

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS**

**DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERIA
ÁREA NANOTECNOLOGÍA**



**DISEÑO DE UN ELECTROLIZADOR CON BASE EN ENERGÍAS
ALTERNAS**

T E S I S

que para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta
Ulises Jesús Tamayo Pérez

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Roberto Romo Martínez

Ensenada, B. C.

Noviembre del 2015

Tesis defendida por
ULISES JESÚS TAMAYO PÉREZ
y aprobada por el siguiente comité

Dr. Roberto Romo Martínez
Director de tesis

Dr. Felipe Correa Díaz
Miembro del Comité

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Miembro del Comité

Dr. Gerardo Soto Herrera
Miembro del Comité

Dr. Jesús Ramón Lerma Aragón
Miembro del Comité

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Diseño de un electrolizador con base en energías alternas.

TESIS

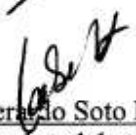
Que para obtener el grado de doctor en ciencias presenta:

Ulises Jesús Tamayo Pérez

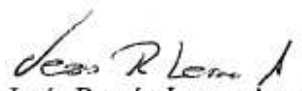
Aprobada por:


Dr. Roberto Romo Martínez
Director de tesis


Dr. Felipe Correa Díaz
Miembro del comité


Dr. Gerardo Soto Herrera
Miembro del comité


Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez
Miembro del comité


Dr. Jesús Ramón Lerma Aragón
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Noviembre 2015



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

FECHA: 18 de Noviembre de 2015

Para dar cumplimiento parcial a los requisitos para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS O INGENIERÍA (*Reglamento de Estudios de Posgrado*), este comité de tesis certifica que el alumno

Ulises Jesús Tamayo Pérez

ha desarrollado actividades que garantizan la difusión de los conocimientos generados durante su trabajo doctoral y ha presentado publicaciones en revistas internacionales con arbitraje, según lo establecido en el reglamento. Se anexa copia de los documentos que lo acreditan.

Comité de tesis:

Director:

Dr. Roberto Romo Martínez

NOMBRE


FIRMA

Miembros del comité:

Dr. Felipe Correa Díaz

Dr. Jesús Ramón Lerma Aragón

Dr. Gerardo Soto Herrera

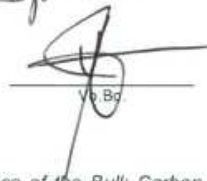
Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez



Coordinador del programa:

Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar

NOMBRE


V. B.

Referencia:

1. Ulises Jesús Tamayo Pérez, Alejandro Martínez Ruiz, *Electrical Resistance of the Bulk Carbon Nanotubes Packed in a Glass Cylinder*. Journal of Chemistry and Engineering, Volumen 7, Numero 3, marzo (2013). Tipo de producto: Artículo internacional Arbitrado, Páginas: 225-227, ISBN: 1934-7383(online), ISBN: 1934-7375(impresa).
2. Ulises Jesús Tamayo Pérez, Alejandro Martínez Ruiz, Janeth Contreras Márquez, *Electrocatalizador de agua integral a partir de energías: fotovoltaica, eólica y undimotriz.*, Publicación de Proyectos de las XXX Jornadas De Ingeniería, Arquitectura y Diseño XXX Semana de Ciencias, (2013). Tipo de producto: Artículo en revista del País: México. Páginas: 177-180, ISBN: 978-0-615-93971-1A.
3. Ulises Jesús Tamayo Pérez, *Instrumento y método para caracterizar eléctricamente materiales conductores y semiconductores en volúmenes con distintas porosidad*. Tipo de producto: Patente en proceso de aprobación, Fecha de prioridad: 1 agosto 2013.
4. Ulises Jesús Tamayo Pérez, *Generador Undimotriz*. Tipo de producto: Patente en proceso de revisión.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

VOTOS APROBATORIOS DE TESIS DE DOCTORADO

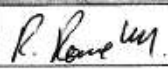
Fecha:

Nombre del autor: Ulises Jesús Tamayo Pérez

Título de la tesis: Diseño de un electrolizador con base en energías alternas.

CERTIFICAMOS QUE ESTA TESIS HA SIDO APROBADA POR LOS MIEMBROS DEL COMITÉ DE TESIS PARA SU DEFENSA EN EXAMEN ORAL.

Favor de regresar esta forma debidamente firmada y acompañada de la tesis del estudiante, para su revisión a la Coordinación del programa y Coordinación de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ciencias.

Grado Académico	Nombre	Firma	Función
Dr.	Roberto Romo Martínez Director del comité		Presidente

Este formato deberá entregarse a la coordinación del programa por lo menos dos semanas antes de la fecha de examen elegida, con las firmas correspondientes y acompañado de un ejemplar de la tesis.


Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar

Nombre y firma del Presidente del SACC (programa).

Coordinación de Investigación y Posgrado



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

VOTOS APROBATORIOS DE TESIS DE DOCTORADO

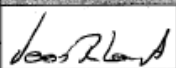
Fecha:

Nombre del autor: Ulises Jesús Tamayo Pérez

Título de la tesis: Diseño de un electrolizador con base en energías alternas.

CERTIFICAMOS QUE ESTA TESIS HA SIDO APROBADA POR LOS MIEMBROS DEL COMITÉ DE TESIS PARA SU DEFENSA EN EXAMEN ORAL.

Favor de regresar esta forma debidamente firmada y acompañada de la tesis del estudiante, para su revisión a la Coordinación del programa y Coordinación de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ciencias.

Grado Académico	Nombre	Firma	Función
Dr.	Dr. Jesús Ramón Lerma Aragón Miembro del comité		Sinodal

Este formato deberá entregarse a la coordinación del programa por lo menos dos semanas antes de la fecha de examen elegida, con las firmas correspondientes y acompañado de un ejemplar de la tesis.


Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar
Nombre y firma del Presidente del SACC (programa).

Coordinación de Investigación y Posgrado



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

VOTOS APROBATORIOS DE TESIS DE DOCTORADO

Fecha:

Nombre del autor: Ulises Jesús Tamayo Pérez

Título de la tesis: Diseño de un electrolizador con base en energías alternas.

CERTIFICAMOS QUE ESTA TESIS HA SIDO APROBADA POR LOS MIEMBROS DEL COMITÉ DE TESIS PARA SU DEFENSA EN EXAMEN ORAL.

Favor de regresar esta forma debidamente firmada y acompañada de la tesis del estudiante, para su revisión a la Coordinación del programa y Coordinación de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ciencias.

Grado Académico	Nombre	Firma	Función
Dr.	Felipe Correa Díaz Miembro del comité		Sinodal

Este formato deberá entregarse a la coordinación del programa por lo menos dos semanas antes de la fecha de examen elegida, con las firmas correspondientes y acompañado de un ejemplar de la tesis.


Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar
Nombre y firma del Presidente del SACC (programa).

Coordinación de Investigación y Posgrado



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

VOTOS APROBATORIOS DE TESIS DE DOCTORADO

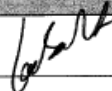
Fecha:

Nombre del autor: Ulises Jesús Tamayo Pérez

Título de la tesis: Diseño de un electrolizador con base en energías alternas.

CERTIFICAMOS QUE ESTA TESIS HA SIDO APROBADA POR LOS MIEMBROS DEL COMITÉ DE TESIS PARA SU DEFENSA EN EXAMEN ORAL.

Favor de regresar esta forma debidamente firmada y acompañada de la tesis del estudiante, para su revisión a la Coordinación del programa y Coordinación de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ciencias.

Grado Académico	Nombre	Firma	Función
Dr.	Gerardo Soto Herrera Miembro del comité		Sinodal

Este formato deberá entregarse a la coordinación del programa por lo menos dos semanas antes de la fecha de examen elegida, con las firmas correspondientes y acompañado de un ejemplar de la tesis.


Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar

Nombre y firma del Presidente del SACC (programa).

Coordinación de Investigación y Posgrado



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

VOTOS APROBATORIOS DE TESIS DE DOCTORADO

Fecha:

Nombre del autor: Ulises Jesús Tamayo Pérez

Título de la tesis: Diseño de un electrolizador con base en energías alternas.

CERTIFICAMOS QUE ESTA TESIS HA SIDO APROBADA POR LOS MIEMBROS DEL COMITÉ DE TESIS PARA SU DEFENSA EN EXAMEN ORAL.

Favor de regresar esta forma debidamente firmada y acompañada de la tesis del estudiante, para su revisión a la Coordinación del programa y Coordinación de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ciencias.

Grado Académico	Nombre	Firma	Función
Dr.	Jorge Octavio Mata Ramírez Miembro del comité		Sinodal

Este formato deberá entregarse a la coordinación del programa por lo menos dos semanas antes de la fecha de examen elegida, con las firmas correspondientes y acompañado de un ejemplar de la tesis.

Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar
Nombre y firma del Presidente del SACC (programa).

Coordinación de Investigación y Posgrado

RESUMEN de la Tesis de **Ulises Jesús Tamayo Pérez**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** en nanotecnología. Ensenada, Baja California, México, Noviembre del 2015.

Diseño de un electrolizador con base en energías alternas

Resumen aprobado por:

Dr. Roberto Romo Martínez

Director de tesis

En la actualidad se requieren nuevas fuentes limpias de energía alternas al petróleo, como son la eólica, la solar y la proveniente del mar. Debido a la intermitencia que presentan estas fuentes, se propone un método para optimizar la conversión de estas energías en hidrógeno como vector energético a través de la electrólisis de agua de mar, separando la molécula de agua y almacenando el hidrógeno para su posterior transformación en electricidad mediante celdas de combustible. Este método consiste en un diseño integrador de una celda electroquímica analítica, con una arquitectura novedosa que involucra el desarrollo y fabricación de un ánodo especial que favorece la evolución del oxígeno sobre la del cloro. Esto se logra mediante la aplicación de los principios de la magnetohidrodinámica, la manipulación del ambiente iónico local, y la reutilización del electrolito, lo que permite bajar el sobrepotencial de la celda,

traduciéndose esto último en un ahorro energético que se utiliza para aumentar la cantidad de hidrógeno. Se presentan los resultados de la serie de experimentos que condujeron al diseño de esta arquitectura, así como las implementaciones tanto electrónicas como de software para la obtención y el manejo de los datos. Se trata de un sistema que involucra la combinación de la química, la física, la electrónica, así como el manejo de software especializado. Todo ello con un propósito muy singular: el desarrollo de una celda electroquímica inteligente que optimice la producción de hidrógeno de alta pureza utilizando energías alternas, marcando la pauta en los electrolizadores a gran escala. Este electrolizador está concebido para operar en un entorno donde sea alimentado por energías limpias, como son las energías marinas. Con este fin se implementaron dos prototipos regionalizados de bajo costo y novedosa creación, uno undimotriz y otro de columna de agua oscilante. El primero de estos se encuentra actualmente en proceso de patente. Vale la pena destacar que, hasta donde sabemos, no existen a la fecha dispositivos en nuestro país que estén aprovechando la energía del mar, ni que aprovechen estas energías limpias para la producción de hidrógeno en nuestro país.

Palabras claves: *Energías alternas regionalizadas, Electrolizadores de agua de mar, Hidrógeno, Ambiente iónico, Magnetohidrodinámica, Celdas de combustible PEM.*

Abstract of the Thesis presented by **Ulises Jesús Tamayo Pérez**, as partial requirement for obtain the **Doctor of Science** degree in Nanotechnology. Ensenada, Baja California, México, November 2015.

At present, new alternative clean energy sources to fossil fuel are required, such as wind, solar and marine energy. Because these sources are inherently intermittent, a new method is proposed in order to improve and optimize the conversion of these energies into hydrogen through the electrolysis of seawater, by dissociating the water molecule and storing the hydrogen for later conversion to electricity through fuel cells. This method involves an integrated design of an analytical electrochemical cell, with a novel architecture that involves the realization of a special anode that favors the evolution of oxygen over chlorine. This is accomplished by applying the principles of magnetohydrodynamics, the manipulation of the local ion environment, and the electrolyte reutilization, which allows to lower the overpotential of the cell, resulting the latter in an energy saving, which is used to increase the amount of hydrogen. The results of a series of experiments that led to the design of this architecture as well as the electronic and software implementations for handling the data are presented in detail. It is a system that involves the combination of chemistry, physics, electronics, and the use of specialized software. All this with a singular purpose: the realization of an intelligent electrochemical cell that optimizes the production of high purity hydrogen using alternative energies, leading the way to large scale electrolyzers. The electrolyzer is designed to operate in an environment where it is fed by clean energy, such as marine energy. With this purpose two regionalized prototypes of low cost and innovative creation were implemented, one of them consisting on an underwater ocean turbine and the other of an oscillating water column. The first of these is currently patent pending. It

is worth noting that, to our knowledge, up to now there are no devices that uses the energy of the sea in our country.

Keywords: *Regional alternative energy resource, Seawater electrolyzers, Hydrogen, Ionic environment, Magnetohydrodynamics, PEM fuel cells.*

DEDICATORIA

*Con profundo amor, respeto y admiración a Elita,
mi compañera de vida, por todo su apoyo moral
e incondicional por hoy y siempre.*

*A la mujer que atrapó mi atención desde el día en que
nos conocimos y que es capaz de jugar con mi corazón
a placer con su alegría desbordante.
mi hija Tamy*

A mis padres por su sabiduría y fortaleza enseñándome a luchar por mis ideales

*A mis hermanas Deya, Bris, Eli, y sus respectivas familias por el amor y apoyo
recibido de toda la vida.*

*A mis suegros y cuñada quienes me demostraron que uno puede tener otro par de
padres padres.*

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Elita por compartir conmigo esta experiencia, alegrías y sin sabores durante esta etapa, que un día emprendimos en este fascinante proceso.

A mis asesor Dr. Roberto Romo, quien con su paciencia dió orientación y sentido a las acciones de esta tesis.

A mis sinodales Dr. Felipe Correa, Dr. Octavio Mata, Dr. Gerardo Soto y Dr. Jesús Lerma por su disposición y profesionalismo, así como sus comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

A mis maestros que contribuyeron en mi crecimiento personal.

A Conacyt que hizo posible este trabajo y mi sustento.

*Lo que puedas hacer, o sueñas poder hacer, inicialo.
La audacia contiene genio, poder y magia.
GOETHE*

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Capítulo 1. Introducción y antecedentes	1
1.1 Introducción	1
1.2 Motivación	3
1.3 Hidrógeno, electrólisis, y electrolizadores	4
1.4 Antecedentes	5
1.5 Enfoque del trabajo de tesis	7
1.6 Hipótesis	7
1.7 Objetivo general	8
1.8 Objetivos específicos	8
1.9 Estructura del trabajo de tesis	9
Capítulo 2. Conceptos Básicos	10
2.1 Fuentes de energías renovables alternas	10
2.1.1 Energía	10
2.1.2 Clasificación de las fuentes de energía	12
2.1.3 Energía solar	15
2.1.4 Energía eólica	16
2.1.5 Energía del mar	21
2.2 Hidrógeno y celdas de combustibles	27
2.2.1 El hidrógeno y su historia	27
2.2.2 Métodos de producción del hidrógeno	29
2.2.3 Celdas de combustible, almacenamiento y uso del hidrógeno	31
2.2.3.1 Celdas de combustible	31
2.2.3.2 Almacenamiento de hidrógeno	33
2.2.3.3 Aplicaciones	33
2.3 Electrolizadores	34
2.3.1 Electrólisis de agua	34
2.3.2 Reacciones electroquímicas de la electrólisis de agua	36
2.3.3 Tipos de diseños de electrolizadores	37
2.3.3.1 Diseño unipolar	38
2.3.3.2 Diseño Bipolar	38
2.3.4 Leyes de Faraday de la electrólisis	39
2.3.4.1 Aplicación de la primera ley de Faraday	41
2.3.4.2 Aplicación de la segunda ley de Faraday	43
2.4 Magnetohidrodinámica	45
2.4.1 Fuerza de Lorentz	45
2.4.2 Magnetohidrodinámica	45
2.4.3 Aplicación del principio de la magnetohidrodinámica y la fuerza de Lorentz en una celda electroquímica	46
2.4.4 Propulsión magnetohidrodinámica de buques y submarinos	48
Capítulo 3. Fabricación de los ánodos para la evolución de oxígeno	50
3.1 Preparación del sustrato de titanio (Ti)	50
3.2 Depósito de capa intermedia de IrO ₂ (dióxido de iridio)	51
3.3 Electrodeposición anódica	52
Capítulo 4. Técnicas de caracterización	62
4.1 Caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales y composición química de los electrodos	62
4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	62
4.1.1.1 Electrones Secundarios	64
4.1.1.2 Electrones retrodispersados	65
4.1.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) por rayos X	66
4.1.3 Difracción de rayos X	68
4.2 Mediciones químicas	73
4.2.1 Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)	73
4.2.1.1 Ley de Lambert-Beer	75

