

Capítulo 1

Introducción

1.1 Objetivos y metas de la presente tesis.

1.1.1 Objetivo general.

Obtener un ensamble membrana-electrodos (MEA) con una aleación catalítica nanoestructurada seleccionada entre los compuestos $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{M}_{10}$ (M: Au, Mo, Ni), con una adecuada metodología de simulación, síntesis y ensamble.

1.1.2 Objetivos particulares.

1.- Estimar las propiedades de disociación de hidrógeno y quimisorción de CO para los compuestos $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{M}_{10}$ (M: Au, Mo, Ni), y comparar con las obtenidas para Pt puro, por medio de simulación computacional.

2.- Producir por condensación de gas inerte (IGC) nanopartículas catalíticas de tamaño entre 3-10 nm del compuesto elegido de acuerdo con los resultados del punto 1 para ser empleadas como catalizadores en una celda de combustible tipo PEM.

- 3.- Caracterizar el tamaño de las nanopartículas obtenidas mediante AFM.
- 4.- Deposición por IGC de nanopartículas trimetálicas sobre ambas caras de la membrana de nafion 112^{MR}.
- 5.- Deposición por arco eléctrico de soporte de carbono en ambas caras de membrana.
- 6.- Caracterizar la composición de ánodo y cátodo mediante espectroscopia Auger y FTIR.
- 7.- Caracterizar MEA en celda de combustible tipo PEM.

1.2 Hipótesis de la presente tesis.

La tecnología actual para el desarrollo de catalizadores para su uso en celdas de combustible requiere ser mejorada en los aspectos de eficiencia catalítica y tolerancia al CO.

En el caso de la eficiencia catalítica, algunos trabajos^{1, 5} nos muestran que la reducción del tamaño de partícula del catalizador contribuye a incrementar los sitios activos responsables de la catálisis, de lo cual podemos inferir que a medida que

tengamos una mayor área superficial disponible para las reacciones de oxidación del hidrógeno en el ánodo y de reducción del oxígeno en el cátodo la probabilidad de disociación del hidrógeno por parte del catalizador se incrementará, permitiéndonos emplear menos carga del mismo y consecuentemente reduciendo su costo.

Para la tolerancia al CO, los trabajos reportados ¹⁻⁷ dejan en claro que las aleaciones de elementos catalíticos como Pt en compuestos bimetalicos, polimetálicos y óxidos contribuyen a incrementar la capacidad del catalizador para tolerar el CO, incrementando con ello su tiempo de vida útil.

La disponibilidad de técnicas computacionales de primeros principios para estimar las propiedades de los materiales nos permite plantear la primera hipótesis: es posible obtener una aleación basada en un metal con buenas propiedades catalíticas para incrementar su probabilidad de disociación de hidrógeno, reducir la carga de metal precioso en el catalizador y con ello su costo, empleando para ello técnicas de modelación atomística y simulación computacional de primeros principios para estimar las propiedades requeridas antes de sintetizar el catalizador, reduciendo con ello el tiempo de desarrollo.

En base a lo discutido con respecto al tamaño de partícula catalítica se plantea la segunda hipótesis: Si el tamaño de partícula de metales con propiedades catalíticas es un factor determinante para la eficiencia del mismo, la obtención de nano-partículas catalíticas de 3-10 nm permitirá reducir la carga de catalizador en el ensamble membrana-electrodos (MEA, por sus siglas en inglés) de una celda de

combustible de hidrógeno de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés).

Con respecto a la tolerancia al CO por parte del catalizador, se plantea la tercera hipótesis: Si la aleación de un metal que posee buenas propiedades catalíticas con otros metales u óxidos metálicos incrementa la tolerancia del mismo al CO, entonces la síntesis de nanopartículas a partir de una aleación ternaria permitirá incrementar la tolerancia al CO del ensamble membrana-electrodos (MEA) de una celda de combustible tipo PEMFC.

1.3 Contribuciones.

1.3.1 Contribuciones del procedimiento de simulación computacional.

Los resultados del procedimiento de simulación computacional demuestran que tener una estimación de la capacidad de disociación del hidrógeno y de la capacidad de tolerancia al CO para los materiales que se investigan en el presente trabajo como un paso previo a la síntesis y preparación experimental, el tiempo y los recursos materiales para el desarrollo de un catalizador se pueden optimizar, al permitir tener información “a priori” de las propiedades que se requieren de un material.

1.3.2 Contribuciones del procedimiento experimental.

Se propone una técnica de preparación por métodos físicos (sin el empleo de precursores químicos dañinos para el medio ambiente) que permitirá tener menos contaminación del catalizador durante el proceso de síntesis, además de someter el ensamble membrana electrodos (MEA) resultante a una menor degradación térmica y mecánica.

Además, el producto final de este trabajo será un ensamble membrana electrodos libre de Pt.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Principios de celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de la reacción de un combustible (hidrógeno, metano, gas natural) con un agente oxidante (O_2 , aire) directamente en un flujo de electrones el cual puede ser utilizado para energizar un dispositivo eléctrico o electrónico.⁸

Las celdas de combustible de hidrógeno han sido objeto de amplio estudio⁹⁻²⁰, ya que representan una opción limpia y segura para la generación de energía eléctrica.

