–13, 2009.
- [25] Tien HT, Chen J-W, «hotoelectrolysis of water in semiconductor septum electrochemical photovoltaic cells,» *Solar Energy*, vol. 48, pp. 199-204, 1992.
- [26] Kleijn R, van der Voet E., «Resource constraints in a hydrogen economy based on renewable energy sources: An exploration.,» *Renew Sustain Energy Rev*, Vol 14, pp. 2784-95, 2010.

- [27] G. J. Lindquist S-E, «CELLS FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Photoelectrolysis. In,» *Elsevier*, pp. 369-83, 2009.
- [28] Kleijn R, van der Voet E., «resource constraints in a hydrogen economy based on renewable energy sources: An exploration.,» *Renew Sustain Energy Rev*, vol. 14, p. 2784–95, 2010.
- [29] Shih-Feng Peng, Jia-Jen Ho, «The adsorption and dissociation of H₂O on TiO₂(110) and M/TiO₂(110) (M[Pt,Au) surfaces–A computational investigation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, p. 1530, 2010.
- [30] Gurrola M. P., Torres-Amaya D. S., Escalante-García I. L., Durón-Torres S. M. y Arriaga-Hurtado L.G, «Caracterización electroquímica de diversos materiales en su uso como soportes para electrocatalizadores de Pt, RuO₂ y IrO₂,» de *XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, 2010.
- [31] A. R. Castellanos, «Diseño, construcción y estudio del desempeño de un electrolizador con membrana de intercambio protónico,» Tesis de Licenciatura IPN-ESIQIE, 2005.
- [32] Hu JM, Meng HM, Zhang JQ Cao CN., «Degradation mechanism of long service life Ti/IrO₂-Ta₂O₅ oxide anodes in sulphuric acid,» *Corrosion Science*, Vol 44, pp. 1655-68, 2002.
- [33] Chen GH, Chen XM, Yue PL, «The electrocatalytic properties of an IrO₂-SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction,» *Electrochimica Acta*, Vol. 59, pp. 105-2, 2012.
- [34] Xu J, Liu G, Li J, Wang X. , «The electrocatalytic properties of an IrO₂-SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction,» *Electrochimica Acta*, Vol. 59, pp. 105-12, 2012.
- [35] S. Gurrick, «Performance of supported catalysts for water electrolysis,» M. Sc Thesis, 2012.
- [36] V. Ávila-Vázquez, J.C. Cruz, M. Galván-Valencia, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, C. Guzmán, S. M. Durón-Torres., «Electrochemical study of Sb-SnO₂ supports on the oxygen evolution reaction: Effect of synthesis annealing time,» Vol. 8, pp. 10586-10600, 2013.
- [37] G. H. Z. H. X. L. Ai Sheng Huang, «High quality Sb-doped SnO₂ electrodes with high oxygen evolution potential prepared by in situ hydrothermal synthesis method,» *Chinese Chemical Letters*, Vol. 18, pp. 997-1000, 2007.
- [38] A. V. Palacios, «Óxidos de Ru-Ir-Co soportados en TiO₂ y Sb-SnO₂ como electrocatalizadores anódicos en la electrolisis del agua,» Tesis de Maestría IPN-ESIQIE, 2014.
- [39] C. Mercado-Zúñiga, J.R. Vargas-García, M.A. Hernández-Pérez, M.Z. Figueroa-Torres, F. Cervantes-Sodi, L.M. Torres-Martínez, «Synthesis of highly dispersed platinum particles on carbon nanotubes by an in situ vapor-phase method,» *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 615, pp. 538-41, 2014.

- [40] Z. Can Aksakal, Hydrogen production from water using solar cells powered nafion membrane electrolyzers, Izmir: Th.Izmir Institute of Technology, 2007.
- [41] Barreras, F. y al, et, «Ingeniería, tecnología de pilas de combustible y sistemas de integración,» Uimp-Csic, Madrid, 2010.
- [42] d. R. C. y. G. P., «Pilas de combustible poliméricas,» Uimp-Csic, Madrid, 2010.
- [43] Ma, Lirong, Sui, Sheng y Zhai, Yuchun., «Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer,» *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 678-684, 2009.
- [44] Sibel Gürakar, Tülay Serin, Necmi Serin, «Studies on optical properties of antimony doped SnO₂ flims, Applied Surface Science,» vol. 352, pp. 16-22, 2015.
- [45] Audichon T, Mayousse E, Morisset S, Morais C, Comminges C, Napporn TW, et al., «Electroactivity of RuO₂-IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile.,» *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 6785-96, 2014.
- [46] Da Silva LM, Boodts JFC, De Faria LA., «Oxygen evolution at RuO₂(x)+Co₃O₄(1-x) electrodes from acid solution.,» *Electrochemical Acta*, vol. 46, pp. 1369-75, 2001.
- [47] Audichon T, Mayousse E, Napporn TW, Morais C, Comminges C, Kokoh KB, «Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer supplied by a solar profile,» *Electrochemical Acta*, vol. 132, pp. 284-91, 2014.
- [48] Alves VA, da Silva LA, Boodts JFC, Trasatti S., «Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions.,» *Electrochemical Acta*, vol. 39, pp. 1585-9, 1994.
- [49] De Pauli CP, Trasatti S., «Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 538, pp. 145-51, 2001.
- [50] Hu J-M, Zhang J-Q, Cao C-N., «Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA[®] type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 791-7, 2004.
- [51] Wu X, Tayal J, Basu S, Scott K., «Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x} powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, p. 14796-804, 2011.
- [52] Web:<https://www.sintef.no/globalassets/project/novel/pdf/oral-presentations/ast-protocols-for-pem-water-electrolysis-insight-on-performances-and-components-degradation.pdf> [Último acceso: Junio 2017]

- [53] C.Martínez Christian, *Estudio del comportamiento de celdas de electrólisis alcalina para producción de hidrógeno mediante el uso de fuentes renovables*, Proyecto de fin de carrera Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2013.
- [54] Web CNH2: <http://www.cnh2.es/servicios/laboratorios/ii-laboratorio-de-investigacion-y-escalado-de-tecnologia-pem/>