ÍNDICE DEL CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

4.2.1.2 Estructura de un espectrofotómetro	76
4.2.1.3 Recta de calibrado	77
4.3 Evaluación del desempeño de los electrodos fabricados, utilizando técnicas electroquímicas.....	79
4.3.1 Voltametría	79
4.3.1.1 Voltametría Cíclica.....	80
4.3.1.2 Voltametría lineal	83
Capítulo 5. Prototipos para la generación de energía proveniente del mar	87
5.1 Dispositivos para la generación de energía proveniente del mar.....	87
Capítulo 6. Resultados.....	94
6.1 Desarrollo del software e instrumentación electrónica de la celda analítica.....	95
6.1.1 LabVIEW	95
6.1.2 Arduino	96
6.1.3 Desarrollo de la instrumentación para monitorear la celda electroquímica usando LabVIEW y arduino	97
6.2 Diseño y construcción de la celda analítica	111
6.2.1 Selección del electrolito	111
6.2.2 Selección del sustrato	112
6.2.3 Selección de recubrimiento intermedio para evitar formación TiO_2	114
6.2.4 Selección del recubrimiento de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{X}$	115
6.2.4.1 Voltametrías de diferentes películas sobre sustratos de titanio y su actividad catalítica de los diferentes recubrimientos.	116
6.2.4.2 Análisis de la eficiencia de evolución de oxígeno y el cloro por medio de la técnica de iodimetría y espectroscopía UV-Vis.	117
6.2.4.2.1 Técnica de iodimetría.....	118
6.2.5 Selección del tiempo de electrodeposición de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{MnFeV}$	122
6.2.6 Caracterización estructural del electrodo $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{MnFeV}$ mediante SEM y EDS.	125
6.2.7 Análisis del electrodo $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{MnFeV}$ mediante la técnica de difracción de rayos X	128
6.2.8 Selección de la arquitectura de la celda electroquímica.....	130
6.2.8.1 El flujo del electrolito.	131
6.2.8.2 La polarización	133
6.2.8.3 Ambiente iónico local	136
6.2.8.4 Filtro de teflón.....	139
6.2.8.5 Membrana iónica	140
6.2.9 Diseño de la celda analítica.....	140
6.2.9.1 Descripción de la celda analítica	142
6.2.9.2 Uso de la técnica de magnetohidrodinámica (MHD)	¡Error! Marcador no definido.
6.2.10 Medición de la actividad catalítica del electrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{MnFeV}$ con diferentes electrolitos	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo 7. Conclusiones y trabajo futuro	¡Error! Marcador no definido.
Referencias bibliográficas	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Consumo mundial de energía.....	1
Figura 1.2	Electrolizador que utiliza energías renovables.....	5
Figura 2.1	Energías renovables.....	11
Figura 2.2	Tipos de energías.....	13
Figura 2.3	Energía primaria, secundaria y útil.....	14
Figura 2.4	Energía solar.....	15
Figura 2.5	Energía eólica.....	17
Figura 2.6	Tipos de aerogenerador.....	17
Figura 2.7	Aerogeneradores.....	18
Figura 2.8	Aerogenerador tipo vertical Giromill.....	19
Figura 2.9	Aerogenerador tipo vertical Darrieus.....	20
Figura 2.10	Aerogenerador tipo vertical Savonius.....	21
Figura 2.11	Energía proveniente del mar.....	22
Figura 2.12	Central mareomotriz en estuario del Rance, Francia.....	23
Figura 2.13	Generadores de energía undimotriz.....	24
Figura 2.14	Pato Salter.....	25
Figura 2.15	Balsa de Cockerell.....	25
Figura 2.16	Rectificador de Russell.....	26
Figura 2.17	Boya de Nasuda.....	26
Figura 2.18	Átomo de Hidrógeno.....	27
Figura 2.19	Desastre del dirigible Hindenburg.....	28
Figura 2.20	Formación de una molécula de hidrógeno gaseoso.....	29
Figura 2.21	Obtención de hidrógeno.....	31
Figura 2.22	Celda de combustible.....	32
Figura 2.23	Aplicaciones de las celdas de combustible.....	34
Figura 2.24	Electrólisis de agua.....	36
Figura 2.25	Electrolizador unipolar.....	38
Figura 2.26	Electrolizador bipolar.....	39
Figura 2.27	Leyes de Faraday de la electrólisis.....	39
Figura 2.28	Cálculo de las cantidades de las sustancias reducidas u oxidadas en la electrólisis.....	42
Figura 2.29	Celdas en serie.....	44
Figura 2.30	Magnetohidrodinámica.....	47
Figura 2.31	Yamato bote.....	49
Figura 3.1	Preparación del sustrato de titanio.....	50
Figura 3.2	Limpieza de los sustratos de titanio.....	51
Figura 3.3	Depósito de capa de IrO ₂ /Ti.....	52
Figura 3.4	Proceso de anodizado de los electrodos a 0.5 M H ₂ SO ₄	52
Figura 3.5	Diferentes electrodos realizados durante el proceso de electrodeposición.....	54
Figura 3.6	Preparación de las soluciones.....	58
Figura 3.7	Ajuste de pH con H ₂ SO ₄	59
Figura 3.8	Proceso de electrodeposición.....	60
Figura 3.9	Electrodos después del proceso de electrodeposición.....	61
Figura 4.1	Microscopio electrónico de barrido.....	63
Figura 4.2	Señales producidas al incidir el haz de electrones sobre la muestra.....	64
Figura 4.3	Imagen de arena tomada con un microscopio electrónico de barrido.....	65
Figura 4.4	Producción de rayos X.....	66
Figura 4.5	SEM-EDS de una muestra de sal.....	67
Figura 4.6	Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5300.....	68
Figura 4.7	Difracción de rayos X.....	69
Figura 4.8	Ley de Bragg.....	70
Figura 4.9	Difractómetro de rayos X y difractograma de rayos X.....	72
Figura 4.10	Difractómetro de rayos X Philips X'pert.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura 4.11	Espectro electromagnético.....	74
Figura 4.12	Espectroscopía UV-Vis	76
Figura 4.13	Monocromador del espectrofotómetro.....	77
Figura 4.14	Espectro de absorción y recta de calibrado.....	78
Figura 4.15	Espectrofotómetro UV-VIS.....	78
Figura 4.16	Señales de excitación usadas en las voltametrías.....	79
Figura 4.17	Señal de excitación de la voltametría cíclica.	80
Figura 4.18	Voltametría cíclica	83
Figura 4.19	Barrido lineal y voltametría lineal.	84
Figura 4.20	Voltametría lineal.....	85
Figura 4.21	Celda electroquímica conectada al potencióstato.....	86
Figura 4.22	Microscopio electroquímico de barrido CHI920C.....	86
Figura 5.1	Instalaciones de la Universidad Autónoma de Baja California	88
Figura 5.2	Primer prototipo de generador por medio de la fuerza de la ola.....	89
Figura 5.3	Segundo prototipo funcionando en condiciones de marea alta y baja.....	90
Figura 5.4	La Bufadora en Ensenada B.C. en diferentes prespectivas	91
Figura 5.5	Presentación del prototipo undimotriz en el concurso de creatividad e innovación.....	92
Figura 6.1	NI LabView.....	96
Figura 6.2	Tarjeta arduino.	97
Figura 6.3	Diagrama de la instrumentación de toma y procesamiento de los datos.	100
Figura 6.4	Divisor de voltaje	100
Figura 6.5	Modulación de pulsos con el regulador de voltaje LM317	101
Figura 6.6	Sistema de Control PID.	102
Figura 6.7	Sensor de temperatura LM35	102
Figura 6.8	Regla de Simpson	106
Figura 6.9	Representación del proceso de graficado y cálculos de estequiometría.	106
Figura 6.10	Representación de la regla del trapecioide.	107
Figura 6.11	Sección de Reporte dentro del programa.....	107
Figura 6.12	Sección de Adquisición de datos dentro del programa.	108
Figura 6.13	Sección de hardware dentro del programa.....	109
Figura 6.14	Sección de Sensores X dentro del programa.	110
Figura 6.15	Sección de Otros dentro del programa.....	110
Figura 6.16	Voltametría comparativa de Pt, Ti, grafito.....	113
Figura 6.17	Voltametría del sustrato de Ti con diferentes recubrimientos.....	115
Figura 6.18	Comparación de voltametrías de diferentes películas sobre sustratos de titanio.....	116
Figura 6.19	Curva de calibración del iodo	119
Figura 6.20	Celda utilizada para determinar la eficiencia de evolución de oxígeno.....	121
Figura 6.21	Eficiencia de evolución de oxígeno obtenida de los diferentes electrodos.	122
Figura 6.22	Voltametrías de diferentes tiempos de electrodeposición de TiIrO ₂ MnFeV.	123
Figura 6.23	Voltametrías de electrodeposición de 15 minutos.....	124
Figura 6.24	Voltametrías de electrodeposición de 60 minutos.....	125
Figura 6.25	SEM del electrodo de Ti/IrO ₂ /MnFeV (1000X).	126
Figura 6.26	SEM del electrodo de Ti/IrO ₂ /MnFeV (10000X)	126
Figura 6.27	Composición química del electrodo de Ti/IrO ₂ /MnFeV antes de la electrólisis.....	127
Figura 6.28	Composición química del electrodo de Ti/IrO ₂ /MnFeV después de la electrólisis	128
Figura 6.29	Patrón de difracción de rayos x antes de la electrólisis.....	129
Figura 6.30	Patrón de difracción de rayos X después de la electrólisis	130
Figura 6.31	Arreglo experimental de la celda y bomba de agua conectada a la celda.	131
Figura 6.32	Fracturas formadas en el ánodo de TiIrO ₂ MnFeV	132
Figura 6.33	Celda electroquímica de PVC con 3 electrodos.....	134
Figura 6.34	Gráfica de voltaje vs tiempo de una doble electrólisis.....	135

ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura 6.35	Reacciones ocurridas en los electrodos durante la electrólisis	137
Figura 6.36	Reacciones ocurridas en los electrodos durante la electrólisis sin obstáculo	138
Figura 6.37	Reacciones ocurridas en los electrodos durante la electrólisis usando filtro poroso	139
Figura 6.38	Reacciones que ocurren durante la electrólisis usando membrana de intercambio iónico.	140
Figura 6.39	Diseño de la celda electroquímica	141
Figura 6.40	Voltámetro de Hoffmann	143
Figura 6.41	Comparación de diferentes configuraciones de celda	145
Figura 6.42	Celda electroquímica con imán	146
Figura 6.43	MHD aplicada a una celda electroquímica.	147
Figura 6.44	Comparación de electrólisis con diferentes ambientes iónicos con y sin MHD.....	148
Figura 6.45	Comparación de electrólisis con interfaz de teflón.....	149
Figura 6.46	Voltametrías comparativas con diferentes electrolitos de NaCl, NaOH, H ₂ SO ₄ a 0.6 M.....	150
Figura 6.47	Celda electroquímica con jeringas de extracción de electrolito	152
Figura 6.48	Reutilización de electrolitos WE:MnFeV CE:Pt.....	153

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.	Cálculos para preparar un litro de cada solución.....	57
Tabla 3.2.	Cálculos para realizar electrodeposición con electrodos de diferente geometría.....	60

Capítulo 1. Introducción y antecedentes

En este capítulo se describe el planteamiento del problema, la motivación de la tesis y se introduce al tema de investigación objeto de ésta.

1.1 Introducción

En los últimos años, la demanda energética ha tenido un gran incremento, como se muestra en la figura 1.1. De un consumo de 4674 Millones de toneladas de su equivalente en petróleo (Mtoe, por sus siglas en inglés) llegó hasta 8918 Mtoe según la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés).

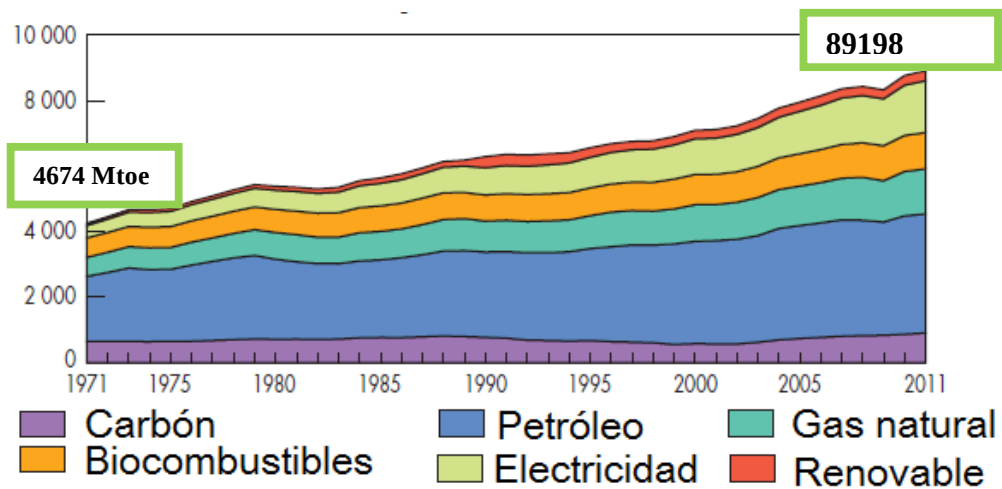


Figura 1.1. Consumo mundial de energía [1].

La gran cantidad de energía que se consume mundialmente proviene de los combustibles fósiles (Velasco, 2009), de los cuales el 32% proviene del petróleo, 21% del gas natural y 29% del carbón, y solamente un 13% proviene de las energías renovables (IEA 2014).

El proceso de combustión del petróleo y sus derivados, contamina al medio ambiente, contribuyendo a la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), dando como resultado el calentamiento global que sufre el planeta, incrementando los fenómenos climáticos como huracanes, sequías, inundaciones, entre otros (Faust, 2009).

Por otro lado, debido a que los combustibles fósiles son finitos y limitados, en algunas décadas serán más difíciles de explotar, el precio del petróleo aumentará a medida que se vaya agotando. Además de que la demanda energética seguirá aumentando con el crecimiento de la población y las nuevas necesidades energéticas cotidianas (Parra, 2003). A causa de todo esto es necesario encontrar nuevas formas de energía que sean limpias, seguras y viables, pero sobre todo que sean capaces de cubrir la gran demanda energética (Everett, *et al*, 2012).

Durante muchos años se ha investigado el campo de las energías renovables con la finalidad de encontrar la solución a estos problemas. No obstante, las opciones más conocidas, como la energía eólica, solar, entre otras, no logran satisfacer la creciente demanda energética de los países actuales (Manzano, *et al*, 2013). Una alternativa viable a los combustibles fósiles es el vector del hidrógeno. Su principal ventaja es que su combustión produce sólo agua, lo que significa que no emite gases de efecto invernadero, ni contribuye al calentamiento global, como ocurre con los combustibles fósiles (DeGunther, *et al*, 2009). Sin embargo, tiene el grave inconveniente de no ser un combustible primario y debe ser generado a partir de otras fuentes primarias como es el caso de las energías renovables (Cano, *et al*, 2000).

1.2 Motivación

La problemática mundial de la demanda energética que se pretende resolver es en el ámbito inicialmente local ya que las energías alternas a utilizar deben ser regionalizadas, dicho de otra forma, adaptadas a la zona para su buen abastecimiento, favoreciendo con ello a las de cero emisiones, de ahí que Ensenada, Baja California sea el punto de referencia para este trabajo, además de que México ha sido un país eminentemente petrolero y requiere buscar nuevas alternativas energéticas.

Baja California es un lugar clave para el desarrollo de las energías renovables ya que se encuentra entre el Océano Pacífico, donde se ubica relativamente cerca de la Bufadora, que es un claro ejemplo de la energía olamotriz y por el otro, el Mar de Cortés, donde los grandes cambios de las mareas son notables a lo largo del día ideal para el desarrollo de represas tipo tidal, también se ubica Mexicali, la Rumorosa, la Sierra de Juárez y la Sierra San Pedro Mártir, estas últimas zonas serranas con gran radiación solar y ráfagas de viento considerables, sin mencionar las zonas para el desarrollo de la geotermia, por lo que el viento, la radiación solar, y el oleaje serán combinados juntos en un sistema híbrido de energías renovables con el fin de aumentar la ganancia energética regionalizada. Debido que este tipo de energías son intermitentes, requieren de un sistema de almacenar esta energía para cuando se requiera su consumo, las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua, aparecen como la opción más viable para un futuro más limpio y seguro. Ensenada B.C. está ubicada en la zona noroeste del país, y debido a su clima desértico no cuenta con grandes yacimientos acuíferos, por lo que el abastecimiento de hidrógeno en este trabajo sea por medio de la electrólisis de agua de mar, abundante en la zona.

En este sentido se fomenta el desarrollo de las tecnologías de producción, almacenamiento y aprovechamiento del contenido energético del hidrógeno, de forma más o menos directa, participando en proyectos que integran además las fuentes renovables.

1.3 Hidrógeno, electrólisis, y electrolizadores

El hidrógeno es el elemento más abundante que hay en la naturaleza, sin embargo, existe muy poco hidrógeno puro natural en la tierra, es decir se encuentra en combinación con otros elementos, entonces se tiene que aislar o producir antes de ser usado. En este trabajo de investigación se utilizará la electrólisis como método de producción de hidrógeno porque es el método que produce el hidrógeno más puro, no contamina y no utiliza combustibles fósiles (Shimizu, *et al*, 2006, Ursúa, *et al*, 2009, He, 2006). En el capítulo 2 se explicará con más detalle esta técnica.

Un electrolizador (celda donde se realiza la electrólisis) puede ser un beneficio adicional a un sistema que use energías renovables. Un ejemplo se muestra en la figura 1.2, en donde a partir de un panel solar, una turbina de viento o generador undimotriz, se genera energía eléctrica, la cual alimenta a un electrolizador. El electrolizador separa el oxígeno y el hidrógeno del agua con ayuda de una corriente eléctrica. El hidrógeno es almacenado para su posterior utilización en una celda de combustible de intercambio de protones y el oxígeno se libera a la atmósfera; de manera que cuando hay contribución solar, el viento sopla, o exista movimiento de agua, el electrolizador producirá hidrógeno almacenándolo, hasta que se requiera su consumo.

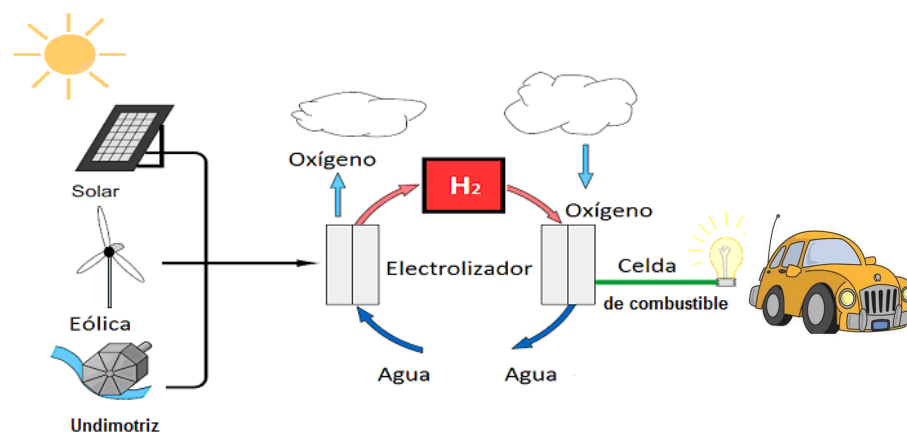


Figura 1.2 Electrolizador que utiliza energías renovables [2].

1.4 Antecedentes

Uno de los aspectos más importantes en el diseño de un electrolizador, es la elección de los materiales usados en el ánodo y cátodo. De acuerdo a la literatura el material más utilizado como cátodo en la electrólisis es el platino por su alta actividad catalítica (mayor evolución de hidrógeno) (Yadav, *et al*, 2010, Wu, *et al*, 2007, Raoof, *et al*, 2010, Kiani, *et al*, 2010), pero tiene el inconveniente de ser un material muy escaso, y tiene un costo promedio anual de \$1500 por onza (Matthey, 2013). Por otro lado, la mayoría de los materiales usados en los ánodos para electrólisis de agua de mar generan cloro en lugar de oxígeno, en diversos trabajos se ha demostrado que utilizando ánodos de dióxido de manganeso se produce preferentemente oxígeno sobre el cloro incluso usando una solución de cloruro de sodio saturada (Bennett, 1980, Izumiya, *et al*, 1998, Fujimura, *et al*, 2000, Habazaki, *et al*, 2000, Abdel, 2002). Es por eso que el electrodo de dióxido de manganeso parece ser uno de los materiales más prometedores, además por su bajo costo junto con la baja toxicidad e impacto ambiental (Chen, *et al*, 2007, Lin, *et al*, 2010, Cellier, *et al*, 2006).

Parece que el revestimiento de dióxido de manganeso actúa como una capa de barrera de difusión para los iones de cloro. Los investigadores han encontrado que añadiendo una pequeña cantidad de molibdeno, tungsteno y hierro en el dióxido de manganeso se mejora la eficiencia de la evolución del oxígeno (Izumiya, *et al*, 1998). Por ejemplo, un electrodo de óxido de manganeso y molibdeno depositado anódicamente muestra una eficiencia del 100% en la evolución de oxígeno en una electrólisis a 1000 Am^2 con una densidad de corriente en 3,5 wt% de solución de NaCl a pH 12 y 30°C (Fujimura, *et al*, 2000). “En el trabajo de Habazaki, *et al*” (Habazaki, 2000), usando un electrodo de triple óxido de tungsteno-molibdeno-manganeso mejoraron la eficiencia de evolución de oxígeno en la electrólisis de NaCl 3,5wt%, pero se demostró que esta eficiencia disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura de la solución.

Otro aspecto importante en el diseño de la arquitectura del electrolizador como es la geometría, de acuerdo a la literatura ésta influye en su funcionamiento, una forma circular ayuda a evitar la acumulación de burbujas de gas dentro del electrolizador, lo cual alarga su vida útil mejorando la eficiencia del electrolizador debido al flujo uniforme de electrolito dentro de éste (Jomarda, *et al*, 2008).

Por otro lado, en los trabajos de Bograchev (2008), Eftekhari (2003), Matsushima (2013), Lin (2012) se demostró que aplicando los principios de la magnetohidrodinámica y la fuerza de Lorentz en una celda electroquímica se mejora la eficiencia de la electrólisis. En el capítulo 2 se explicarán en qué consisten estos conceptos.

1.5 Enfoque del trabajo de tesis

Este trabajo se centró en el diseño y construcción de un electrolizador analítico para la producción de hidrógeno puro, que utilice energías alternas limpias libres de CO₂ con materiales de larga duración para electrólisis de agua de mar, para aplicaciones en celdas de combustible.