La tecnología de la celda de combustible está esencialmente basada en la reacción dada por la ecuación (2.1):



La Figura 2.1 muestra esquemáticamente los componentes de una celda de combustible.

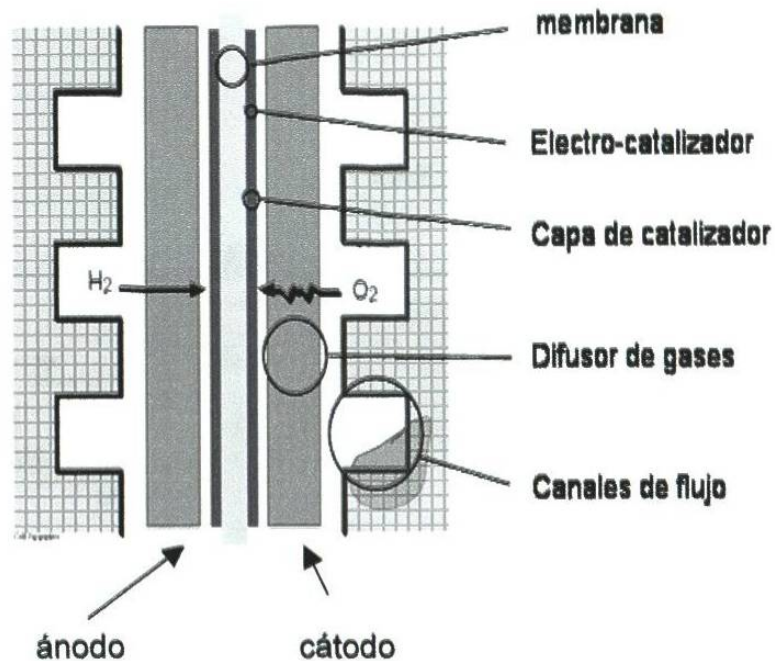


Figura 2.1 Composición esquemática de celda de combustible.

2.2 Funcionamiento de una celda de combustible.

Se suministra combustible (hidrógeno) al ánodo para ser dissociado en un ión hidronio (H^+) y un electrón (e^-), mientras el agente oxidante se suministra al cátodo. El combustible se oxida electroquímicamente en la superficie del ánodo y el oxidante se reduce en la superficie del cátodo. Los iones hidronio (H^+) generados en estas reacciones fluyen a través del electrolito, mientras que los electrones o portadores de

carga negativa fluyen de los colectores de corriente hacia el dispositivo eléctrico conectado, como se muestra en la Figura 2.2.

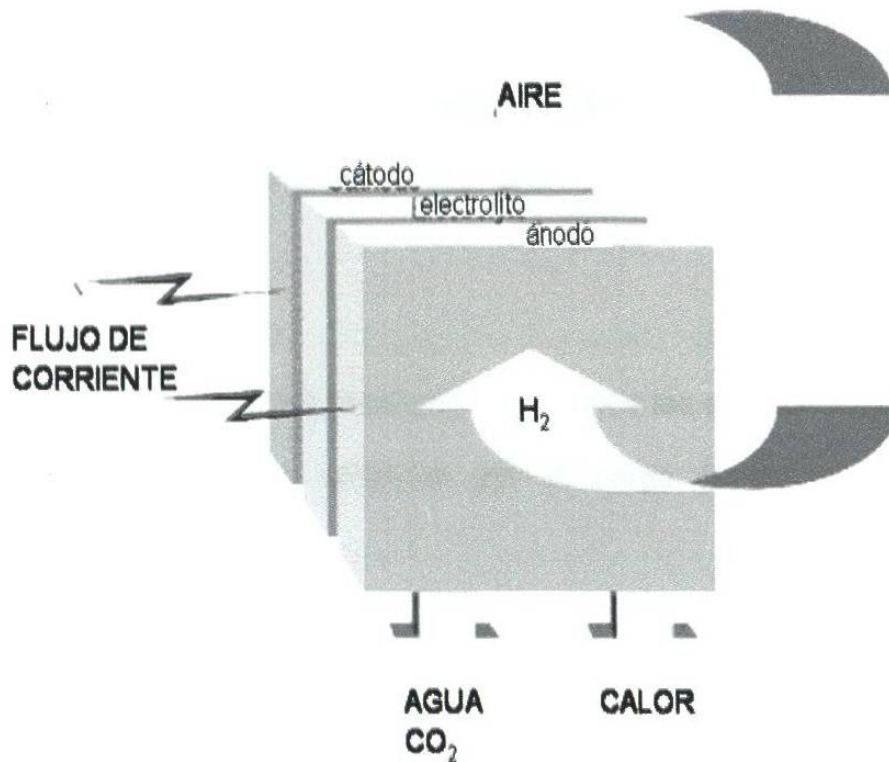


Figura 2.2 Funcionamiento de una celda de combustible.³

2.3 Componentes principales de una celda de combustible.

Una configuración típica de una celda de combustible se compone de:

1.- Electrolito

A través de este fluyen los iones positivos generados en la reacción anódica.

2.- Cátodo

En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés).

3.- Ánodo

En el ánodo se lleva a cabo la reacción de disociación de hidrógeno en la que se generan los electrones para la conducción eléctrica.