El desarrollo de un electrolizador para lograr este fin, conlleva un diseño eficiente en cuestión de una arquitectura inteligente para el ahorro energético en la conversión de la energía eléctrica en hidrógeno, el desarrollo y caracterización de los electrodos utilizados y la infraestructura para las mediciones electrónicas necesarias para la toma y manipulación de los datos, así como el control del electrolizador y la fuente en operación donde se combinan principios básicos de electroquímica, física de materiales y electrónica.

1.6 Hipótesis

El proceso de la electrólisis de agua de mar que funciona bajo los principios de la fuerza de Lorentz y la magnetohidrodinámica en combinación con una celda primaria que aporte electrolito y una celda secundaria con electrodos de larga duración promotores de oxígeno, es más eficiente que una celda electroquímica convencional con electrodos de grafito.

1.7 Objetivo general

Diseñar y construir una arquitectura de un electrolizador analítico innovador de agua de mar que permita optimizar la conversión de las energías alternas intermitente de manera química en forma de hidrógeno de alta pureza para su utilización en celdas de combustible para su posterior conversión a energía eléctrica.

1.8 Objetivos específicos

1. Desarrollo y construcción de un modelo de dispositivo para la generación de energía proveniente del mar, inexistente a la fecha en el país.
2. Diseño de un electrolizador analítico que opere bajo los principios de la magnetohidrodinámica para ahorrar energía sin sacrificar la producción de hidrógeno.
3. Fabricación de ánodos de alto rendimiento en agua de mar.
4. Caracterización de las propiedades morfológicas y composición química del mejor electrodo.
5. Evaluación del desempeño de los electrodos fabricados, utilizando técnicas electroquímicas.
6. Desarrollo del software y la instrumentación necesaria para la caracterización de los electrodos utilizados en el electrolizador, así como el procesamiento, control y almacenamiento de los datos.

1.9 Estructura del trabajo de tesis

El presente trabajo de tesis está dividido en un total de seis capítulos, los cuales están organizados de la siguiente manera:

En el capítulo 2, se definen los conceptos básicos de las principales fuentes de energías renovables, la importancia del uso del hidrógeno y el funcionamiento de las celdas de combustible, el funcionamiento de la electrólisis, la magnetohidrodinámica y fuerza de Lorentz. El capítulo 3 explica la metodología utilizada para implementar el electrolizador. El capítulo 4 describe las técnicas de caracterización utilizadas. En el capítulo 5, se presentan tres prototipos desarrollados para la generación de energía proveniente del mar. En el capítulo 6, se presentan los resultados obtenidos y el software e instrumentación implementada. Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones más importantes y el trabajo futuro de este trabajo de investigación.

Capítulo 2. Conceptos Básicos

En este capítulo se definen conceptos básicos, tales como: las principales fuentes de energías renovables alternas, la importancia del hidrógeno, el funcionamiento de las celdas de combustible, la electrólisis, las leyes de Faraday, la fuerza de Lorentz y la magnetohidrodinámica.

2.1 Fuentes de energías renovables alternas

2.1.1 Energía

La energía es la capacidad que tienen los cuerpos para producir trabajo; pudiendo manifestarse en distintas formas: gravitatoria, cinética, química, eléctrica, magnética, nuclear, radiante, etc. respetando siempre el principio de conservación de la energía (Schallenberg, *et al.*, 2008).

Cuando se descubrió el fuego, la humanidad comenzó a controlar y modificar muchos procesos que hasta ese momento dependían de la naturaleza. Desde entonces la energía ha sido un elemento indispensable en la satisfacción de las necesidades del ser humano. En el siglo XVIII con la revolución industrial, el carbón y los hidrocarburos arrancaron con fuerza. Para ello fue necesario un espectacular desarrollo tecnológico que empezó desde la máquina de vapor hasta la actualidad con las plantas nucleares, pasando por el motor de combustión interna y el generador eléctrico usados hoy en día (Jardón, 1995).

Actualmente las sociedades modernas requieren de un elevado consumo energético que proviene fundamentalmente del petróleo, gas y las centrales eléctricas nucleares. El inconveniente de los combustibles fósiles, como ya se mencionó, es que se agotan, encarecen y que el consumo crea graves problemas ecológicos y medioambientales. La central eléctrica nuclear de Laguna Verde en nuestro país, que prometía ser una alternativa, ha resultado ser antieconómica y poco viable, en gran parte debido a los complejos sistemas de seguridad para evitar catástrofes y al los tratados internacionales del no enriquecimiento de uranio que nos obliga a exportarlo a un bajo costo y luego ya enriquecido importarlo a un costo considerablemente más alto, así como tratar con el difícil problema de la eliminación de los residuos contaminantes radiactivos (Piqué, 2010).



Figura 2.1. Energías alternas [3].

Prácticamente todas las energías renovables como las que disponemos en la actualidad, de alguna manera provienen del sol. El sol calienta los desiertos y produce el viento, la evaporación de las aguas superficiales y de los océanos, indispensable para la formación de lluvias. Su radiación y calor son pieza clave para numerosas reacciones físico químicas, para el desarrollo de la biomasa proveniente de vegetales y de los seres vivos, cuyos restos, y el factor tiempo, originaron los combustibles fósiles como el petróleo, gas natural y carbón (Roldán, 2013).

2.1.2 Clasificación de las fuentes de energía

Éstas fuentes de energía pueden clasificarse en dos grandes grupos, según su disponibilidad: no renovables y renovables (figura 2.2):

a) Fuentes no-renovables: las cuales están disponibles en cantidades limitadas y se agotan por su uso, como los combustibles fósiles. Estas tienen la característica de que, una vez utilizadas para la generación de energía, no se pueden volver a usar. No se renuevan a corto plazo y por eso se agotan cuando se utilizan. Como ejemplos tenemos: el petróleo, el carbón mineral, el gas natural y el uranio.

b) Fuentes renovables: Son todas aquellas que no se agotan por su uso, ya que provienen de la energía que llega a nuestro planeta de forma continua, como consecuencia de la radiación solar o de la atracción gravitatoria de la Luna. Existen varias fuentes de energía renovables, de las cuales se pueden

mentar: energía proveniente del mar, energía hidráulica, energía eólica, energía solar, energía geotérmica. El agua y la biomasa también se incluyen en esta categoría, aunque son renovables bajo la condición de que la fuente se maneje en forma apropiada, por ejemplo, las cuencas hidrológicas y plantaciones de árboles.

Las energías alternas o energías limpias (figura 2.1) pertenecen al grupo de las energías renovables y se caracterizan por no producir emisiones de CO₂ (dióxido de carbono) o sustancias contaminantes para el medio ambiente en las que figuran principalmente: la solar, eólica, y del mar (Bravo, 2011).

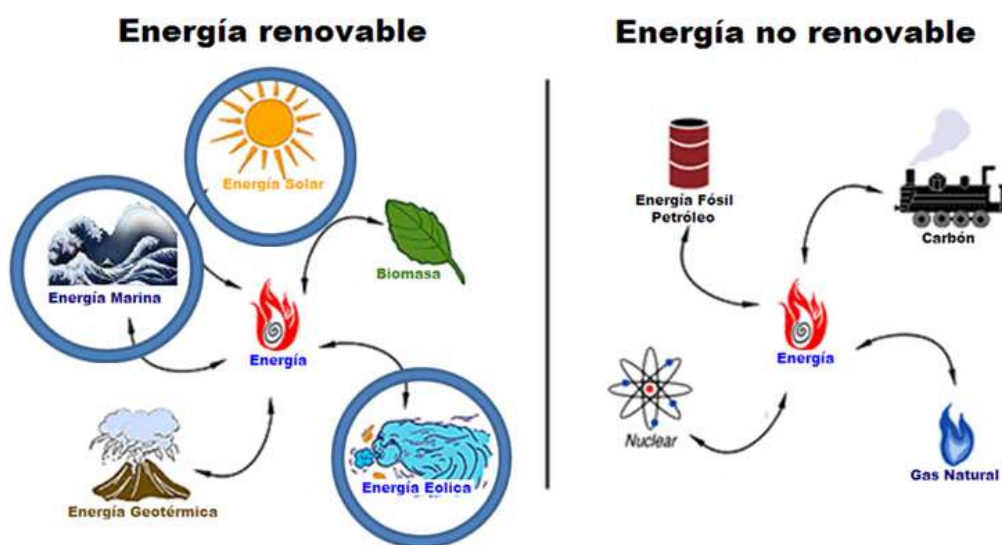


Figura 2.2.Tipos de energías [4].

Desde el punto de vista de la utilización de la energía, podemos clasificar la energía en primaria, secundaria y útil (figura 2.3).

- a) La **energía primaria** es la que se obtiene directamente de la naturaleza y corresponde a un tipo de energía almacenada o disponible, como por ejemplo el petróleo, el carbón, el gas natural, el uranio y las energías renovables.
- b) La **energía secundaria** (también conocida como energía final): se obtiene a partir de transformaciones de la energía primaria. Ejemplos de esta categoría son la electricidad o la gasolina.
- c) La **energía útil** es la que obtiene el consumidor después de la última conversión realizada por sus propios equipos de demanda, como por ejemplo la energía mecánica gastada en un motor, la luminosa en una bombilla, etc. Algunas energías primarias pasan directamente a energía útil, sin transformarse previamente en energía secundaria como el fuego de una chimenea.

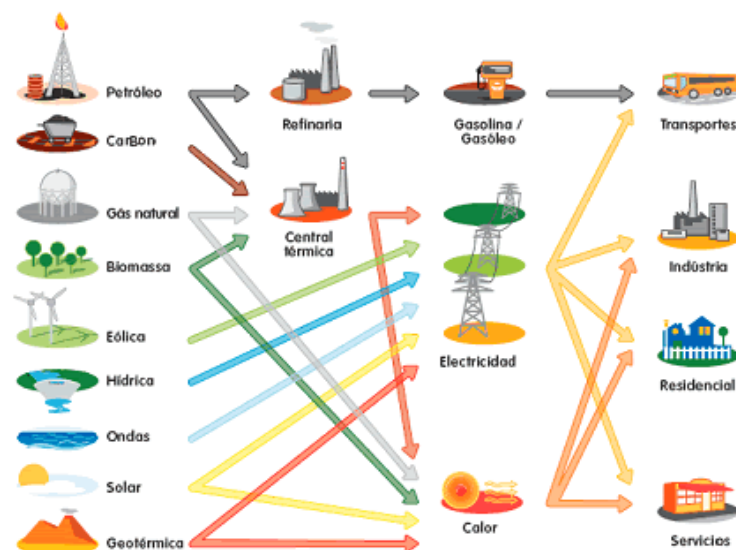


Figura 2.3. Energía primaria, secundaria y útil [5].

Actualmente, las energías renovables empiezan a tener un buen grado de integración; sin embargo sigue siendo una opción poco recurrida ya que no existen las condiciones necesarias para el desarrollo e implementación de proyectos utilizando este tipo de energías (Banyeras, Galán, 2011).

2.1.3 Energía solar

Es la energía radiante producida en el Sol como resultado de reacciones nucleares de fusión llega a la Tierra a través del espacio en cuantos de energía llamados fotones, que interactúan con la atmósfera y la superficie terrestre. La intensidad de la radiación solar en el borde exterior de la atmósfera, si se considera que la Tierra está a su distancia promedio del Sol, se llama constante solar, y su valor medio es $1,37 \times 10^6$ erg/s/cm², o unas 2 cal/min./cm². La intensidad de energía real disponible en la superficie terrestre es menor que la constante solar debido a la absorción y a la dispersión de la radiación que origina la interacción de los fotones con la atmósfera (Jutglar, 2004).



Figura 2.4. Energía solar [6].

La intensidad de energía solar disponible en un punto determinado de la Tierra depende, de forma complicada pero predecible, del día del año, de la hora y de la latitud. Además, la cantidad de energía solar que puede recogerse depende de la orientación del dispositivo receptor.

La energía del sol se recoge en paneles solares y se convierte en electricidad (figura 2.4). Ésta se basa en la aplicación del efecto fotovoltaico que se produce al incidir la luz sobre unos materiales semiconductores, generándose un flujo de electrones en el interior del material, y en condiciones adecuadas, una diferencia de potencial que puede ser aprovechada como electricidad. Esta forma de energía es especialmente importante para aquellos lugares aislados, y granjas. También se puede aplicar en agricultura y ganadería, no solo en electrificación, sino también en sistemas de bombeo de aguas, de riego y depuración (Barrera, 2010).

2.1.4 Energía eólica

La energía mecánica que, en forma de energía cinética transporta el aire en movimiento (figura 2.5) es originada por el desigual calentamiento de la superficie de nuestro planeta, originando movimientos conectivos de la masa atmosférica. La Tierra recibe una gran cantidad de energía procedente del Sol, esta energía, en lugares favorables, puede ser del orden de 2.000 Kwh. /m² anuales. El 2 % de ella se transforma en energía eólica con un valor capaz de dar una potencia de 1×10^{11} Gigavatios (Villarubia, 2004).



Figura 2.5. Energía eólica [7].

En la antigüedad no se conocía estos datos, pero lo que sí es cierto es que intuitivamente conocían el gran potencial de esta energía. Las formas de mayor utilización son aquellas que producen energía eléctrica y mecánica como se destacan en las figura 2.6-2.10, bien sea para autoabastecimiento de electricidad, molienda de granos o bombeo de agua. Siendo un aerogenerador los que accionan un generador eléctrico y un aeromotor los que accionan dispositivos, para realizar un trabajo mecánico (Siancha, Etchelecu, 2013).

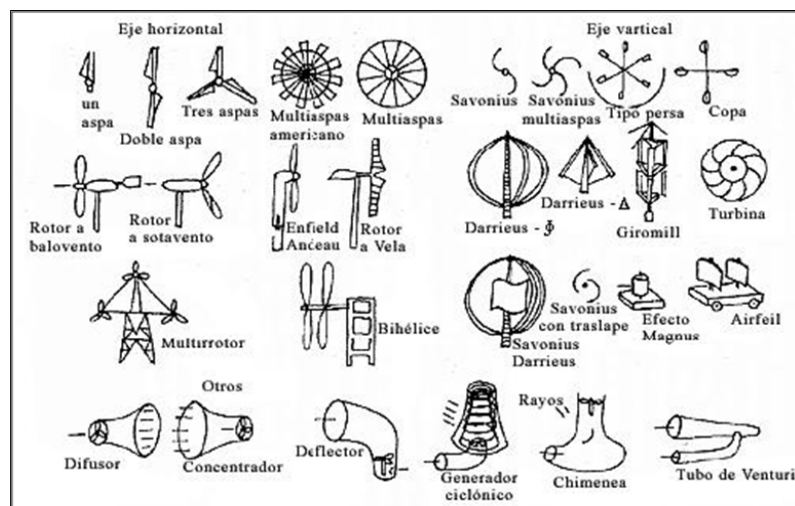


Figura 2.6. Tipos de aerogenerador [8].

En el mercado actual de la energía, los generadores eólicos compiten con las centrales térmicas de carbón, y si tomamos en cuenta el impacto ambiental y el tiempo de construcción, los generadores eólicos resultan una opción tangible para generar energía eléctrica limpia.



Figura 2.7. Aerogeneradores [9].

Cada equipo tiene su curva de potencia que describe la potencia de salida de la máquina en función de la velocidad del viento. Estos equipos se caracterizan por una velocidad de viento al que inicia la generación (aprox. 3.5m/seg.). Como la velocidad se incrementa, la potencia de salida se incrementa hasta llegar a una velocidad de viento nominal (aprox. 12m/seg.). Posteriormente, por razones de seguridad y otra, aunque se incremente la velocidad, la potencia se mantiene en su valor nominal. Finalmente, se tiene una velocidad de viento de salida a la cual el aerogenerador se frena para evitar daños estructurales (aprox. 25m/seg) (González, 2012).

La intermitencia del recurso eólico causa problemas en relación con la gestión de las redes eléctricas; lo que se denomina el despacho de carga. Se considera que

cuando la generación corresponde a menos del 5% de la demanda en cualquier momento, esta problemática es manejable, ya que requiere capacidad de respaldo para mantenerla satisfecha en caso de pérdida de potencia eólica (Escudero, 2008).



Figura 2.8. Aerogenerador tipo vertical Giromill [9].

En el diseño de un aerogenerador se toman en cuenta los siguientes aspectos climatológicos (Villarubia, 2012).

Rendimiento. Para una velocidad del viento dada, el generador produce una cierta potencia. Esto va asociado al diámetro cubierto por las aspas, velocidad de giro (esta velocidad es constante en los aerogeneradores de tamaño grande), diseño aerodinámico de los álabes.

Velocidad de corte. Que es la velocidad del viento a la cual el rotor del molino se detiene, pone las aspas de frente al viento y se traba su giro. Esto se hace para prevenir daños en el equipo cuando hay vientos muy altos. Se puede prever que un aerogenerador diseñado para las condiciones actuales, si en el futuro operara en

condiciones de vientos extremos mayores, el equipo pasará más horas al año detenido y trabado por razones de seguridad.

Resistencia estructural. Un aerogenerador debe ser capaz de resistir erguido los vientos más fuertes de la zona, por lo que el diseñador selecciona esta velocidad máxima a la cual le agrega un coeficiente de seguridad. La mayoría de los aerogeneradores que se utilizan en el mundo han sido probados para vientos (y rachas) en Alemania, España, Nueva Zelanda, Inglaterra y Oeste del Estados Unidos donde no se tienen los huracanes ni variabilidad del viento tan alta como en el caso mexicano.



Figura 2.9. Aerogenerador tipo vertical Darrieus [9].

Prevención. Para los futuros desarrollos eólicos es importante tomar en cuenta los patrones de velocidad y las estadísticas de los mismos ante la presencia del cambio climático, de tal manera que se mejore el cálculo de los rendimientos. Por otro lado, se deberá tomar debida cuenta la indisponibilidad que ocasiona el paro y traba del aerogenerador con vientos denominados de velocidad de corte, ya que la presencia de velocidades altas durante más horas del año redundará en la economía del proyecto, al tener menos horas de disponibilidad. Es recomendable que en los nuevos diseños se

incluya el efecto de la densidad del aire, modificada por la presencia de humedad y de grandes descargas de lluvia.



Figura 2.10. Aerogenerador tipo vertical Savonius [9].

El perfeccionamiento del tradicional molino de viento ha dado lugar a modernos aerogeneradores que aprovechan la energía eólica para generar electricidad. Estos aerogeneradores pueden instalarse aislados o bien en agrupaciones que aportan energía a las redes de distribución. Sin embargo, el viento tiene dos características que lo diferencia de otras fuentes energéticas: su imprevisible variabilidad y su dispersión. Ello obliga a sutiles perfeccionamientos en el diseño de las palas y el sistema de control que regula las revoluciones por minuto, para evitar velocidades, excesivas y orientar el rotor hacia la posición más favorable (Villarubia, 2012).

2.1.5 Energía del mar

Las olas del mar son un derivado terciario de la energía solar. El calentamiento de la superficie terrestre genera viento, y el viento genera las olas. Únicamente el 0.01% del flujo de la energía solar se transforma en energía de las olas. Una de las propiedades características de las olas es su capacidad de desplazarse a grandes distancias sin apenas pérdida de energía. Por ello, la energía generada en cualquier

parte del océano acaba en el borde continental. De este modo la energía de las olas se concentra en las costas del mundo, que totalizan 336000 Km. de longitud. La densidad media de energía es del orden de 8 Kw /m de costa (Fernández, 2012). En la figura 2.11 se muestran ejemplos de generadores de energía proveniente del mar.



Figura 2.11. Energía proveniente del mar [10].

En comparación, las densidades de la energía solar son del orden de 300 W/m^2 . Por tanto, la densidad de energía de las olas es, en un orden de magnitud, mayor que la que los procesos que la generan. Las distribuciones geográficas y temporales de los recursos energéticos de las olas están controladas por los sistemas de viento que las generan (tormentas, alisios, monzones). La densidad de energía disponible varía desde las más altas del mundo, entre 5060 Kw /m en Nueva Zelanda, hasta el valor medio de 8 Kw /m .