4.-Colectores de corriente

Como su nombre lo indica, se encargan de conducir los electrones generados en la reacción anódica para ser utilizados por la carga conectada a la celda de combustible.

5.- Auxiliares

Cables, sustratos, tornillería y demás dispositivos empleados en el ensamble.

6.- Unidad de Control

Mantiene la generación de corriente eléctrica a un nivel sostenible para que no haya condiciones de alta temperatura y/o corto-circuito.

7.- Acumulador

Almacena la energía generada por el ensamble de la celda de combustible.

8.- Reformador

Su función es la de reformar (convertir en H_2) el combustible empleado por la celda.

9.- Electrolizador

Genera el hidrógeno molecular necesario para la reacción anódica.

2.4 Tipos de celdas de combustible.

Existen varios tipos de celdas de combustible que se clasifican de acuerdo con la tecnología de funcionamiento del ensamble membrana-electrodos que se utiliza. Los más conocidos son:

- Celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés).
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés).

2.4.1 Celda de combustible alcalina.

La celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés) es llamada así porque su membrana electrolítica es de materiales alcalinos en estado líquido. La temperatura de operación de la AFC se encuentra alrededor de los $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se

pueden obtener potencias de 1-100 KW para aplicaciones aero-espaciales y en la industria del transporte. El elemento utilizado como catalizador es Pt.

2.4.2 Celda de combustible de carbonato fundido.

En la celda de combustible de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés), el electrolito es una mezcla fundida de carbonatos metálicos alcalinos. Su temperatura de operación es de alrededor de 650 °C, y se pueden fabricar celdas con potencias desde 500 KW hasta 10 MW para aplicaciones estacionarias. El elemento catalizador es de Ni.

2.4.3 Celda de combustible de intercambio de protones.

La celda de combustible de intercambio de protones, también llamada de polímero electrolítico (PEFC, por sus siglas en inglés), tiene una membrana sólida fija de protones, tecnología con la cual se simplifica el proceso de fabricación que permite reducir la corrosión de la membrana. Su temperatura de operación es de alrededor de 80 °C, y se pueden fabricar para potencias desde 1 W hasta 10 MW para aplicaciones portátiles, de transporte y estacionarias. El elemento catalizador es de Pt.

Debido al amplio rango de aplicaciones y a su relativamente baja temperatura de operación (80 °C), la celda de combustible de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés) ha sido objeto de amplio estudio: la búsqueda de membranas

con mejor desempeño ²¹⁻²⁹, electrodos ³⁰⁻³³, métodos de medición ³⁴⁻³⁷, modelación ³⁸⁻⁴⁰ y hasta la miniaturización de los ensambles ^{41,42}.

2.4.3.1 Celda de combustible de metanol directo.

Esta celda es llamada así (DMFC, por sus siglas en inglés) debido a la forma en que se inyecta el combustible. Su membrana electrolítica es del tipo de polímero electrolítico o de intercambio de protones (PEM). El combustible empleado para este tipo de celda es una mezcla de agua y metanol. La simplicidad de operación y facilidad de almacenamiento y transporte de combustible, la hacen objeto de un creciente interés tecnológico para aplicaciones estacionarias y de transporte ⁴³. Su potencia de operación es similar a la de la celda tipo PEFC. El elemento catalizador es de Pt.

2.4.4 Celda de combustible de ácido fosfórico.

El principio de operación de la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés) es muy similar al de la celda de polímero electrolítico, pero en la celda tipo PAFC el electrolito es ácido fosfórico en estado líquido. Su temperatura de operación es de alrededor de 200 °C, y se pueden fabricar para potencias desde 200 KW hasta 10 MW para aplicaciones estacionarias y de transporte. El elemento catalizador es de Pt.

2.4.5 Celda de combustible de óxido sólido.

La celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), emplea como electrolito un compuesto cerámico, que como se especifica más adelante, debe mantenerse a alta temperatura para que se dé la reacción de disociación del hidrógeno. Puede utilizar una buena variedad de gases combustibles⁴⁴. Su temperatura de operación varía de 700 a 1000 °C, y con ella se pueden generar potencias de 100 KW a 10MW para aplicaciones estacionarias. El catalizador es de perovskita.

2.4.6 Sumario de tipos de celdas de combustible.

La Tabla I muestra las características de operación para los diferentes tipos de celdas de combustible mencionadas.

Tabla I. Especificaciones de celdas de combustible.

| Tipo de celda de combustible | Temperatura de operación (°C) | Potencia (kW) | Aplicaciones | Catalizador |
|------------------------------|-------------------------------|---------------|---|-------------|
| AFC | 80 | 1-100 | Transporte, aero-espaciales | Pt |
| MCFC | 650 | 500-10,000 | Estacionarias | Ni |
| PEMFC | 80 | 0.001-10,000 | Portátiles, de transporte y estacionarias | Pt |
| PAFC | 200 | 200-10,000 | Estacionarias y de transporte | Pt |
| SOFC | 700-1000 | 100-10,000 | Estacionarias | Perovskita |

De la Tabla I podemos observar que a excepción de las celdas tipo MCFC y SOFC, las demás utilizan como elemento catalizador el metal precioso Pt.