La energía estimada que se disipa por las mareas es del orden de 22000 TWh. De esta energía se considera recuperable una cantidad que ronda los 200 TWh. El obstáculo principal para la explotación de esta fuente es el económico. Los costes de inversión tienden a ser altos con respecto al rendimiento, debido a las bajas y variadas cargas hidráulicas disponibles. Estas bajas cargas exigen la utilización de grandes equipos para manejar las enormes cantidades de agua puestas en movimiento. Por ello, esta fuente de energía es sólo aprovechable en caso de mareas altas y en lugares en los que el cierre no suponga construcciones demasiado costosas. La limitación para la construcción de estas centrales, no solamente se centra en el mayor coste de la energía producida, si no, en el impacto ambiental que generan. La mayor central mareomotriz se encuentra en el estuario del Rance, Francia (figura 2.12), (Miguélez, 2009).



Figura 2.12. Central mareomotriz en estuario del Rance, Francia [11].

De los sistemas propuestos, para aprovechar la energía de las olas, se puede hacer una clasificación, los que se fijan a la plataforma continental y los flotantes, que se instalan en el mar. Uno de los primeros fue el convertidor noruego Kvaerner, cuyo

primer prototipo se construyó en Bergen en 1985. Consistente en un tubo hueco de hormigón, de diez metros de largo, dispuesto verticalmente en el hueco de un acantilado. Las olas penetran por la parte inferior del cilindro y desplazan hacia arriba la columna de aire, lo que impulsa una turbina instalada en el extremo superior del tubo. Esta central tiene una potencia de 500 Kw. y abastece a una aldea de cincuenta casas (Márquez, 2014). En la figura 2.13 se muestran ejemplos de energía undimotriz, la cual es la energía producida por olas y mareas que producen movimiento en el fondo del mar.

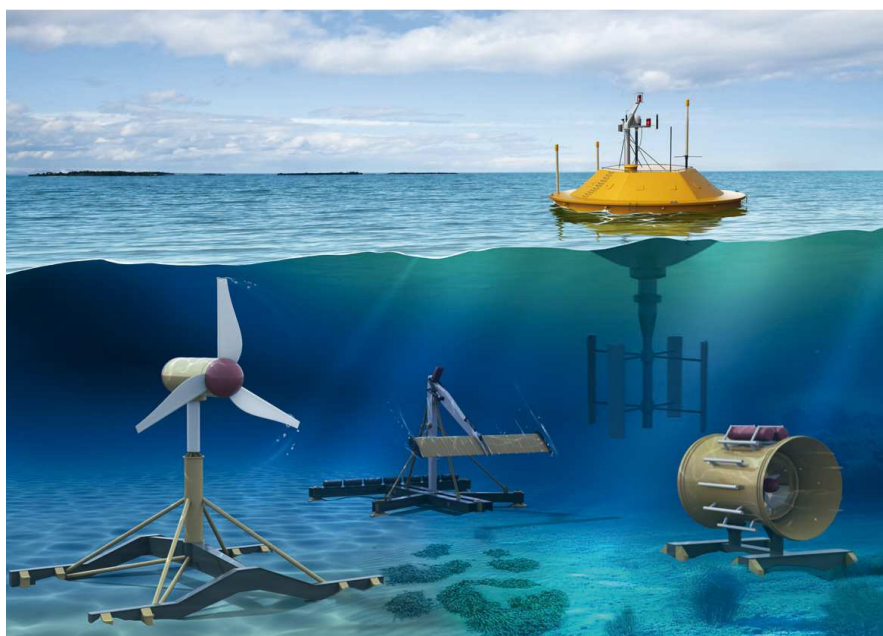


Figura 2.13. Generadores de energía undimotriz [12].

El pato de Salter (figura 2.14), que consiste en un flotador alargado cuya sección tiene forma de pato. La parte más estrecha del flotador se enfrenta a la ola con el fin de absorber su movimiento lo mejor posible. Los flotadores giran bajo la acción de las olas alrededor de un eje cuyo movimiento de rotación acciona una bomba de aceite que se

encarga de mover una turbina. La dificultad que presenta este sistema es la generación de electricidad con los lentos movimientos que se producen (Ramos, 2005).

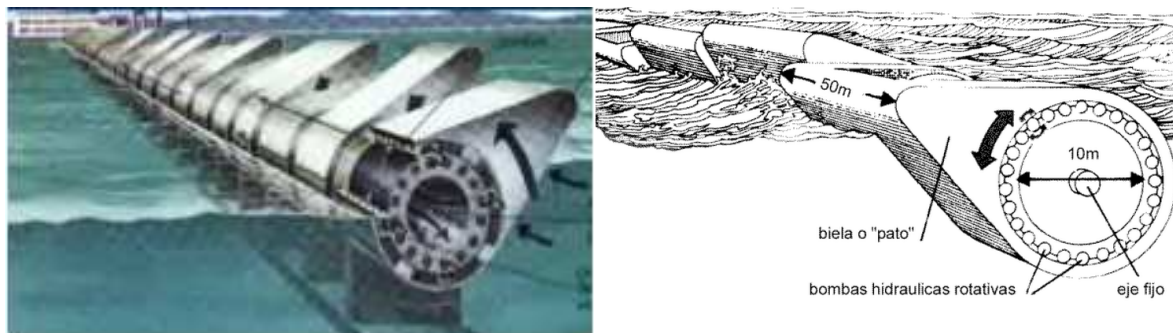


Figura 2.14. Pato Salter [13].

Balsa de Cockerell (figura 2.15), que consta de un conjunto de plataformas articuladas que reciben el impacto de las crestas de las olas. Las balsas ascienden y descienden impulsando un fluido hasta un motor que mueve un generador por medio de un sistema hidráulico instalado en cada articulación (Ramos, 2005).

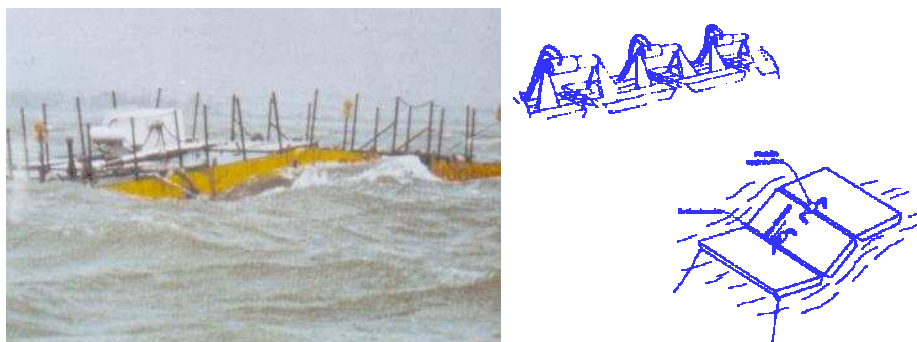


Figura 2.15. Balsa de Cockerell [14].

Rectificador de Russell (figura 2.16), formado por módulos que se instalan en el fondo del mar, paralelos al avance de las olas. Cada módulo consta de dos cajas

rectangulares, una encima de la otra. El agua pasa de la superior a la inferior a través de una turbina (Puig, Corominas, 1990).

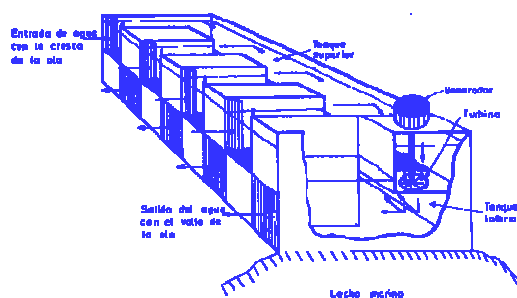


Figura 2.16. Rectificador de Russell [15].

Boya de Nasuda (figura 2.17), consistente en un dispositivo flotante donde el movimiento de las olas se aprovecha para aspirar e impulsar aire a través de una turbina de baja presión que mueve un generador de electricidad (Puig, Corominas, 1990).

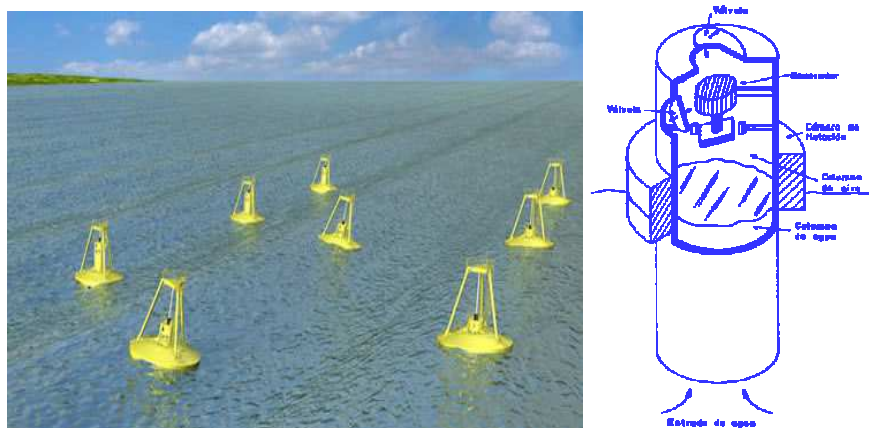


Figura 2.17. Boya de Nasuda [16].

2.2 Hidrógeno y celdas de combustibles

2.2.1 El hidrógeno y su historia

El hidrógeno es el gas más abundante que existe en el universo y es el elemento más simple, ya que consiste de un protón, un electrón y carece de neutrones. En la figura 2.18 se muestra un átomo de hidrógeno. Es el primer elemento en la tabla periódica y en condiciones normales es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas diatómicas, H_2 (Díaz, 2005).

En un principio no se le distinguía de otros gases hasta que el químico británico Henry Cavendish demostró en 1766 que se formaba en la reacción del ácido sulfúrico con los metales y, más tarde, descubrió que el hidrógeno era un elemento independiente que se combinaba con el oxígeno para formar agua (Piqué, 2010).

El químico británico Joseph Priestley lo llamó 'aire inflamable' en 1781, y el químico francés Antoine Laurent de Lavoisier le dio finalmente el nombre de hidrógeno (Toledo, 2003).

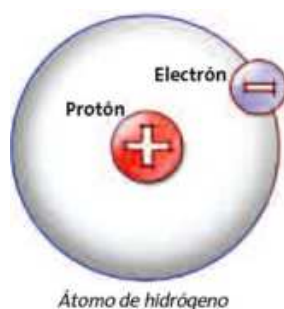


Figura 2.18. Átomo de Hidrógeno [17].

En el siglo XIX, Alemania utilizó el hidrógeno como combustible en la propulsión de dirigibles tipo zeppelin para cruzar el océano Atlántico, pero debido a la catástrofe del Hinderburg en 1937, en la que por accidente se incendió uno de ellos a causa del hidrógeno que contenía, suspendieron su construcción, por considerarse muy peligrosos (figura 2.19). Más tarde, en la Segunda Guerra Mundial, el hidrógeno se empleó como combustible de motores de vehículos de todo tipo, como locomotoras y submarinos, pero sin gran éxito (Rayner, et al, 2007).



Figura 2.19. Desastre del dirigible Hinderburg [18].

El auge del carbón en el siglo XIX y el descubrimiento de grandes y accesibles yacimientos de petróleo en el siglo XX, eliminaron toda posibilidad del uso masivo del hidrógeno. Solamente la industria química, con la producción de fertilizantes mantuvo en el mundo una producción sustancial del hidrógeno. A mediados del siglo XX, la preocupación por el medio ambiente, el agotamiento de los combustibles fósiles y el comienzo de la era espacial, ha traído de nuevo un gran impulso del empleo del hidrógeno , sobre todo, en la industria automovilista y aeroespacial (Williams, 1990).

2.2.2 Métodos de producción del hidrógeno

El hidrógeno siempre está unido a otros elementos mediante enlaces químicos formando compuestos; se encuentra en el agua, en los combustibles fósiles y en todo lo que vive. Debido a que la primera capa debe tener dos electrones, el hidrógeno se consigue comúnmente enlazado a otro átomo de hidrógeno como se muestra en la figura 2.20, creando H_2 , o hidrógeno gaseoso (Plasencia, Ballesteros, Heras, 2008).



Figura 2.20. Formación de una molécula de hidrógeno gaseoso [17].

Para emplearlo como combustible es necesario romper estos enlaces químicos y aislar al hidrógeno. Entre los métodos de producción de hidrógeno se encuentran:

- a) Reformado de gas natural con vapor: este proceso consiste en exponer a muy altas temperaturas a un gas natural (metano CH_4), con vapor de agua. Como resultado de la reacción química se obtiene hidrógeno y dióxido de carbono.
- b) Oxidación parcial: en este proceso se hace reaccionar metano con oxígeno para producir hidrógeno y monóxido de carbono, el cual reacciona con agua para producir más hidrógeno y dióxido de carbono.
- c) Gasificación: consiste en calentar carbón hasta que se convierte en gas, se mezcla con vapor de agua en presencia de un catalizador para producir

hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de azufre y nitrógeno.

- d) Pirólisis: es la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, excepto metales y vidrios, causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno. Los compuestos orgánicos como biomasa (residuos de cultivos, madera y estiércol) tratados de esta forma se descomponen en gases, hidrocarburos y residuos de carbón.
- e) Procesos biológicos: ciertas bacterias y algas verdes pueden producir hidrógeno, utilizando únicamente luz solar, agua y enzimas como la hidrogenasa y nitrogenasa.
- f) Electrólisis de agua: este proceso consiste en separar la molécula del agua en hidrógeno y oxígeno, utilizando electricidad (Gupta, 2008).

De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía, la producción mundial actual de hidrógeno (H_2) es de 65 millones de toneladas por año (IEA, 2014). El 96% del hidrógeno proviene de combustibles fósiles (figura 2.21), de los cuales, casi la mitad se obtiene del gas natural a través del reformado de vapor y el 4% restante se produce por electrólisis del agua (IEA, 2014).

Aunque el reformado de vapor es el método de producción más barato, la calidad del hidrógeno que se produce es muy bajo debido a los contaminantes que resultan, porque emite CO_2 (dióxido de carbono) en el proceso de conversión (Alves, *et al*, 2013).

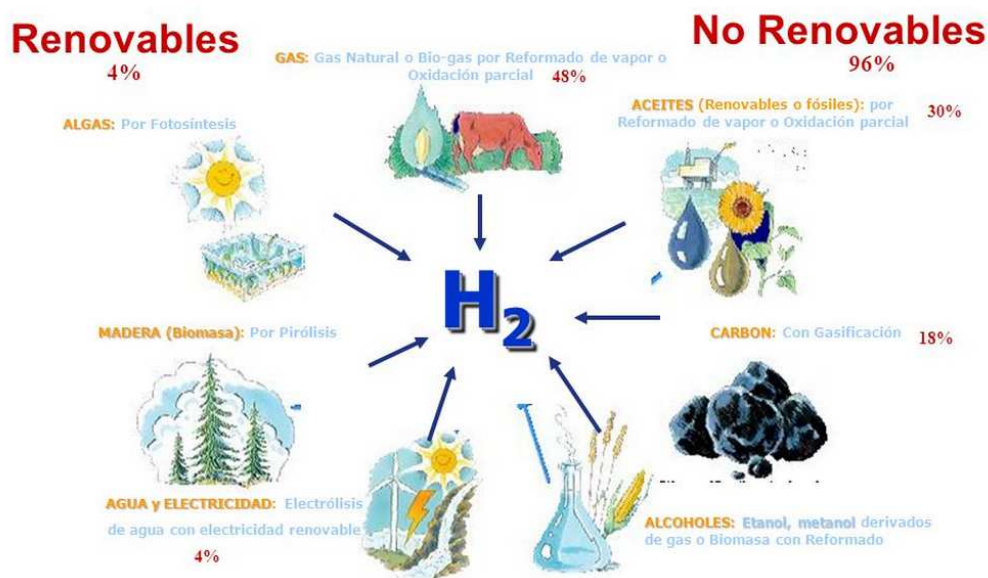


Figura 2.21. Obtención de hidrógeno [19].

2.2.3 Celdas de combustible, almacenamiento y uso del hidrógeno

El principal uso del hidrógeno es como combustible, ya que ofrece muchos beneficios en términos de eficiencia de energía y disminución de contaminación cuando es usado en celdas de combustible porque su proceso de combustión solo produce agua y calor.

2.2.3.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica (figura 2.22). Por ejemplo, puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno sin ninguna combustión. Estas celdas no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga, ya que producirán energía en forma de electricidad y calor en tanto se les provea de combustible. En la práctica, la corrosión y la degradación de materiales y componentes de la celda pueden limitar su vida útil (Gupta, 2008).

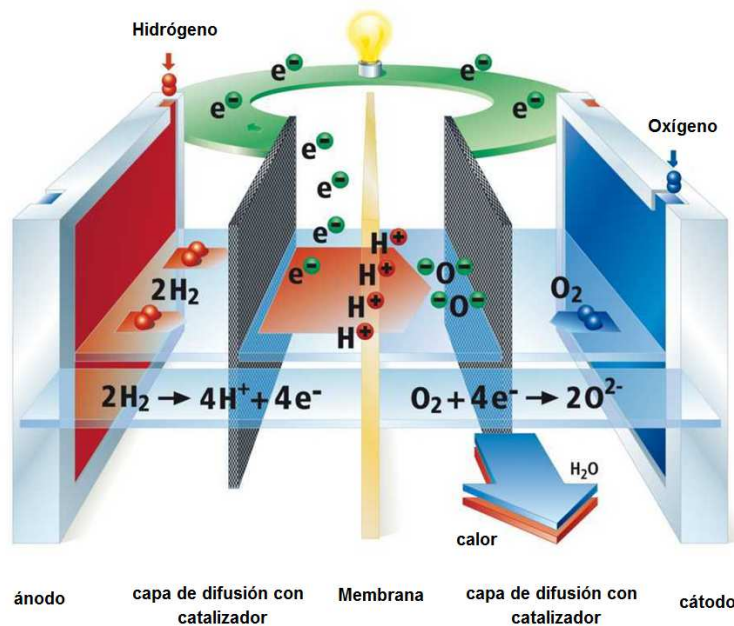


Figura 2.22. Celda de combustible [20].

Uno de los sistemas más eficientes de generación eléctrica mediante hidrógeno que está alcanzando un gran desarrollo, son las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés). El electrolito es una membrana polimérica delgada, capaz de conducir protones (generalmente un fluoropolímero sulfonado, llamado Nafion). La membrana está cubierta por ambos lados con un material catalítico, usualmente basado en platino (Pt). Estas dos capas de catalizador son cubiertas con una capa de carbón poroso como difusor de gas, y así forman el ánodo y el cátodo. Este conjunto es conocido como ensamble membrana electrodos. Varias celdas pueden conectarse en serie con la finalidad de obtener una mayor potencia eléctrica. El combustible debe ser hidrógeno puro; pequeñas cantidades de CO_2 podrían envenenar esta membrana polimérica de tal manera que requiere de un hidrógeno muy puro típicamente obtenido de la electrólisis (Castells, Jurado, 2012).

El funcionamiento de una PEM es el siguiente: en el cátodo se suministra oxígeno presente en el aire y en el ánodo se suministra hidrógeno. El hidrógeno se divide en protones y electrones. Los protones migran hacia el cátodo de la pila a través de la membrana de intercambio protónico, donde reaccionan con el oxígeno para formar vapor de agua. Mientras tanto, fuera de la batería los electrones producen energía eléctrica.

2.2.3.2 Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno de manera segura y barata para después usarlo por medio de celdas de combustible o por combustión directa, es otro de los retos de este producto. El hidrógeno puede almacenarse de diferentes maneras: gasificado (comprimido a altas presiones), líquido (por combinación química) o absorbido en nanoestructuras de carbono. Actualmente, el hidrógeno gasificado es el más utilizado y se transporta en tanques como gas a alta presión (Weikang, 2000).