2.5 Problemas inherentes a la operación de una celda de combustible.

Para incrementar la probabilidad de ocurrencia de las reacciones anódica (oxidación del hidrógeno) y catódica (reducción del oxígeno), se emplean catalizadores. Sin embargo, la temperatura de operación de la celda de combustible y otros factores como el tipo de combustible utilizado hace que aparezcan especies indeseables que pueden degradar el desempeño de los catalizadores, reduciendo el tiempo de vida útil de la celda y consecuentemente su capacidad de generación de energía eléctrica. Por otra parte, el tamaño de partícula depositada también afecta el desempeño de la celda, como se verá enseguida.

2.5.1 Tamaño de partícula de catalizador.

La catálisis química es un proceso de superficie, que depende principalmente de los sitios disponibles para que se lleve a cabo en la superficie del material catalítico, por lo que a medida que se incrementa el tamaño de partícula, la relación entre átomos de superficie al total de átomos de la partícula disminuye. Además, a un mayor tamaño de partícula la distribución de ellas sobre el sustrato se hace muy irregular, bloqueando aún más la cantidad de sitios disponibles para catalizar una reacción.

2.5.2 Monóxido de Carbono.

Un catalizador se puede desactivar debido a alguna de las siguientes posibles causas ⁴⁵ :

- 1.- Formación de residuos sólidos a partir de reacciones químicas secundarias, que cubren los sitios disponibles para la disociación del hidrógeno y bloquean los poros.
- 2.- Contaminación por especies moleculares indeseables presentes en el combustible que se adsorben o modifican los sitios activos a través de reacciones químicas.
- 3.- Transformaciones de estado sólido.

La producción de hidrógeno a partir de metanol, gas natural y otros compuestos ⁴⁶⁻⁵⁶ se está explorando como un método para alimentar el hidrógeno molecular a la celda de combustible. Sin embargo, las mezclas de gases generadas por métodos tales como el reformado de vapor y otros traen consigo altos niveles de CO y agua. Desafortunadamente, concentraciones del nivel de 100 ppm de CO son suficientes para contaminar una celda de combustible del tipo de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés) ⁵⁷.

Algunos reportes ⁵⁸⁻⁶⁶ indican una alta susceptibilidad de catalizadores comerciales de Pt y Pd a daño por parte del CO₂ emitido durante la operación de la celda de combustible. El CO₂ presente en el combustible reformado en

concentraciones de hasta un 25 % puede tener un efecto negativo sobre el desempeño de la celda que va mucho más allá de los efectos de dilución asociados con un gas inerte: el CO₂ se reduce a monóxido de carbono (CO) en presencia del hidrógeno. Este monóxido de carbono es adsorbido de forma preferencial por el catalizador.

A las temperaturas de operación (50-85 °C) de una celda de combustible de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés), el CO ataca el platino puro en el catalizador, provocando que el catalizador se desactive para la disociación del hidrógeno (ánodo) o la reducción del oxígeno (cátodo). Es decir, se bloquean los sitios activos para la electrocatálisis del Pt ⁶⁷. Los efectos del CO en el desempeño del cátodo son función de la concentración del CO en el combustible, el espesor de la membrana y su porosidad, y el grado de actividad de los electrodos ⁶⁸.

Se ha realizado extensa investigación ⁶⁹⁻⁷⁹ con el fin de plantear soluciones a la contaminación de CO en los catalizadores.

Para mejorar la eficiencia de los catalizadores y hacerlos más tolerantes al CO, es indispensable comprender el mecanismo de ataque del CO. Experimentalmente se está trabajando con diferentes técnicas para comprender este mecanismo ⁸⁰⁻⁸².

Algunos investigadores ⁸³ están estudiando la distribución de corrientes en el ensamble de la celda como otro punto de vista al respecto.

Particularmente el sistema CO/ Pt(111) ha sido objeto de análisis por técnicas experimentales como microscopía de tunelamiento (STM), difracción de electrones de baja energía (LEED) y adsorción infrarroja, y también por una combinación de técnicas como desorción programada por temperatura, XPS y LEED ⁸⁴.

La adsorción de CO por superficies metálicas también es tema de estudio a nivel teórico ⁸⁵⁻⁸⁶.

La aleación de Pt con Fe y otros metales ha mostrado incrementar la tolerancia del catalizador al CO ⁸⁷. Por lo tanto, es conveniente emplear catalizadores bi-metálicos, como el Pt-Ru, el cual tiene una alta constante de electro-oxidación del CO ⁸⁸, ya que de análisis cinético, se sabe que algunos catalizadores bi-metálicos también catalizan la oxidación de las especies adsorbidas de monóxido de Carbono a CO₂. Hay una aceptación generalizada con respecto a que la aleación Pt-Ru es la que tiene mayor tolerancia al CO, pero aún persiste la discusión sobre los efectos del contenido de Ru y del tamaño de las partículas ². La aleación Pt-Mo también ha probado ser de una tolerancia mayor al CO ³. Otros grupos investigan compuestos ternarios basados en Pt como PtRuSn y PtRuMo ⁴, e incluso cuaternarios (PtRuIrOs)⁵.

En el caso de los catalizadores bi-metálicos, además de su tolerancia al CO, si son sintetizados a nivel nanométrico (1–1.5 nm) todos sus átomos de superficie contribuyen a una mejorada actividad catalítica de los sustratos ¹.