2.2.3.3 Aplicaciones

El interés de las industrias aeroespacial y automovilista (figura 2.23) por el hidrógeno se debe a que en las celdas de combustible se produce electricidad y agua como residuo. Este proceso fue descubierto en 1839 por William R. Grove, pero se desarrolló hasta 1960 por la NASA para producir electricidad en algunas de sus misiones espaciales. Además, debido a que el hidrógeno es el combustible menos denso que existe lo hace ideal para los viajes espaciales (Jodra, 2005).

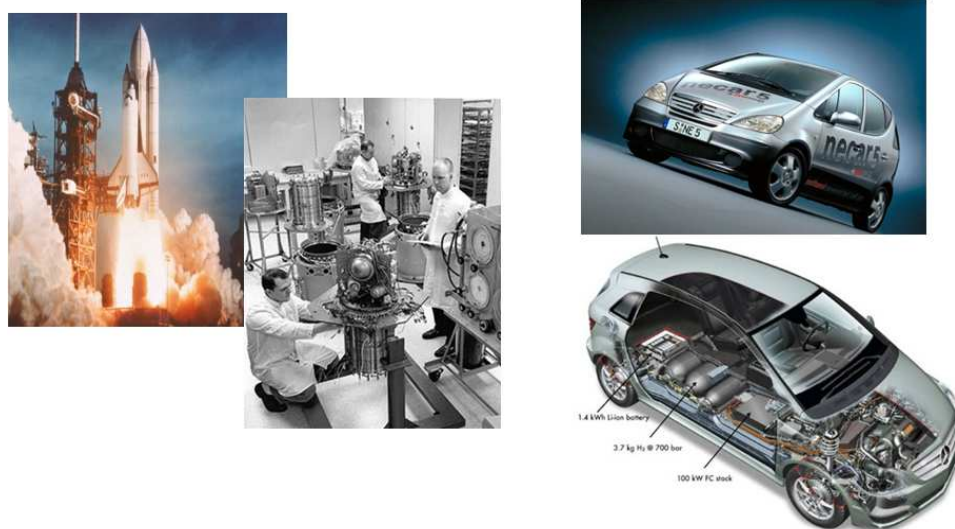


Figura 2.23. Aplicaciones de las celdas de combustible [21].

Actualmente, un gran número de prototipos de las principales marcas de automóviles y autobuses construyen celdas de combustible de diferentes tipos (Haigang, et al, 2013).

2.3 Electrolizadores

2.3.1 Electrólisis de agua

La electrólisis fue descubierta accidentalmente en el año 1800 por Willison Nicholson, y Anthony Carlisle mientras estudiaban el funcionamiento de las baterías. Sumergían en el agua un hilo de cobre atado en sus extremidades con una pila parecida a la inventada por Alessandro Volta. Observaron que aplicando una corriente eléctrica a través del agua, en uno de los extremos se desprendía hidrógeno y en el otro extremo oxígeno, es decir, podían descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno.

La electrólisis se realiza en recipiente o cuba de vidrio llamada celda electroquímica o electrolizador. Este recipiente se llena con una disolución electrolítica (agua con una pequeña cantidad de ácido o una sustancia iónica para facilitar la reacción, llamado electrolito), y se introducen dos láminas metálicas llamadas electrodos que se conectan con los polos de un generador de corriente continua (figura 2.24). El electrodo conectado al polo positivo del generador se denomina ánodo y el electrodo conectado al polo negativo recibe el nombre de cátodo. Al hacer circular corriente continua por ambos electrodos, en el ánodo se desprenderá oxígeno (reacción que se conoce como evolución de oxígeno), y en el cátodo se desprenderá hidrógeno (reacción que se conoce como evolución de hidrógeno). Las sustancias contenidas en dicha disolución como la sal disuelta en agua es un electrolito, capaz de conducir la corriente eléctrica. Al contrario de lo que ocurre con los metales, el transporte de carga (la conducción de corriente) en los electrolitos tiene lugar por medio de un desplazamiento de iones en la disolución, oxidando y reduciendo especies y no sólo del movimiento de electrones. En toda electrólisis, por la acción del voltaje continuo, los electrones son atraídos por cargas opuestas a la valencia de las especies involucradas y sufren en el ánodo una oxidación (pérdida de electrones) y en el cátodo una reducción (ganancia de electrones), es por eso que la corriente es proporcional a la cantidad de especies reducidas u oxidadas (Chang, 2007).

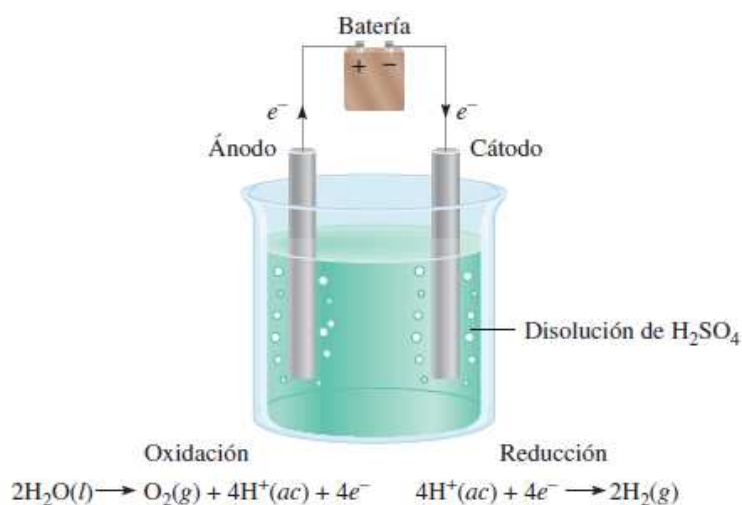


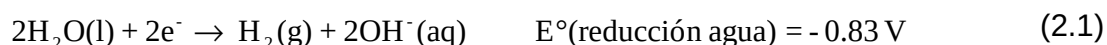
Figura 2.24. Electrólisis de agua [22].

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. Experimentalmente, la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide con un voltímetro. El voltaje a través de los electrodos se le llama voltaje de la celda (Chang, 2007).

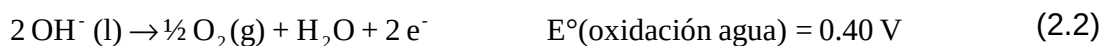
2.3.2 Reacciones electroquímicas de la electrólisis de agua

Las reacciones electroquímicas que suceden en el cátodo (reacción de evolución de hidrógeno) y en el ánodo (reacción de evolución de oxígeno) durante la electrólisis están dadas por las ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente.

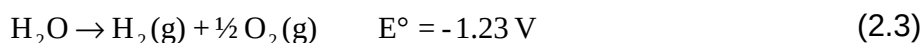
Cátodo: reacción de evolución de hidrógeno (REH)



Ánodo: reacción de evolución de oxígeno (REO)



La suma de estas dos reacciones da como resultado la reacción total de la electrólisis y está dada por la ecuación (2.3).



El valor $E^\circ = -1.23 \text{ V}$ de la reacción total de la electrólisis es el voltaje mínimo necesario para que la reacción de electrólisis pueda ocurrir y, de esta manera, la molécula del agua se separe completamente en hidrógeno y oxígeno, es decir, para que evolucionen estos dos elementos. Un voltaje o potencial arriba de -1.23 V se llama *sobrepotencial de hidrógeno* (Dinocer, et al, 2011).

La cinética y el mecanismo de estas reacciones dependen tanto del electrolito empleado como del material de electrodo y de las condiciones de operación (forma de los electrodos, distancia entre electrodos, forma de la celda, temperatura, entre otras).

Actualmente, el material más utilizado en los electrodos de evolución de hidrógeno (cátodo) es el platino porque presenta gran actividad catalítica en la reacción de evolución de hidrógeno (REH).

2.3.3 Tipos de diseños de electrolizadores

Los electrolizadores pueden estar divididos en dos principales diseños: unipolar y bipolar. El diseño unipolar típicamente usa electrolito líquido, y el diseño bipolar usa un electrolito polímero sólido.

2.3.3.1 Diseño unipolar

Los primeros electrolizadores usados fueron los de diseño unipolar. Un ejemplo de un simple diseño unipolar se ilustra en la figura 2.25. Los electrodos, ánodos y cátodos están suspendidos en un tanque llenado con 20-30% de una solución electrolítica. Cada celda está conectada en paralelo, y opera de 1.9 -2.5 V (Rajeshwar, McConell, Licht, 2008). Este diseño es fácil de hacer y preparar, pero no es tan eficiente como los demás diseños modernos.



Figura 2.25. Electrolizador unipolar [23].

2.3.3.2 Diseño Bipolar

El diseño bipolar tiene muchas capas que están fijadas juntas como se muestra en la figura 2.26. Las celdas están conectadas en serie, lo cual resulta en voltajes de pila más altos. Esta pila puede ser pequeña ya que las capas son muy delgadas. Algunas ventajas del diseño bipolar son mayores densidades de corriente, y la producción de gas hidrógeno de mayor presión. Históricamente, una capa de asbesto era usada para separar la celda, pero actualmente se utilizan nuevos materiales polímeros como Ryton® para reemplazarlos (Rajeshwar, McConell, Licht, 2008).

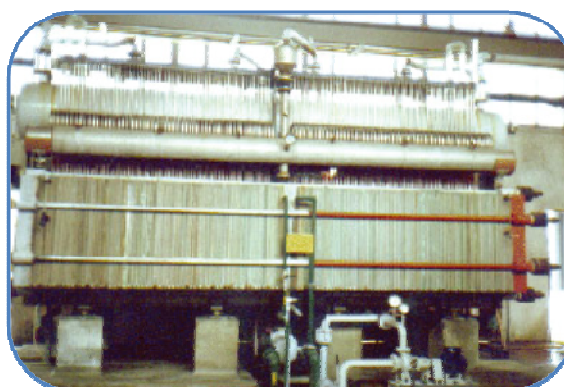


Figura 2.26. Electrolizador bipolar [23].

2.3.4 Leyes de Faraday de la electrólisis

Michael Faraday, físico y químico inglés, en el siglo XIX, estudió experimentalmente la electrólisis, realizó estudios cuantitativos referente a la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una solución llegando a la conclusión de que la cantidad de sustancia que se oxida o se reduce en cada electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la disolución electrolítica. Los resultados de sus investigaciones las enunció entre los años 1833-1834 en dos leyes que se conocen como las *leyes de Faraday* (Gutierrez, 1984).

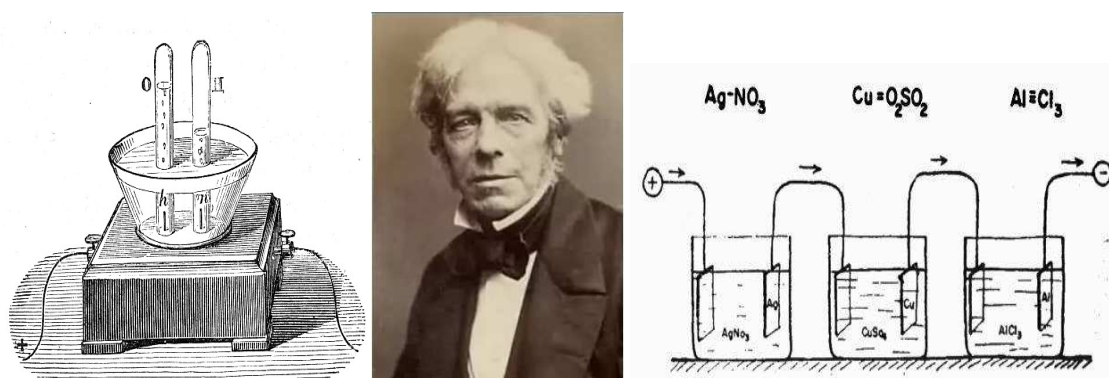


Figura 2.27. Leyes de Faraday de la electrólisis [24].

1ª Ley de Faraday: La masa de una sustancia depositada o evolucionada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución del electrolito durante la electrólisis o electrodeposición,

$$m = \frac{1}{qN_A} \frac{Q(PM)}{n} = \frac{1}{F} \frac{Q(PM)}{n} = \frac{1}{96485} \frac{Q(PM)}{n} = \frac{It}{96485} \frac{(PM)}{n}, \quad (2.5)$$

Donde:

- m es la masa de la sustancia depositada en el electrodo (en gramos),
- Q es la carga eléctrica total que pasó por la solución (en coulombs),
- q es la carga del electrón (1.602×10^{-19} coulombs),
- n es el número de valencia de la sustancia que actúa como ion en la solución (electrones por ion),
- N_A es el Número de Avogadro (6.022×10^{23} iones por mol),
- $F = qN_A = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ es la Constante de Faraday,
- PM es el peso molecular de la sustancia (en gramos por mol),
- I es la corriente eléctrica (en Amperios),
- t es el tiempo transcurrido (en segundos).

2ª Ley de Faraday: Cuando una misma corriente atraviesa varios electrolitos en serie, la masa de iones depositada en cada uno de ellos es directamente proporcional al equivalente químico de los electrolitos disueltos (Dinocer, *et al*, 2011).

El equivalente químico (E_q) de un elemento es el cociente entre el peso molecular (PM) en gramos de ese elemento y su valencia (n),

$$E_q = \frac{PM}{n} . \quad (2.6)$$

Para entender las leyes de Faraday es necesario comprender lo siguiente:

- 1) La cantidad de electrones (electricidad) que circulan por un conductor, y se mide en coulombs.
- 2) La intensidad de la corriente, la cual expresa la cantidad de electrones que circula por un conductor por unidad de tiempo, y se mide en Amperes.
- 3) La cantidad de electricidad que transporta un mol de electrones, que es igual a 96500 C.
- 4) Cuando una fuente hace circular a los electrones por un conductor, se presenta una resistencia al flujo de corriente y se produce una caída de voltaje donde la corriente, la resistencia, y la diferencia de voltaje obedece a la ley de Ohm.

$$V = IR . \quad (2.7)$$

2.3.4.1 Aplicación de la primera ley de Faraday

En la figura 2.28 se muestran los pasos necesarios para calcular la cantidad de sustancias producidas en la electrólisis. Considere el siguiente ejemplo basado en el (Chang, 2007), se calculará el volumen de los gases generados (oxígeno e hidrógeno)

en una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido (H_2SO_4) durante 7.44 horas con una corriente de 1.26 Amperes.



Figura 2.28. Cálculo de las cantidades de las sustancias reducidas u oxidadas en la electrólisis [22].

Primero se calcula el número de coulombs de electricidad que pasan a través de la celda

$$Q = (1.26 \text{ A}) * (7.44 \text{ h}) * \frac{(3600 \text{ s})}{1 \text{ hr}} * \frac{(1 \text{ C})}{1 \text{ A s}} = 3.37 \times 10^4 \text{ C} . \quad (2.8)$$

Después, se convierte el número de coulombs al número de moles de electrones

$$\text{moles } e^- = (3.37 \times 10^4 \text{ C}) * \frac{(1 \text{ mol } e^-)}{96500 \text{ C}} = 0.349 \text{ mol } e^- . \quad (2.9)$$

De acuerdo a la semireacción de oxidación se puede ver que 1 mol de $\text{O}_2 \cong 4$ moles de e^- . Por tanto, el número de moles de O_2 generados es

$$(0.349 \text{ mol } e^-) * \frac{(1 \text{ mol } \text{O}_2)}{4 \text{ mol } e^-} = 0.0873 \text{ mol } \text{O}_2 \quad (2.10)$$

Finalmente, mediante la ecuación de los gases ideales, se calcula el volumen de O_2 en litros

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.0873 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm/K mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1.96 \text{ L} . \quad (2.11)$$

El procedimiento para calcular los litros de hidrógeno es similar. Para simplificar, se combinan los primeros dos pasos para calcular el número de moles de H₂ generado

$$\text{moles } e^- = (3.37 \times 10^4 \text{ C}) * \frac{(1 \text{ mol } e^-)}{96500 \text{ C}} * \frac{(1 \text{ mol H}_2)}{2 \text{ mol } e^-} = 0.175 \text{ mol H}_2. \quad (2.12)$$

El volumen de H₂ es el doble del volumen de O₂, que es lo que se esperaría de acuerdo a la ley de Avogrado (a la misma temperatura e igual presión, el volumen es directamente proporcional al número de moles de los gases).

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.175 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm/K mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 3.92 \text{ L}. \quad (2.13)$$

2.3.4.2 Aplicación de la segunda ley de Faraday

En este ejemplo se hace pasar la misma cantidad de electricidad a través de varias cubas con diferentes soluciones salinas, y se mide la cantidad de plata y de cobre depositados en el cátodo. Si montamos dos celdas en serie (figura 2.29), llenamos las celdas con nitrato de plata (I) y sulfato de cobre (II), respectivamente y hacemos circular por ambos una misma intensidad de corriente durante 60 minutos, con intensidad de 1.2 amperios, después de los 60 minutos, se depositarán 4.83 g en el cátodo de plata y 1.42 g en el cátodo de cobre (Chang, 2007).

$$m_{Ag} = \frac{It}{96485} \frac{PM}{n} = \frac{(1.2 \text{ amperes})(3600 \text{ segundos})(107.86 \text{ gr})}{(96485)(1)} = 4.83 \text{ gr}. \quad (2.13)$$

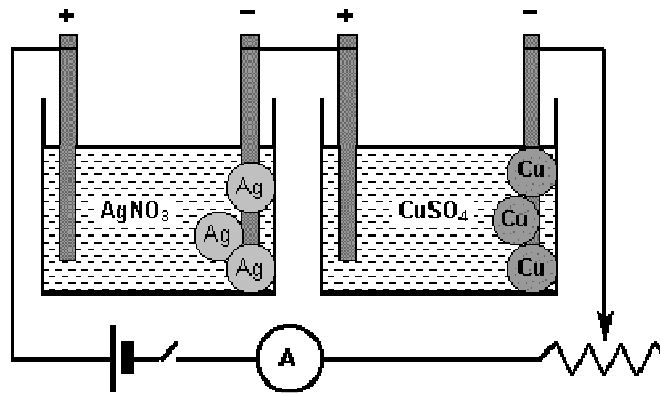


Figura 2.29. Celdas en serie [25].

$$m_{Cu} = \frac{It}{96485} \frac{PM}{n} = \frac{(1.2 \text{ amperes})(3600 \text{ segundos})(63.54 \text{ gr})}{(96485)(2)} = 1.42 \text{ gr} . \quad (2.14)$$

Con la misma intensidad y durante el mismo tiempo, la masa depositada es diferente, pero son proporcionales a los equivalentes gramos de los elementos. Por lo tanto, las masas de plata y de cobre depositadas en los electrodos tienen una relación de 3.4.

$$E_{Ag} = \frac{PM}{n} = \frac{(107.86 \text{ gr})}{(1)} = 107.86 \text{ gr} . \quad (2.15)$$

$$E_{Cu} = \frac{PM}{n} = \frac{(63.54 \text{ gr})}{(2)} = 31.75 \text{ gr} . \quad (2.16)$$

$$\frac{E_{Ag}}{E_{Cu}} = \frac{107.86 \text{ gr}}{31.75 \text{ gr}} = 3.4 . \quad (2.17)$$

Entonces, de acuerdo a estas leyes, la corriente es directamente proporcional al voltaje aplicado a la celda durante el proceso de electrólisis y a la cantidad de hidrógeno producido (Chang, 2007).

2.4 Magnetohidrodinámica

2.4.1 Fuerza de Lorentz

La fuerza electrostática (F_e) sobre una carga puntual (q) en un campo eléctrico (E) está dada por

$$F_e = qE . \quad (2.18)$$

La combinación de la fuerza eléctrica y magnética nos da la fuerza ejercida sobre una partícula por un campo electromagnético,

$$F = qE + qv \times B . \quad (2.19)$$

Donde B es el campo magnético y q es la carga que se mueve con una velocidad (v) y que además se encuentra bajo la acción de un campo eléctrico (E), a la fuerza resultante se le conoce como *fuerza de Lorentz*.