2.6 Técnicas de síntesis de materiales nano-estructurados.

Los materiales nanoestructurados son aquellos de dimensiones del orden de 10^{-9} m.

Como se mencionó en la sección 2.5.1, el tamaño de partícula del catalizador determina la probabilidad de ocurrencia de la catálisis, por lo que a menor tamaño de partícula, habrá más átomos de superficie disponibles para la reacción ^{1, 5}, con lo cual se reduce la carga necesaria de catalizador, y en consecuencia el costo.

2.6.1 Método de química húmeda asistida por azúcares.

En el método de química húmeda asistida por azúcares, se emplea fructosa, glucosa y/o sacarosa como agentes reductores. Los metales de los que se desea obtener las nanopartículas vienen en sales (por ejemplo, HAuCl_4). Para mayores detalles sobre la generación de nanopartículas por este método, consulte la referencia 6.

El tamaño de las partículas obtenidas por este método de acuerdo a la literatura (la cual no incluye información respecto a la dispersión estadística de tamaño de las partículas obtenidas) ⁶, se muestra en la Tabla II:

Tabla II. Tamaños promedio de partículas obtenidos por química húmeda asistida por azúcares.

| METAL | TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA (nm) |
|-------|------------------------------|
| Au | 1 |
| Ag | 10 |
| Pd | 20 |
| Pt | 3 |

2.6.2 Electrodeposición pulsada (PED).

Es un proceso de dos etapas:

- 1.- Formación de un alto número de núcleos
- 2.- Crecimiento controlado de los núcleos depositados.

El tamaño y número de núcleos puede ser controlado por el sobrevoltaje η , descrito por la ecuación 2.14:

$$r = \frac{2\sigma V}{ze_0\eta} \quad (2.14)$$

donde :

r : radio de nucleación crítico

σ : energía superficial específica

V : volumen atómico en el cristal

z : número de cargas elementales e_0

En la ecuación 2.14 se puede observar que, a mayor sobrevoltaje, decrece el tamaño de los núcleos formados, pero se crea una alta densidad de corriente. Esta densidad de corriente es responsable de una alta velocidad de formación de núcleos. Sin embargo, esta velocidad de deposición es sostenible sólo durante unos cuantos milisegundos, ya que la concentración de iones metálicos en las cercanías del cátodo disminuye dramáticamente.

En el caso particular de Pt y Pt-Ru (con aplicación a una celda de combustible tipo PEM), se reportan ⁷ tamaños de partícula promedio de 8.7 nm con una desviación estándar de 1.2 nm (Pt), y un tamaño de partícula promedio de 8.1 nm con una desviación estándar de 1.2 nm (Pt-Ru).

2.6.3 Deposición electroquímica en condiciones oxidantes (EDOC).

EDOC se lleva a cabo en un electrolito orgánico (alcoholes, THF, etilencarbonato) con sales conductivas y surfactantes. Los surfactantes previenen la aglomeración de las nanopartículas, y algunos pueden desempeñarse como sales conductivas debido a su naturaleza iónica y estructura electrónica, como en el caso del bromo-tetrabutilamonio y el cloruro-cetiltrimetilamonio.⁷ Para una revisión detallada de este proceso, consulte la referencia 7.

De acuerdo con Natter y Hempelmann ⁷, los tamaños de los óxidos nanocristalinos obtenidos por este método son de 5, 9 y 26 nm con desviación estándar de 1.1 nm para el tamaño de partícula promedio de 3.9 nm.

2.6.4 Erosión iónica.

La erosión iónica consiste en la separación superficial de nanopartículas de una aleación por medio de un par de haces de iones de Argón orientados un ángulo que puede variar de 10° a 45° ⁸⁹. Los tamaños de las nanopartículas obtenidas van desde los 2 nm hasta 20 nm ⁸⁹.

De acuerdo con la literatura ⁸⁹, para el caso de síntesis de nanopartículas de Ni, el 60% se encontraba en un rango de tamaño de 3.5-4nm y el 31 % entre 4 y 4.5 nm.

2.6.5 Encapsulamiento en dendritas.

Las dendritas utilizadas para este propósito son polímeros tridimensionales bien definidos con forma de esqueleto que permite tener un área superficial apreciable, sintetizados por métodos convergentes o divergentes. Debido a su excepcional topología y versatilidad química, se ha demostrado su utilidad para la actividad catalítica. Además, tienen el potencial de combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos y los heterogéneos.

Los materiales compuestos Dendritación-metálico (precursores de las nanopartículas encapsuladas en dendritas), se preparan mezclando soluciones que contienen tanto dendritas como iones metálicos, como Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} y otros. La reacción generalmente se lleva a cabo en agua, aunque también se

pueden utilizar solventes orgánicos. Las dendritas PAMAM (poly(amidoamina)) se utilizan extensivamente con estos fines.

La reducción de los compuestos dendrita/ión-metálico con un exceso de agente químico reductor (usualmente NaBH_4) permite obtener casi monodispersas, cero-valentes nanopartículas metálicas intradendríticas. El tamaño de la nanopartícula se puede controlar variando la proporción dendrita/ión metálico.

Se ha reportado la síntesis de nanopartículas monometálicas con tamaños promedio de 1.7 nm (Pd) y una desviación estándar de 0.2 nm ⁹⁰.

2.6.6 Síntesis asistida por plasma de microondas.

En este método se requieren compuestos metalorgánicos que contengan propiamente el metal del cual se desea obtener nanopartículas. El diámetro promedio en el caso de la aleación de Co-Mo fue de 3.7 nm con una desviación estándar de 0.1 nm (portador de Ar) y de 1.56 nm con una desviación estándar de 0.04 nm en el caso de 10% H_2/Ar como gas portador. ⁹¹

Otro equipo ¹, ha generado nanopartículas (clusters) bimetálicos mediante la termólisis de aniones carbonilato complementado con cationes como el Et_4N^+ ó PPN^+ {bi(trifenilfosfano)iminio}. La ventaja de este método es, además de las distribuciones de tamaño generadas (con tamaños promedio de 1-1.5 nm, sin especificar la desviación estándar) ¹, que los clusters carbonilato están disponibles

para una gran variedad de metales constitutivos y también son fácilmente obtenibles por síntesis diseñada.

2.6.7 Ruta sol-gel templada por microemulsión.

Por esta técnica se pretende obtener nanopartículas de metales nobles con buenas propiedades de actividad catalítica combinadas con estabilidad térmica a alta temperatura (1100 °C).⁹²

Mediante esta técnica se reporta un tamaño de partícula promedio de 8.4 nm dentro de un rango de 4-20 nm para Pt.⁹²

2.6.8 Condensación de gas inerte.

Mediante esta técnica⁹³ (IGC, por sus siglas en inglés) se induce un campo eléctrico en presencia de argón (Ar) y helio (He) sobre un blanco compuesto del material metálico del cual se desea obtener las partículas, las cuales al ser desprendidas del material pasan por una zona de condensación ajustable para permitir que los clusters metálicos se agreguen para formar partículas de mayor o menor tamaño, medidos por un filtro-analizador de masas del cual se obtiene información de cantidad de átomos por cluster, así como su masa mínima, promedio y máxima en unidades de masa atómica (u.m.a). Se proporciona al sistema de control como parámetros la densidad del material del blanco, así como su masa atómica en u.m.a.

Se procede a realizar una rutina de optimización, con la cual se pretende obtener los parámetros de voltaje (para ionizar el gas Ar y ajustar su energía cinética), flujo de Ar (el cual una vez ionizado, golpea la superficie del blanco para arrancar partículas), flujo de He (que se pretende reduzca la energía cinética de los clusters arrancados del blanco para reducir el nivel de agregación), zona de condensación (la cual es un tubo que, dependiendo de su longitud ajustada, permitirá la agregación de los clusters), y voltaje de sesgo (definido como 0.1 eV/átomo , el cual permitirá que las nanopartículas viajen desde la zona de condensación hasta alcanzar el portamuestras sin coalescer o rebotar en la superficie). Todo esto para el tamaño de nanopartícula que se desea obtener.

2.7 Comparación de técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados.

Una vez descritas las técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados, procedemos a realizar una comparación de los mismos, considerando el tamaño y dispersión del tamaño de partículas generadas, como muestra la Tabla III.

Tabla III. Comparación de algunos métodos de síntesis de nanopartículas.

| MÉTODO | Tamaño de partícula |
|--|--|
| Erosión iónica | 60% en un rango de 3.5-4 nm |
| Condensación de gas inerte (IGC) | $\mu = 3.5$ nm, en un rango de 3.47-3.52 nm (considerando una aproximación esférica de la partícula) |
| Encapsulamiento en dendritas | $\mu = 1.7$ nm, $\sigma = 0.2$ nm |
| PED | $\mu = 8.1$ nm, $\sigma = 1.2$ nm |
| EDOC | $\mu = 3.9$ nm, $\sigma = 1.1$ nm |
| Síntesis asistida por plasma de microondas | $\mu = 1.56$ nm, $\sigma = 0.04$ nm |
| Ruta sol-gel templada por micro-emulsión | $\mu = 8.4$ nm, rango de 4-20 nm |
| Química húmeda asistida por azúcares | Tamaño de hasta 1 nm, sin especificar desviación estándar o rango |

Debido al estrecho rango de dimensiones de las nanopartículas de 3 nm generadas por IGC, y dado que este método asegura una baja contaminación de los depósitos al realizarse en condiciones de ultra-alto vacío, además de no requerir del uso de precursores químicos, esta técnica se perfila como la más adecuada para realizar la fase experimental del presente trabajo.

2.8 Técnicas de simulación computacional.

El empleo de técnicas computacionales para resolver problemas y estimar resultados en ciencias e ingeniería es cada vez mayor. El uso de software especializado permite predecir con cierto grado de confiabilidad propiedades que de otra manera únicamente se podrían obtener a prueba y error.

La ingeniería de materiales tiene ahora una poderosa herramienta para el cálculo y la estimación de propiedades a nivel molecular y cristalino, que bien utilizado puede ahorrar mucho tiempo de experimentación.

2.8.1 Técnica de primeros principios.

Las técnicas de primeros principios pueden ser utilizadas para estimar propiedades ópticas, estructurales, electrónicas y químicas de cualquier sistema cristalino.