2.4.2 Magnetohidrodinámica

La magnetohidrodinámica (MHD) estudia la dinámica de fluidos conductores de electricidad en presencia de campos eléctricos y magnéticos (Ger,1987). Ejemplos de tales fluidos incluyen plasmas, metales líquidos como el mercurio e iones en solución como el caso del agua salada. El término magnetohidrodinámica deriva de *magneto-*, que significa campo magnético, *hidro-*, que significa líquido, y *dinámica*, que significa

movimiento. El concepto de magnetohidrodinámica significa que los campos magnéticos pueden inducir corrientes en un fluido conductor móvil, que crean fuerzas en el fluido, y que también cambia el campo magnético mismo. El sistema de las ecuaciones que describen la magnetohidrodinámica es una combinación de las ecuaciones de Navier-Stokes de dinámica de fluidos y de las ecuaciones de Maxwell del electromagnetismo (Duarte, *et al*, 2004)

2.4.3 Aplicación del principio de la magnetohidrodinámica y la fuerza de Lorentz en una celda electroquímica

La magnetohidrodinámica y la fuerza de Lorentz se pueden aplicar en una celda electroquímica circular con dos electrodos circulares uno dentro del otro, con radios $R_2 > R_1$ en presencia de un campo magnético uniforme provisto por un imán de neodimio, y colocado a 90° de la dirección del vector de corriente, dando como resultado un movimiento circular del electrolito adquiriendo una velocidad hidrodinámica constante. En la figura 2.30(a) se muestra la regla de la mano derecha en comparación con la celda electroquímica de la figura 2.30(b), indicando la dirección del flujo producido por la magnetohidrodinámica (Bograchev, Davydov, 2008).

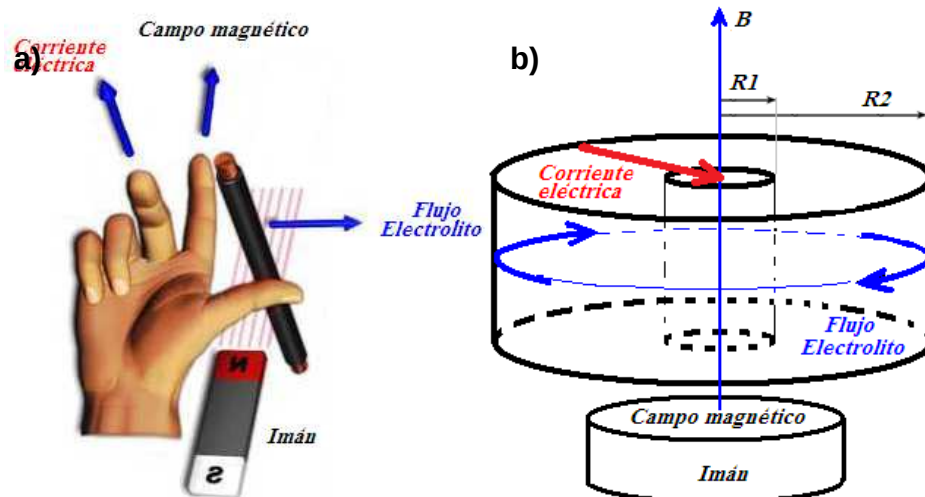


Figura 2.30. Magnetohidrodinámica a) Regla de la mano derecha b) Principio de MHD en una celda electroquímica [26].

La magnetohidrodinámica (MHD) produce el efecto del movimiento del electrolito y la velocidad hidrodinámica que adquiere entre electrodos que se observa en una celda electroquímica debido a la fuerza de Lorentz sobre el electrolito y la repulsión de iones generados por la acción de la fuerza de Lorentz en la electrólisis, en presencia de un campo magnético uniforme. De manera que la velocidad hidrodinámica se verá afectada principalmente por los siguientes parámetros:

- Viscosidad y la densidad del electrolito
- La densidad de corriente que circula entre electrodos.
- Distancia entre electrodos.
- Cantidad de iones en el electrolito (Molaridad).
- Tipo de electrolito.
- Radios de la celda electroquímica.
- Intensidad del campo magnético.

Cuando el circuito está cerrado, pasa una corriente a través del sistema y el sentido del giro se determina aplicando la regla de la mano derecha, por lo que al invertir el vector de inducción magnético B , invertirá el sentido de rotación. De igual manera que si invertimos la polarización de los electrodos cambia el sentido de la densidad de corriente y cambia el sentido del giro del electrolito (Allen, Mosca, 2005).

2.4.4 Propulsión magnetohidrodinámica de buques y submarinos

La propulsión magnetohidrodinámica es un método que se ha utilizado para propulsar buques de navegación marítima con sólo campos eléctricos y magnéticos, sin partes móviles, empleando la magnetohidrodinámica. El principio de funcionamiento consiste en dotar de carga eléctrica al fluido propulsado (electrólisis de agua salada) de iones acelerados mediante un campo magnético, en la dirección opuesta.

Cuando una corriente eléctrica pasa entre electrodos a través de los iones del agua de mar en la presencia de un intenso campo magnético, el cual interactúa con los iones generados de la electrólisis genera una repulsión de iones polarizados según su estado de oxidación y el consecuente desplazamiento del agua salada. Aunque hay algunos prototipos de trabajo existentes (Ghassemi, et al, 2008, Takezawa, et al, 2005) las unidades de MHD son poco conocidas. A continuación se señalan algunas de las aplicaciones más destacadas.

El barco Yamato (figura 2.31) se impulsó con éxito por primera vez en el puerto de Kobe en junio de 1992. El Yamato I es propulsado por dos propulsores MHD sin partes móviles. La adaptación cinematográfica de La caza del octubre rojo popularizó la

propulsión magnetohidrodinámica como "la oruga" para submarinos, un imperceptible "unidad en silencio", destinado a lograr el sigilo en la guerra submarina (Vidal, 2005).

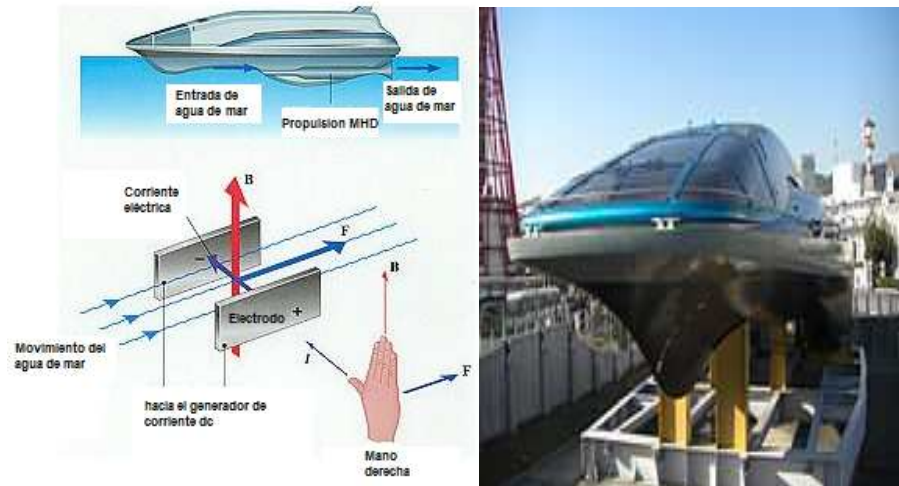


Figura 2.31. Yamato bote de 30m/100ft de largo, con una velocidad de crucero de 8 nudos [27].

MHD es atractivo por no contar con partes móviles, lo que significa que un buen diseño, podría llegar a ser silencioso, fiable y eficiente. El principal problema de la MHD es que con las tecnologías actuales es más caro por la cantidad de corriente que se requiere y es más lento que una hélice accionada por un motor.

Capítulo 3. Fabricación de los ánodos para la evolución de oxígeno

En este capítulo se describe la metodología para la fabricación de los ánodos, el cual se dividió en tres etapas: Preparación del sustrato de titanio, depósito de capa intermedia de IrO_2 (dióxido de iridio) y electrodeposición anódica.

3.1 Preparación del sustrato de titanio (Ti)

Para la fabricación de los electrodos se utilizaron láminas de titanio porque tienen alta resistencia mecánica y son muy resistentes a la corrosión que se genera en el ánodo durante la electrólisis de agua de mar. A continuación se describe el procedimiento para preparar los sustratos de titanio (figura 3.1).



Figura 3.1. Preparación del sustrato de titanio.

Una lámina de titanio, con una pureza del 99.6% y un espesor de 0.25mm, se somete a un desgaste mecánico por arenado para aumentar la rugosidad y el área superficial, después se cortan rectángulos de 2.5 cm x 1 cm (o con la geometría deseada) para formar los electrodos (figura 3.2), luego se desengrasan con una

solución alcalina de ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), hidróxido de sodio (NaOH) al 0.1M y agua desionizada, después se limpian con acetona y se enjuagan con agua desionizada nuevamente (figura 3.5).

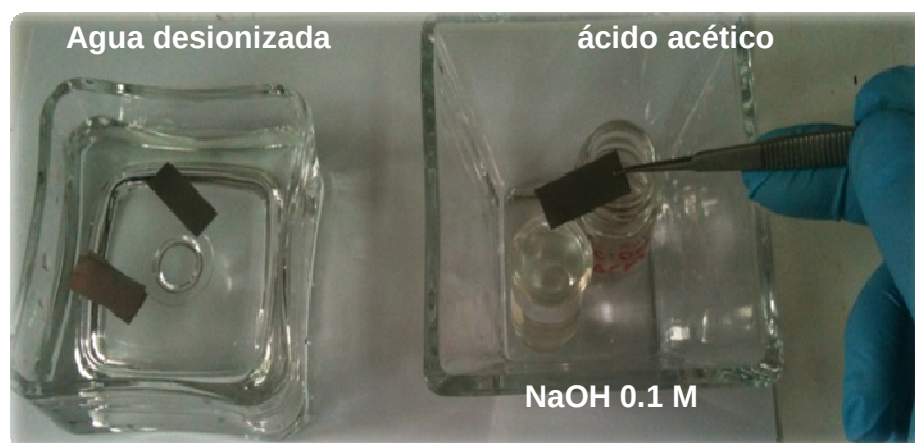


Figura 3.2. Limpieza de los sustratos de titanio.

3.2 Depósito de capa intermedia de IrO_2 (dióxido de iridio)

En este proceso se desea depositar una capa de IrO_2 sobre el electrodo de Ti porque el dióxido de iridio es un óxido conductor de iones en solución muy estable, además produce una continuidad eléctrica y cristalina entre el sustrato de Ti y el IrO_2 evitando la formación del rutilo (TiO_2) que pasiva y aísla la superficie del Ti. Además, es un compuesto cristalino con una estructura similar al cristal de TiO_2 .

En este procedimiento, los electrodos se sumergen en 25 ml de solución de H_2IrCl_6 (ácido cloroirídico) al 0.1M, después son secados en un horno a 100°C por 10 min. y calcinados por 10 min a 450°C , repitiendo lo anterior 5 veces y terminando con una calcinación a 450°C por 1 hr (figura 3.3).



Figura 3.3. Depósito de capa de IrO_2/Ti .

Después, los electrodos se lavan con agua destilada y se dejan secar. Finalmente, los electrodos se pasan por un proceso de anodizado a 1000 A/m^2 por 10 minutos en una solución de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) al 0.5 M con el fin de eliminar contaminantes (figura 3.4).



Figura 3.4. Proceso de anodizado de los electrodos a 0.5 M H_2SO_4 .

3.3 Electrodeposición anódica

En el trabajo de Jiang, Meng (2012) se demostró que adicionando al manganeso pequeñas concentraciones de triples óxidos como hierro (Fe), vanadio (V), cobalto (Co) en la solución de la electrodeposición se reduce la formación de grietas en la superficie

del electrodo aumentando la estructura, elasticidad y vida del electrodo durante la electrólisis de agua de mar. Entonces para realizar el proceso de electrodeposición se prepararon 5 soluciones a base de manganeso para formar diferentes películas sobre los electrodos de Ti/IrO₂ (figura 3.5).

- 1) **MnO₂**: 0.2M MnSO₄·H₂O
- 2) **MnFeV**: 0.2M MnSO₄·H₂O + 0.01M FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O
+ 0.01M NaVO₃·2H₂O
- 3) **MnCoV**: 0.2M MnSO₄·H₂O + 0.01M CoSO₄·7H₂O + 0.01M NaVO₃·2H₂O
- 4) **MnFeCoV**: 0.2M MnSO₄·H₂O + 0.01M FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O +
0.01M CoSO₄·7H₂O + 0.01M NaVO₃·2H₂O
- 5) **MnMoSn**: 0.2M MnSO₄·5H₂O - 0.003M Na₂MoO₄·2H₂O - 0.006M SnCl₄·5H₂O

Debido a que el manganeso es el componente principal, el efecto de la concentración de MnO₂ en el electrolito de la electrodeposición es crucial, porque un aumento en la concentración de manganeso aumenta la eficiencia de la corriente, así como el espesor del depósito y aumenta la cantidad de fracturas en la superficie del depósito acortando la vida útil del electrodo. Una concentración baja de manganeso en el electrolito de la electrodeposición, disminuye el contenido de manganeso y el espesor del depósito y la eficiencia de la evolución de oxígeno no alcanza el 100% (Jiang, Meng, 2012).

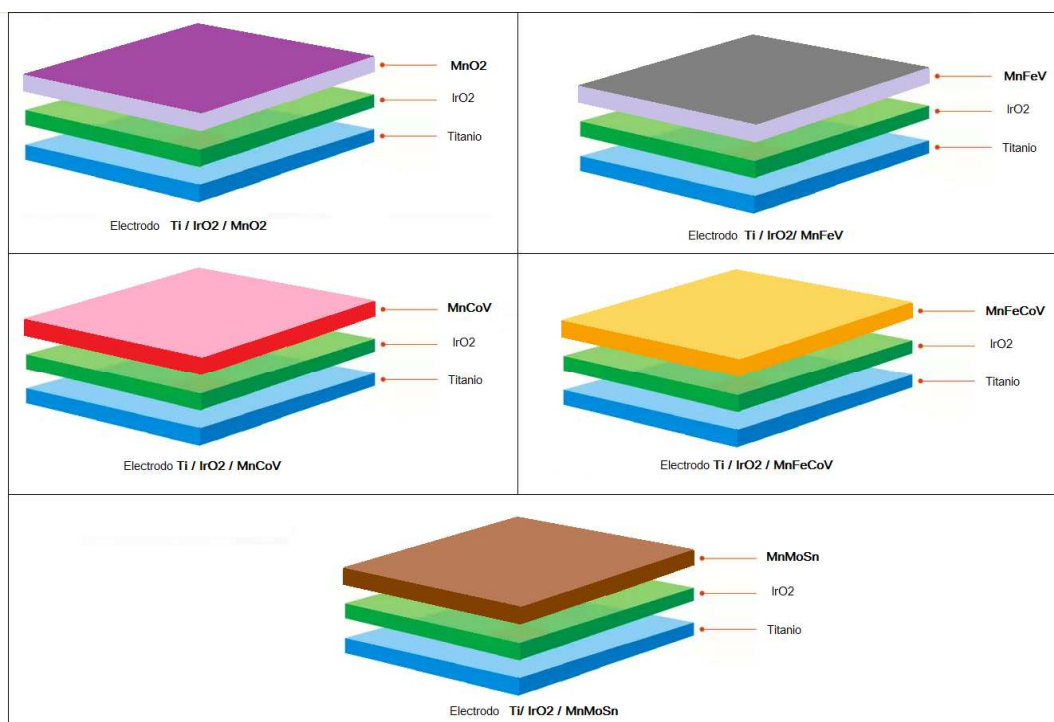


Figura 3.5. Diferentes electrodos realizados durante el proceso de electrodeposición.

A continuación se describen los cálculos y el procedimiento para preparar 1 litro de cada solución.

a) Preparación de 1 litro de MnFeCoV

0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0.01M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 0.01M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0.01 M $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Calcular el peso molecular de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$PM_{\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = (1)(54.938 \text{ gr}) + (1)(32.065 \text{ gr}) + (4)(15.99 \text{ gr}) + (2)(1 \text{ gr}) + (1)(16 \text{ gr})$$

$$PM_{\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 169.02 \text{ g/mol}$$

Calcular la cantidad de gramos para preparar un litro de solución para 0.2M
 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$m = (PM)(V)(M) = (169.02 \text{ gr/mol})(1 \text{ litro})(0.2 \text{ mol/litro}) = 33.8 \text{ gramos}$$

Calcular el peso molecular de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$$PM_{\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = (1)(55.845 \text{ gr}) + (1)(14 \text{ gr}) + (4)(1) + (2)(32 \text{ gr}) + (8)(15.99 \text{ gr}) + (24)(1 \text{ gr}) + (12)(16 \text{ gr}) = 482.19 \text{ g/mol}$$

Calcular la cantidad de gramos para preparar un litro de solución para 0.01M
 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$

$$m = (PM)(V)(M) = (482.19 \text{ g/mol})(1 \text{ litro})(0.01 \text{ mol/litro}) = 4.8219 \text{ gramos}$$

Calcular el peso molecular de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$$PM_{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = (1)(58.933) + (1)(32.065 \text{ gr}) + (4)(15.99 \text{ gr}) + (14)(1 \text{ gr}) + (7)(15.99 \text{ gr})$$

$$PM_{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 281.10 \text{ g/mol}$$

Calcular la cantidad de gramos para preparar un litro de solución para 0.01 M
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$$m = (PM)(V)(M) = (281.10 \text{ g/mol})(1 \text{ litro})(0.01 \text{ mol/litro}) = 2.81 \text{ gramos}$$

Calcular el peso molecular de $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$PM_{\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = (1)(22.99 \text{ gr}) + (1)(50.941 \text{ gr}) + (3)(15.99 \text{ gr}) + (4)(1 \text{ gr}) + (2)(16 \text{ gr})$$

$$PM_{\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 157.931 \text{ g/mol}$$

Calcular la cantidad de gramos para preparar un litro de solución para 0.01M $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$m = (PM)(V)(M) = (157.931 \text{ g/mol})(1 \text{ litro})(0.01 \text{ mol/litro}) = 1.579 \text{ gramos}$$

b) Preparación de 1 litro de MnMoSn

0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0.003M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0.006M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Calcular el peso molecular de $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$PM_{\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = (1)(54.938 \text{ gr}) + (1)(32.065 \text{ gr}) + (4)(15.99 \text{ gr}) + (10)(1 \text{ gr}) + (5)(15.99 \text{ gr})$$

$$PM_{\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 241.10 \text{ g/mol}$$

Calcular la cantidad de gramos para preparar un litro de solución para 0.2 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$m = (PM)(V)(M) = (241.10 \text{ g/mol})(1 \text{ litro})(0.2 \text{ mol/litro}) = 48.22 \text{ gramos}$$

Calcular el peso molecular de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$PM_{\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = (2)(22.99 \text{ gr}) + (1)(95.94 \text{ gr}) + (4)(15.99 \text{ gr}) + (4)(1 \text{ gr}) + (2)(15.99 \text{ gr})$$

$$PM_{\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 241.94 \text{ g/mol}$$

Calcular la cantidad de gramos para preparar un litro de solución para 0.003M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$m = (PM)(V)(M) = (241.94 \text{ g/mol})(1 \text{ litro})(0.003 \text{ mol/litro}) = 0.725 \text{ gramos}$$

Calcular el peso molecular de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$PM_{\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = (1)(118.71 \text{ gr}) + (4)(35.453 \text{ gr}) + (10)(1 \text{ gr}) + (5)(15.99 \text{ gr}) = 350.472 \text{ g/mol}$$

Calcular la cantidad de gramos para preparar un litro de solución para 0.006M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$m = (PM)(V)(M) = (350.472 \text{ g/mol})(1 \text{ litro})(0.006 \text{ mol/litro}) = 2.102 \text{ gramos}$$

Para preparar las soluciones de MnCoV, MnFeV y MoO₂ se sigue el mismo procedimiento, y no se realizan los cálculos porque se repiten. En la tabla 3.1 se resumen los cálculos obtenidos de todas las soluciones. Por ejemplo, si se quiere preparar un litro de solución de MnFeV se necesitan 1.579 gr de $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4.8219 gr de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y 33.8 gr de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, como se observa en la tabla 3.1.