Mucho trabajo se ha realizado por técnicas de primeros principios para estimar o evaluar propiedades de catalizadores⁹⁴⁻¹⁰⁵. Esto permite tener información "a priori" con respecto a características específicas de reactividad hacia compuestos como agua, CO, etcétera.

2.8.1.1 Breve descripción de módulo CASTEP.

CASTEP es un módulo de cálculo de primeros principios que implementa de una manera eficiente y robusta la Teoría del Funcional de Densidades (DFT, por sus siglas en inglés) en sistemas periódicos.

2.8.2 Técnica de dinámica molecular.

Mediante esta técnica es posible tener una estimación de la estructura, energías de reacción, termodinámica y espectros vibracionales de moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales moleculares, sólidos covalentes, metálicos o superficies infinitas de un material, considerando las mismas como clusters gigantes de moléculas.

Capítulo 3

Metodología de simulación computacional

3.1 Metodología.

Para el presente trabajo se dispone de una PC de 2.4 GHz, 200 GB en disco duro con el software Materials Studio ^{MR} que será utilizado para la modelación atomística de los catalizadores a analizar y para estimar por simulación sus propiedades de disociación del hidrógeno y de quimosorción del CO antes de iniciar la síntesis.

En esta etapa del proyecto se utiliza el software Materials Studio ^{MR} para estimar las propiedades de disociación del hidrógeno y de tolerancia al CO de las aleaciones a investigar: $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{M}_{10}$ (M: Mo, Au, Ni). Dado que estos compuestos son sólidos cristalinos, se decide emplear el módulo CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package), el cual es un módulo de cálculo de primeros principios para estructuras cristalinas periódicas. Como punto de comparación se utilizará el Pt puro usado comercialmente.

El proceso de estimación de propiedades se realizará de la siguiente forma:

1.- Se construirá un modelo atomístico para cada una de las aleaciones a investigar, con el fin de realizar las simulaciones de los procesos de disociación del hidrógeno y de quimisorción del CO basados en la información estructural y de composición química disponible en la literatura. La información obtenida de la literatura no necesariamente deberá aportar la información estructural específica para los tamaños de partícula requeridos para este trabajo (3-10 nm), por esta razón, el cálculo realizado será considerado como una estimación.

2.- Se validará cada uno de los modelos atomísticos con los patrones de difracción para las aleaciones disponibles en la literatura experimental.

3.- Se estimará la capacidad de disociación del hidrógeno para cada una de las aleaciones a investigar, calculando la entalpía de reacción para la disociación de hidrógeno por la superficie metálica (111), la cual es energéticamente preferencial para la reacción.

4.- Se estimará la capacidad de tolerancia al CO para cada una de las aleaciones a investigar, calculando el cambio en la energía de quimisorción para la reacción de adsorción de CO sobre la superficie metálica (110).

5.- Se estimará la densidad de estados electrónicos (DOS) para los elementos que componen las aleaciones a investigar, con el fin de establecer una explicación de la reactividad de los mismos.

6.- Se compararán las entalpías de reacción (reacción de disociación del hidrógeno) y el cambio en la energía de quimisorción (reacción de adsorción del CO) con las obtenidas para el Pt puro.

7.- En base a la comparación realizada en el punto 6, se seleccionará la aleación que cumpla con las condiciones requeridas: buena capacidad catalítica y mayor tolerancia al CO para ser sintetizadas en la fase experimental.

Capítulo 4

Metodología experimental

4.1 Introducción.

La estimación de propiedades llevada a cabo en el capítulo 3 nos conducirá a la selección de la aleación que será sintetizada en la fase experimental.

4.2 Equipo utilizado.

4.2.1 Equipo de generación de nanopartículas.

El sistema de síntesis de nanopartículas es un Nanosys 500¹⁰⁶ de Mantis, equipo de condensación de gas inerte (IGC). La Figura 4.1 muestra la configuración esquemática del Nanosys 500.

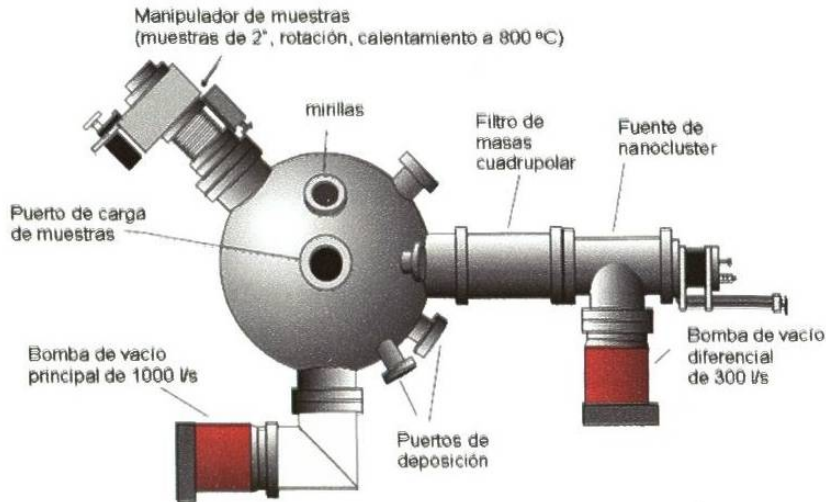


Figura 4.1 Configuración de sistema de deposición de nanocluster Nanosys 500. ¹⁰⁶

El equipo nanosys 500 ^{MR} permite la generación de haces de nanopartículas de tamaño controlado a partir de prácticamente cualquier elemento o aleación en ultra-alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés).