Película	Reactivos	Peso calculado (gr)
MnO₂	0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.8
MnFeV	0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.8
	0.01M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4.8219
	0.01 M $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.579
MnCoV	0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.8
	0.01M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.81
	0.01 M $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.579
MnFeCoV	0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33.8
	0.01M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4.8219
	0.01M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.81
	0.01 M $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.579
MnMoSn	0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48.22
	0.003M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.725
	0.006M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2.102

Tabla 3.1. Cálculos para preparar un litro de cada solución.

Una vez pesados los reactivos, todas las soluciones siguen el mismo procedimiento: se disuelven en 1 litro de agua desionizada (18 MΩ) con un agitador magnético y un termoplato (figura 3.6).

El siguiente paso es agregar a la solución ácido sulfúrico (H_2SO_4), gota a gota para ajustar el pH a 0.5 (figura 3.7). Durante este paso, se observará un cambio en el color de la solución conforme cambia el pH.



Figura 3.6. Preparación de las soluciones.

El pH de la solución utilizada en la electrodeposición anódica dependerá de la composición del óxido, además es un factor muy importante porque afecta el rendimiento y estabilidad del electrodo. Por otro lado, el aumento del pH aumenta el contenido de los triples óxidos como el hierro y disminuye el contenido de manganeso, y viceversa, un pH bajo aumenta el contenido de manganeso y disminuye el de los triples óxidos.

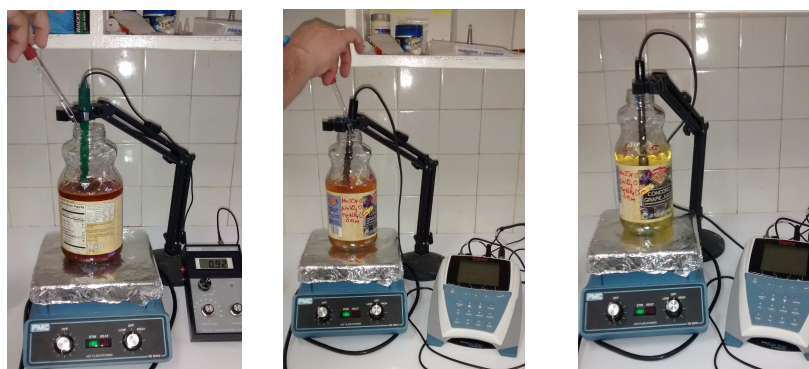


Figura 3.7. Ajuste de pH con H_2SO_4 .

Una vez preparadas las soluciones y los electrodos con la capa de Ti/IrO_2 se prosigue con la electrodeposición anódica, este proceso se realiza en celdas separadas por un vidrio poroso a 600 A/m^2 por 1hr y 90°C , auxiliados de un baño maría para estabilizar la temperatura de la solución a depositar (figura 3.8).

De acuerdo a la literatura (Jiang, Meng, 2012) el grosor de una película está en función de la densidad de corriente de electrodeposición anódica, y con una electrodeposición de 600 A/m^2 durante una hora se obtienen películas con un grosor adecuado, logrando una eficiencia de evolución oxígeno del 100% en la electrólisis de NaCl (cloruro de sodio). En densidades de corriente inferiores a 600 A/m^2 , una electrodeposición de 3,600 s es insuficiente para la cobertura completa del sustrato, además de crear películas muy gruesas que provoquen que se hagan grietas en la superficie del electrodo y se despreque la película a pedazos sin haber reaccionado, por otro lado, un exceso de esta corriente produce una rápida evolución de oxígeno en el ánodo debido a la aparición del iridio, inhibiendo la electrodeposición del material dando como resultado un deposito delgado, además de reducir la vida del electrodo.

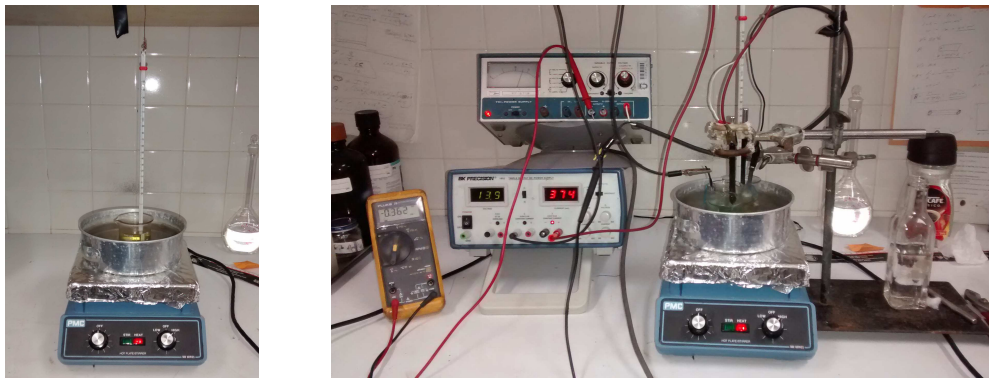


Figura 3.8. Proceso de electrodeposición.

Para encontrar la corriente que se debe aplicar utilizando una densidad de corriente de 600 A/m^2 en la electrodeposición utilizando un electrodo con diferente geometría y área se hace el cálculo mostrado en la tabla 3.2. Por ejemplo, si se hiciera una película rectangular de $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnO}_2$, se aplicaría una corriente de 0.376 amperios, y después de 60 minutos se depositarían 0.6098 g de MnO_2 sobre el electrodo de Ti/IrO_2 .

Densidad de corriente	$600 \text{ A/m}^2 \rightarrow 600 \text{ A}/10\,000 \text{ cm}^2 = 0.06 \text{ A/cm}^2$	
Tiempo	$1 \text{ hora} = 3600 \text{ segundos}$	
Peso Molecular MnO_2	$PM = (1)(54.938 \text{ gr}) + (2)(15.99) = 86.918 \text{ gr}$	
Geometria	Círculo	Rectángulo
Longitud	Diámetro= 2 cm ; radio $r=1 \text{ cm}$;	$L= 2.5 \text{ cm}$ $a=1 \text{ cm}$
área de dos lados	$2(\pi)(r^2)$ $2(3.1416)(1 \text{ cm})^2 = 6.283 \text{ cm}^2$	$2(L)(a)$ $2(2.5 \text{ cm})(1 \text{ cm}) = 5 \text{ cm}^2$
Corriente	$i = \frac{(0.06 \text{ A/cm}^2)(6.283 \text{ cm}^2)}{1 \text{ cm}^2} = 0.376 \text{ A}$	$i = \frac{(0.06 \text{ A/cm}^2)(5 \text{ cm}^2)}{1 \text{ cm}^2} = 0.3 \text{ A}$
Masa depositada $m = \frac{It}{(96485)} \frac{M}{n}$	$m = \frac{(3600 \text{ seg})(0.376 \text{ A})(86.938 \text{ gr})}{(96485)(2)}$ $m = 0.6098 \text{ gr}$	$m = \frac{(3600 \text{ seg})(0.3 \text{ A})(86.938 \text{ gr})}{(96485)(2)}$ $m = 0.4865 \text{ gr}$

Tabla 3.2. Cálculos para realizar electrodeposición con electrodos de diferente geometría.

Después de la electrodeposición, se barnizan las orillas del electrodo, este paso se hace para que durante la electrólisis el área activa del electrodo sea el centro. En la figura 3.9 se muestran 2 electrodos con diferente geometría después del proceso de electrodeposición.



Figura 3.9. Electrodos después del proceso de electrodeposición.

Una vez terminada la electrodeposición, el electrodo se pone en un vaso precipitado con la misma solución, dejándola enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente para prevenir el choque térmico y el incremento de más grietas en la superficie de la película, después se enjuaga con agua desionizada, y se almacena en un deshidratador hasta su uso en la electrólisis.

Al realizar la electrodeposición se observó que el electrodo de MnMoSn presentaba fracturas de tal manera que no se logró el depósito, entonces se excluyó esta película del proceso.

Capítulo 4. Técnicas de caracterización

En este capítulo se explica el funcionamiento de las técnicas de caracterización utilizadas en los electrodos fabricados.

4.1 Caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales y composición química de los electrodos

Los electrodos fabricados se evaluaron mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX) para identificar la fase cristalina y microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM por sus siglas en inglés) para analizar la composición química y morfología (tamaño y forma) de las muestras analizadas. A continuación se explican estas técnicas.

4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite visualizar la morfología de muestras sólidas sobre el límite físico de la óptica, permitiendo una resolución de unos miles de Å, dependiendo de la naturaleza de la muestra.

Como se muestra en la figura 4.1 un SEM está compuesto de:

- a) Sistema de bombeo que produce un vacío típicamente de 10^{-6} Torr.

- b) Un cañón de electrones con un filamento (de tungsteno o hexaboruro de lantano) que actúa como emisor de electrones
- c) Un sistema de lentes electromagnéticas condensadoras y lentes objetivas que controlan el diámetro y enfoque del haz de electrones
- d) Bobinas deflectoras que controlan el barrido del haz de electrones enfocado sobre la muestra
- e) Sistemas de detección que permiten captar alguna de las señales producidas y transformarla en una señal eléctrica

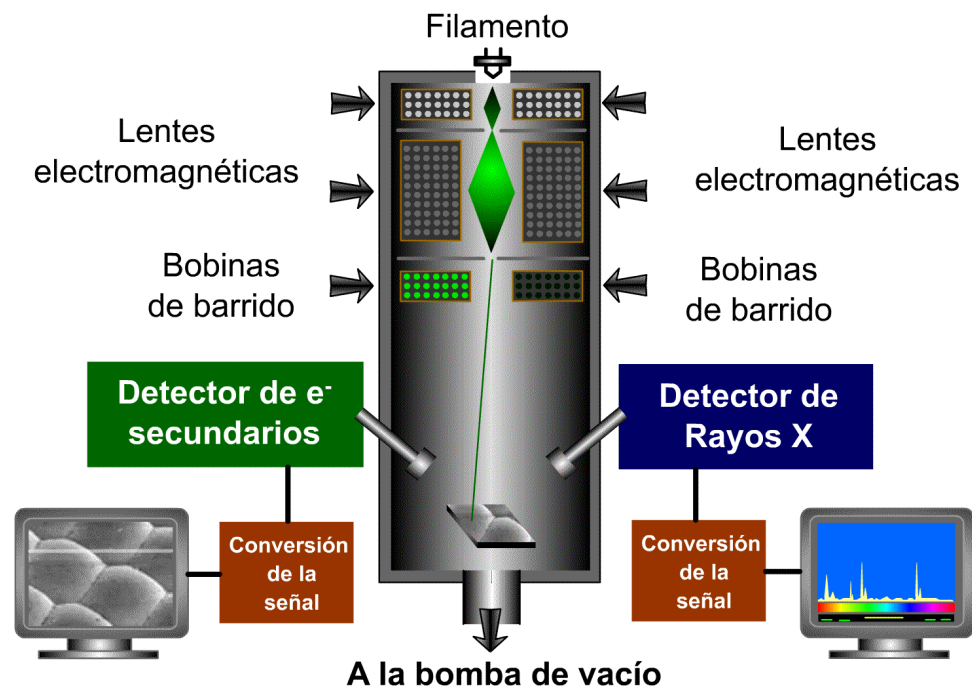


Figura 4.1. Microscopio electrónico de barrido [28].

La técnica consiste en enviar un haz de electrones (generado por el cañón de electrones) entre 5 y 30 keV a la superficie de la muestra, produciendo una dispersión de los electrones por colisiones elásticas e inelásticas. El haz se desplaza sobre la

muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y, de tal forma que la intensidad de la imagen varía, en cada punto con la intensidad del haz de electrones generados en la superficie. La interacción de los electrones incidentes en la muestra genera la aparición de diferentes señales como electrones secundarios, electrones retrodispersos, rayos X, entre otras (figura 4.2). Todas estas señales son generadas simultáneamente y mediante un detector apropiado, se pueden registrar y medirlas, proporcionando diferente información de la muestra (Laguna, 2010).

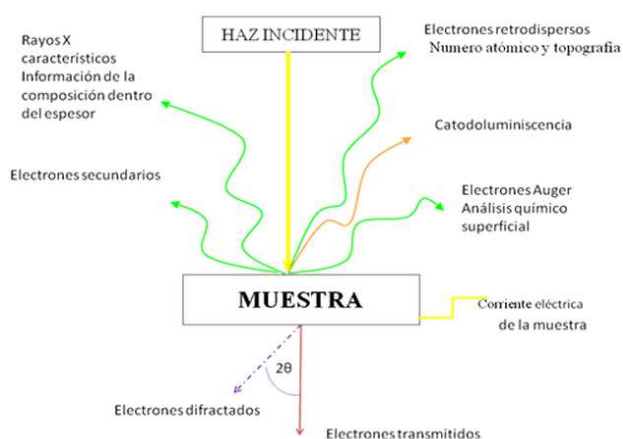


Figura 4.2. Señales producidas al incidir el haz de electrones sobre la muestra [29].

4.1.1.1 Electrones Secundarios

Los electrones secundarios son electrones arrancados de los átomos de la muestra producto del bombardeo de electrones del haz primario y proporcionan información acerca de la topografía superficial y es la señal con la que se obtiene una imagen de la muestra (figura 4.3b). Debido a la baja energía de los electrones secundarios (menos de 50 eV), en su viaje hacia el exterior de la muestra van

perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por tanto, la señal de los electrones secundarios procede de la misma superficie y de una pequeñísima zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros (del orden de 5 a 10 nm). Por otra parte, al ser electrones de baja energía, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector (Rojas, 2012). Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

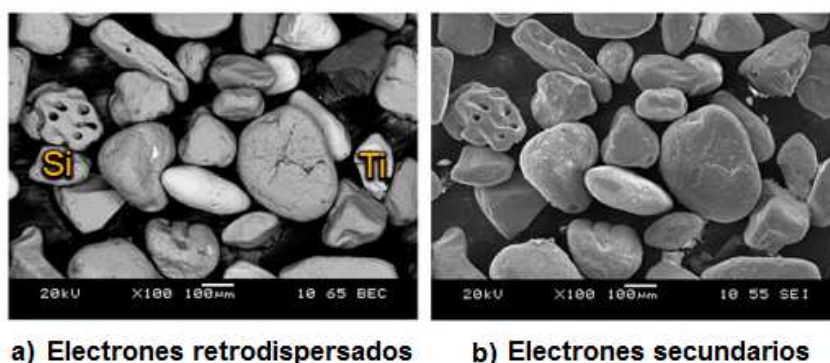


Figura 4.3. Imagen de arena tomada con un microscopio electrónico de barrido [30].

4.1.1.2 Electrones retrodispersados

Otra señal que se detectan son los electrones que rebotan elásticamente sobre la superficie (electrones retrodispersados). Su energía es superior a 50 eV y la profundidad del sitio de la que proceden (del orden de centenas de nanómetros) es mayor que la de los electrones secundarios. La intensidad de la señal de electrones

retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico de los elementos del material (a mayor número atómico, mayor intensidad de la señal). Este hecho permite, a partir de diferencias de intensidad, distinguir fases de un material de diferente composición química, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Las zonas con menor número atómico (Z) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico, como se puede observar en la figura 4.3(a). Esta es la principal aplicación de la señal de electrones retrodispersados (Laguna, 2012).

4.1.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) por rayos X

La espectroscopia de dispersión de energía se realiza en un microscopio electrónico de barrido y utiliza los rayos X provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos químicos presentes en ella.

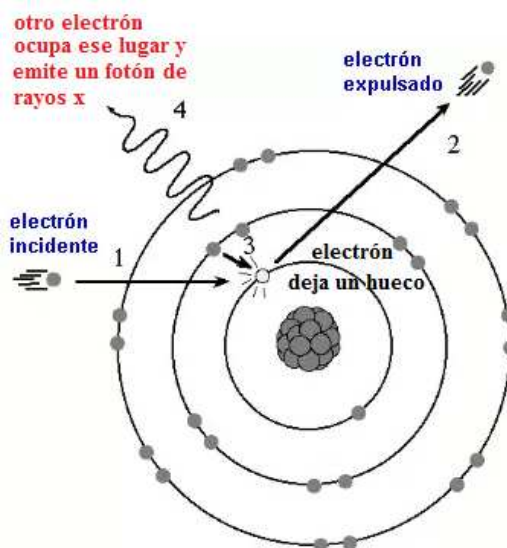


Figura 4.4. Producción de rayos X [31].

Cuando inciden electrones de energía apropiada sobre una muestra y un electrón es arrancado de una capa electrónica interna de la muestra, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ion en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación, el ion excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, es que un electrón de otra capa superior “caiga” a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía que es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos implicados en el proceso. Esta energía se pone de manifiesto en forma de **rayos X** (figura 4.4). La energía de la radiación es la emisión característica del elemento químico del que proviene (Aguilar, 2012).

Tanto la energía del haz de electrones y el número atómico de la muestra influyen en la resolución espacial de los rayos X. A mayor energía de haz y menor número atómico de la muestra, mayor volumen de interacción y por tanto, menor resolución. El volumen de interacción depende de los valores del número atómico y de la energía del haz (Aguilar, 2012).

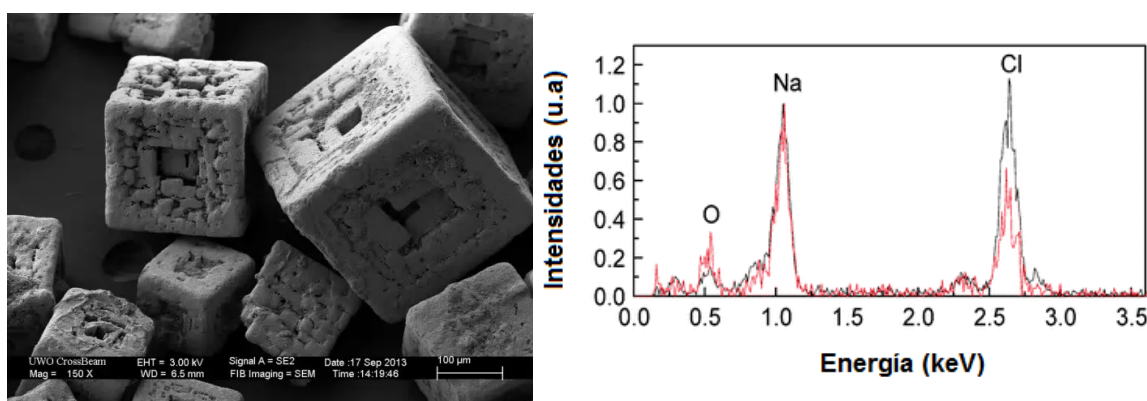


Figura 4.5. SEM-EDS de una muestra de sal [32].

El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido, el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos x incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector hecho generalmente de silicio (figura 4.5). La energía inicial de cada fotón de rayos x se podrá determinar midiendo la cantidad de corriente producida. Con esta información, se podrá construir un histograma que cuenta el número de fotones de rayos X existentes en cada valor particular de energía (Aguilar, 2012).

El equipo utilizado para realizar este análisis fue un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5300 que tiene acoplado un detector EDS y se encuentra en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (figura 4.6).