4.2.2 Evaporador al vacío JEOL JEE-400.

El evaporador al vacío JEE-400 tiene una cámara sellada en la que se encuentran dos pares de electrodos. Uno de estos pares de electrodos está equipado con un calefactor para evaporar metales y una fuente para evaporar carbono. El otro par de electrodos está equipado únicamente con el calefactor para evaporar metales.

El nivel de vacío que se puede alcanzar con el equipo JEE-400 es de 3×10^{-4} Pa ¹⁰⁷, mediante la utilización de una bomba de difusión de aceite y una bomba rotatoria.

4.2.3 Equipo de caracterización.

4.2.3.1 Difractómetro de rayos X.

Se empleará un equipo de XRD marca Siemens modelo D-5000 con una fuente Cu- $K\alpha$ (1.54056 Å), filamento de tungsteno y monocromador de Ni.

4.2.3.2 Microscopio de fuerza atómica.

Para el análisis topográfico de las superficies de nanocatalizadores se utilizará un microscopio de fuerza atómica en modo de contacto en condiciones ambientales. El barrido será realizado a 1 volt en el piezo-eléctrico, para dar una mayor resolución al equipo ¹⁰⁸. Se empleará un escáner de barrido máximo de 10 μ m x 10 μ m. El equipo de AFM está integrado por la cabeza de medición, una PC, un microscopio óptico de alineación y un monitor de TV.

Las puntas a utilizar son "microlever" modelo MLCT-AUMT-A de Veeco ^{MR} y en la Tabla IV se muestran sus especificaciones.

Tabla IV. Especificaciones de puntas utilizadas.

| | |
|--------------------------|-------------------|
| Tipo | A |
| Modo de operación | contacto |
| Longitud | 180 μm |
| Anchura | 18 μm |
| Espesor | 0.6 μm |
| Constante de fuerza | 0.05 N/m |
| Frecuencia de resonancia | 22 KHz |

4.2.3.3 Espectrómetro infrarrojo de la transformada de Fourier.

La espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) será utilizada para analizar los modos normales de vibración de átomos pesados (aleación trimetálica) y especies orgánicas (carboniles).¹⁰⁹

Se emplearán las siguientes técnicas:

- Transmisión de película delgada para el ensamble MEA.
- Reflexión especular para las muestras depositadas sobre Si (100).

Mediante esta técnica, se obtiene el espectro de reflexión de la muestra, el cual es afectado por el índice de refracción (n) de la misma, generando un cambio en su longitud de onda. El espectro de absorbancia obtenido por esta técnica resulta

de aplicar por software una transformada Kramers-Kronig (K/K) ¹¹⁰ al espectro de reflexión de la muestra. ¹⁰⁹

4.2.3.4 Espectrómetro Auger.

La espectroscopia de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica para composición elemental y estado químico de los átomos en la región superficial de un sólido. ¹¹¹

Un espectro de electrones Auger refleja el número de electrones detectados en función de su energía cinética. Los elementos se identifican por las posiciones de energía de los picos Auger, mientras que la concentración del elemento está relacionada con la intensidad de los picos.

El proceso Auger fue descrito inicialmente por Pierre Auger en 1925: siguiendo la ionización a nivel de núcleo, un átomo se relajará a un nivel energético más bajo a través de un re-arreglo coulombico de dos electrones que dejan el átomo en un estado doblemente ionizado. ¹¹¹

4.2.3.5 Celda de combustible tipo PEM.

La caracterización funcional se llevará a cabo en una celda de combustible tipo PEM, consistente de un "kit" desmontable marca Heliocentris modelo Hydro-genius ^{MR}, y

se comparará con el desempeño de un ensamble con catalizador de Pt comercial de 0.3 mg/cm^2 .

La Tabla V muestra las especificaciones de operación del “kit” PEM Hydro-genius^{MR}.

Tabla V. Especificaciones técnicas del “kit” PEM Hydro-genius.¹¹²

| | |
|--|---------------------------------|
| Dimensiones | 65 mm x 65 mm x 85 mm |
| Voltaje | 0.4-0.9 V |
| Corriente (operación con oxígeno) | 2000 mA max. |
| Corriente (operación con aire) | 1300 mA max. |
| Consumo de hidrógeno | 7 mL/min a 1000 mA de corriente |
| Temperatura ambiente | 10-35 °C |
| Temperatura de almacenamiento y transporte | 10-35 °C |

4.3 Materia prima.

4.3.1 Materia prima utilizada para la obtención de nanopartículas.

Se utilizará un blanco para “sputtering” del fabricante ACI Alloys inc. de la aleación que será seleccionada para la fase experimental de diámetro 2” y de espesor 0.25”, con una pureza de 99.95 %.

4.3.2 Membrana polimérica.

La membrana de intercambio de protones que será utilizada es nafion 112^{MR} de Dupont.