Figura 4.6. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5300 [33].

4.1.3 Difracción de rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda menores a los 10 nm o energías del orden de 0.1 keV. La producción de rayos X se

puede lograr haciendo que los electrones de las capas internas de un átomo o molécula experimenten transiciones y como consecuencia emitan fotones con ciertas energías, como se explicó anteriormente. Debido a la naturaleza ondulatoria de los rayos X, estos experimentan el fenómeno de difracción. La difracción consiste en la dispersión y curvado de un frente de onda cuando éste encuentra un obstáculo. Entonces las ondas interfieren entre sí superponiéndose para dar por resultado un patrón de difracción. Para poder observar la difracción de ondas, es necesario que el tamaño del objeto con que interacciona la onda sea del mismo orden que su longitud de onda (figura 4.7).

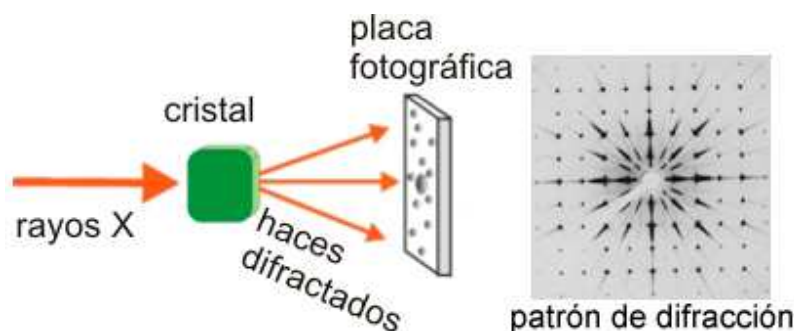


Figura 4.7. Difracción de rayos X [34].

En el espectro electromagnético, los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas de los cristales. Los cristales son una disposición periódica de átomos en tres dimensiones. Para explorar la estructura de un cristal se puede utilizar difracción de rayos X, de neutrones y de electrones. La difracción producida por una estructura cristalina verifica la ley de Bragg la cual proporciona una representación muy simple de la difracción de rayos X considerando al fenómeno como una reflexión pura en los planos paralelos de un cristal perfecto. El ángulo bajo el cual se difracta un haz depende principalmente de la estructura del cristal y de la longitud de

onda de la radiación que se elija utilizar. La condición para la interferencia constructiva satisface la ecuación 4.1, conocida como la ley de Bragg (Bermúdez.1967).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda, d es la distancia entre dos planos sucesivos en el cristal, θ es el ángulo de incidencia del haz y n es el orden de difracción. En la figura 4.8 se muestra una manera de deducir la ley de Bragg.

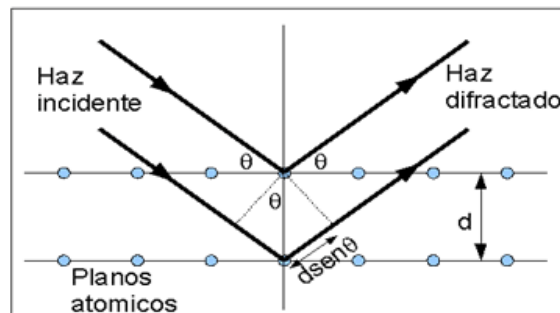


Figura 4.8. Ley de Bragg [35].

Una forma de satisfacer la ley de Bragg es variando θ o λ durante la caracterización. La forma en que estas cantidades son variadas define tres métodos diferentes para la difracción de rayos X:

- a) **Método de Laue:** En este caso un haz de rayos X se hace incidir sobre un cristal fijo. El ángulo de Bragg es por tanto fijo para cada conjunto de planos en el cristal. El haz se difracta para esta longitud de onda fija y que satisface la ley de Bragg con los valores de d y θ involucrados. Cada haz difractado tiene por tanto una longitud de onda diferente (Burrel, 2011)

b) Método de cristal rotante: En este método un cristal es montado con uno de sus ejes normal al haz de rayos X monocromático. Una película cilíndrica es colocada a su alrededor y el cristal se rota alrededor de la dirección fija. El resultado de la rotación genera un conjunto particular de planos de la red que tendrán por un instante dado un ángulo que cumple con la ley de Bragg respecto al haz incidente dándose así la difracción.

c) Método de polvos: Aquí el material se analiza en forma de un polvo muy fino. Un haz de rayos X interacciona con el polvo donde cada partícula es un pequeño cristal orientado de manera aleatoria con respecto al haz incidente. Por lo tanto, solo aquellos cristales que estén orientados correctamente respecto al haz de rayos X se difractarán dando como resultado un grupo particular de planos de difracción

Para conocer la estructura cristalina de un material se utiliza un aparato conocido como difractómetro. El difractómetro consiste en una fuente de rayos X y un detector, como se muestra en la figura 4.9(a). El detector recibe un conjunto de máximos de difracción provenientes de una muestra irradiada con aquellos rayos X producidos en la fuente. Cada máximo de difracción está caracterizado por dos parámetros, su distancia interplanar d (en Å o nm) y su intensidad I (en cuentas por segundo). Bajo estos parámetros, el patrón de difracción es único para cada material por lo que se le considera como una “huella digital” de cada fase cristalina (Quiñones, 2011).

Para analizar la estructura de un material en forma de película se realiza en la condición de ángulo rasante, la cual consiste en hacer incidir el haz a ángulos muy pequeños respecto al plano de la superficie esto para impedir que el haz interactúe con el material del sustrato y se evite obtener información ajena al material analizado.

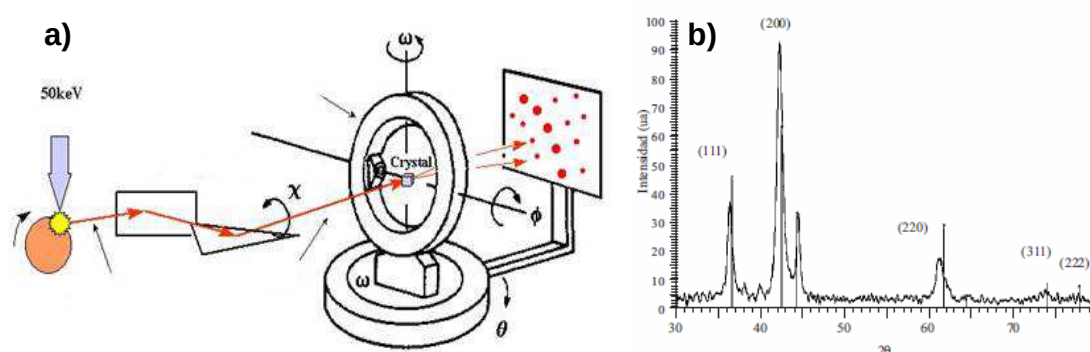


Figura 4.9. a) Difractómetro de rayos X b) Difractograma de rayos X [36].

La información obtenida a partir de la difracción de un sólido es a través de un gráfico conocido como difractograma, como se muestra en la figura 4.9(b). En este, la intensidad dispersada en función del ángulo 2θ es casi siempre cero para todos los ángulos excepto en aquellos donde se cumpla la ley de Bragg dando como resultado picos con una ubicación definida. La intensidad de estos picos estará en función del tipo y la cristalinidad del material analizado.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) de los electrodos se realizó utilizando el difractómetro de rayos X Philips X'pert MPD con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (figura 4.10) que se encuentra en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM.



Figura 4.10. Difractómetro de rayos X Philips X'pert [37].

4.2 Mediciones químicas

Para medir el yodo liberado a consecuencia del cloro producido durante la electrólisis se utilizó la espectroscopia UV-Visible. A continuación se explica el funcionamiento de la técnica.

4.2.1 Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)

La radiación electromagnética (figura 4.11) se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas; rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas; ondas de radio). La luz UV-visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, visible (780-380nm); UV (380-200nm).

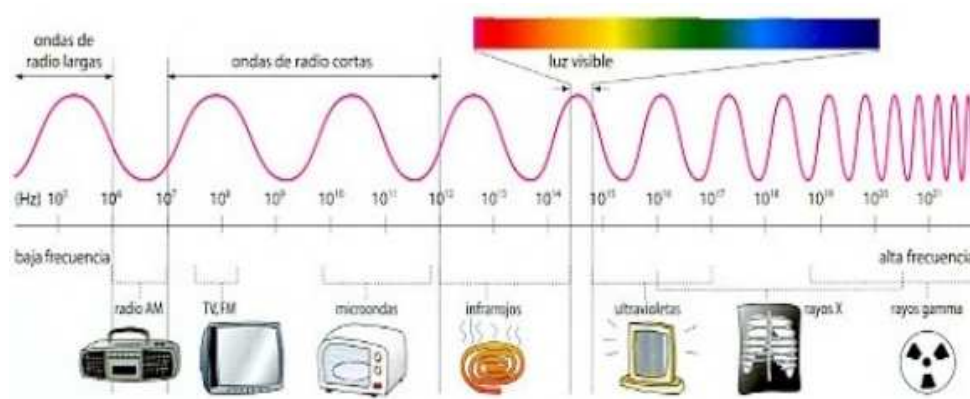


Figura 4.11. Espectro electromagnético [38].

La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, X , pasando esta al estado excitado, X^* , el resto de radiación es transmitida. Así, analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra (Aznar, Baselga, Cabanelas, 2006).

Además la cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo. La proporcionalidad entre intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la *ley de Lambert-Beer* (Aznar, Baselga, Cabanelas, 2006).

4.2.1.1 Ley de Lambert-Beer

Estas leyes permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación. Si se tiene un haz de luz monocromática, " I_0 ", que pasa a través de un material de espesor, " l ", la disminución de la intensidad de luz transmitida, " I_t ", será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, " c " (ecuación 4.2)

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (4.2)$$

El factor de proporcionalidad, " ϵ ", se denomina absortividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis. Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación se obtiene la ecuación 4.3

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (4.3)$$

donde " $\log I_0/I$ " se denomina absorbancia (A) y la transmitancia (T) es I/I_0 . Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro

de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía (Aznar, Baselga, Cabanelas, 2006).

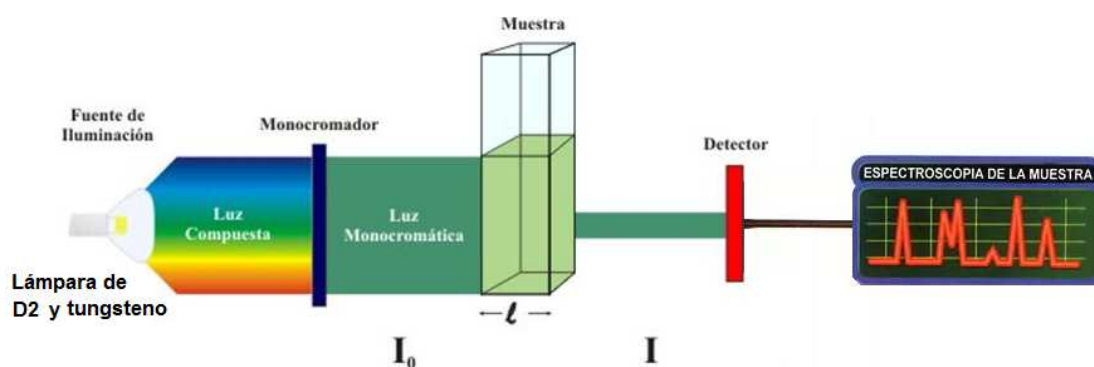


Figura 4.12. Espectroscopía UV-Vis [39].

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

4.2.1.2 Estructura de un espectrofotómetro

El instrumento que permite detectar la interacción entre la radiación electromagnética y la materia recibe el nombre de espectrofotómetro y su estructura básica puede observarse en la figura 4.12.

El espectrofotómetro consta de una fuente de luz (lámpara de deuterio y tungsteno) que produce luz blanca. La primera rendija selecciona un rayo que contiene todas las frecuencias emitidas. Este rayo pasa a través de un prisma de vidrio que descompone la luz blanca en sus diferentes frecuencias (del rojo al violeta). Una segunda rendija selecciona una de las frecuencias (luz monocromática) que incidirá sobre la celda que

contiene la muestra. Al conjunto de prisma y segunda rendija se le denomina monocromador (figura 4.13). El rayo monocromático que atraviesa la muestra incide sobre el detector, que transfiere los datos a un sistema informático donde se genera el espectro. Si la frecuencia seleccionada en la segunda rendija no es absorbida por la muestra se produce un punto de la línea base del espectro. Cuando la frecuencia de la radiación es adecuada para producir una transición (vibracional, electrónica, etc) se observa un pico de absorción en el espectro.

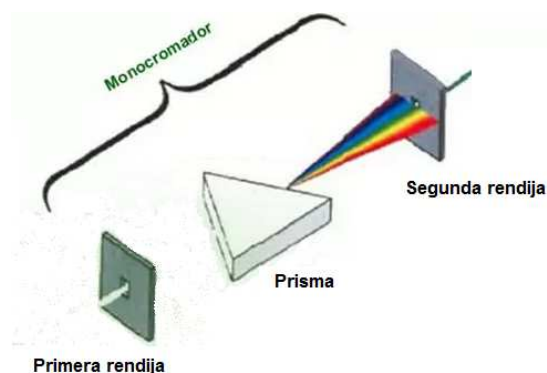


Figura 4.13. Monocromador del espectrofotómetro [40].

Para realizar un espectro de una muestra determinada se conecta la fuente de luz policromática, a través del sistema óptico se irradia la muestra con luz en un intervalo de λ y se detecta cuanta de esa luz incidente I_0 , es transmitida I , por la muestra a cada λ .

4.2.1.3 Recta de calibrado

Seleccionando la longitud de onda máxima a la que absorbe la sustancia y utilizando unas muestras patrón, de concentración conocida se pueden obtener los datos de absorbancia frente a concentración (A vs $[]$) que debidamente representados dan lugar

a una recta (ecuación 4.3) de calibrado. A través de una recta de calibrado este método nos sirve como análisis cuantitativo de una sustancia determinada. Para una muestra de concentración desconocida tan solo hay que medir su absorbancia a la longitud de onda del máximo y extrapolar en la curva de calibrado el valor de la concentración (figura 4.14), (Aznar, Baselga, Cabanelas, 2006).

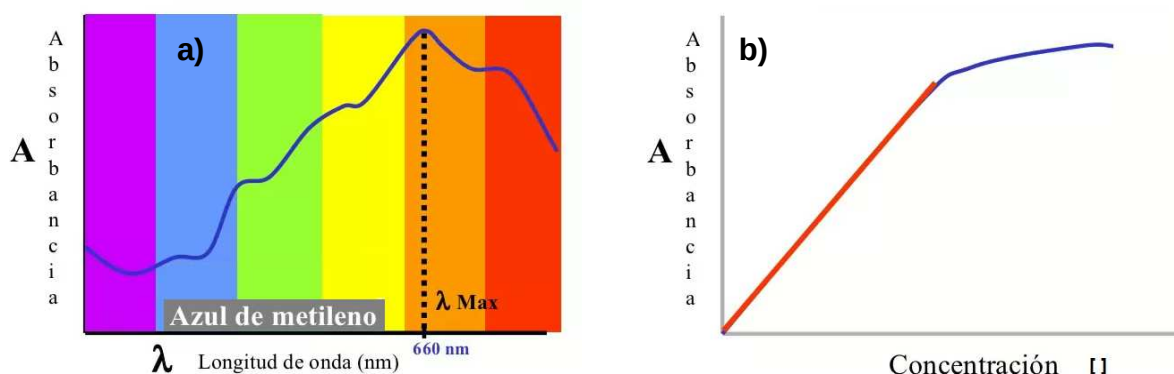


Figura 4.14. a) Espectro de absorción b) Recta de calibrado [41].

El equipo utilizado para realizar este análisis fue un espectrofotómetro UNICO 2800 UV/VIS y se encuentra en la facultad de ciencias de la UABC (figura 4.15).



Figura 4.15. Espectrofotómetro UV-VIS [42].

4.3 Evaluación del desempeño de los electrodos fabricados, utilizando técnicas electroquímicas.

Para medir la actividad catalítica de los electrodos se utilizaron técnicas electroquímicas como voltametrías cíclicas y lineales para obtener curvas de polarización y medir parámetros como densidad de corriente, sobrepotencial, entre otros. A continuación se explica con detalle estas técnicas.

4.3.1 Voltametría

La voltametría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-voltaje de un electrodo polarizable (electrodo al que se le ha aplicado un voltaje superior para que haya oxidación o reducción) en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas se aplica una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Esta señal de excitación causa una respuesta de corriente característica, que es la cantidad medible en este método. En la figura 4.16 se muestran 2 tipos de señales de excitación comunes (barrido lineal y triangular) en la voltametría lineal y voltametría cíclica (Bard, Faulkner, 2001).

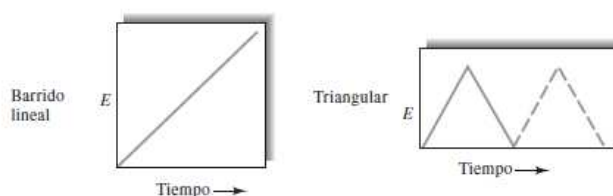


Figura 4.16. Señales de excitación usadas en las voltametrías [43].

4.3.1.1 Voltametría Cíclica

En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular. El potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces se requiera. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva (Skoog, Holler, Crouch, 2008).

En la figura 4.17 se observa que el potencial varía linealmente desde +0.8 V a -0.15 V. Cuando se alcanza el valor extremo de -0.15 V, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original de +0.8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 mV/s. A menudo, este ciclo de excitación se repite varias veces.

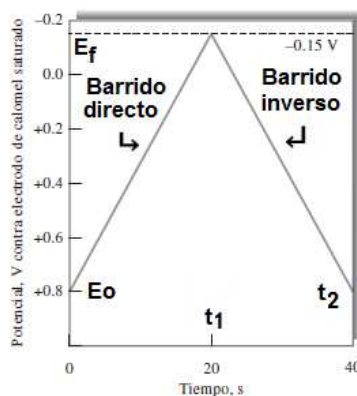


Figura 4.17. Señal de excitación de la voltametría cíclica [43].

Los voltajes extremos a los cuales tiene lugar la inversión (en este caso, -0.15 y +0.8 V) se llaman *potenciales de inversión*. El intervalo de potenciales de inversión

elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reproducción controladas por difusión de uno o más analitos. La dirección del barrido inicial puede ser negativa, tal como se muestra, o positiva, lo cual depende de la composición de la muestra. (Un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina *barrido directo* y uno en la dirección opuesta se llama *barrido inverso*). En general, los tiempos del ciclo oscilan desde 1 ms o menos hasta 100 s o más. En este ejemplo, el ciclo es de 40 s (Skoog, Holler, Crouch, 2008).

En la figura 4.18 se muestra un ejemplo hipotético de la respuesta de la corriente cuando una solución de 6 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y 1 M de KNO_3 se somete a una señal de excitación cíclica. Al potencial inicial de +0.8 V, se observa una pequeñísima corriente anódica que inmediatamente llega a cero cuando continúa el barrido. Esta corriente negativa inicial proviene de la oxidación del agua para dar oxígeno. (A potenciales más positivos, esta corriente aumenta con rapidez y se hace bastante grande a casi +0.9 V). No se observa ninguna corriente entre un potencial de +0.7 y +0.4 V ya que no hay especie reducible ni oxidable en este intervalo de potencial. Cuando el potencial alcanza valores menos positivos que +0.4 V, se empieza a formar una corriente catódica (punto B) debido a la reducción del ion hexacianoferrato (III) a ion hexacianoferrato (II). La reacción resultante en el cátodo se muestra en la ecuación 4.4



En la región entre B y D tiene lugar un rápido aumento de la corriente a medida que la concentración superficial de $Fe(CN)_6^{3-}$ se hace cada vez menor. La corriente del

pico se debe a dos componentes. Uno es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se hace cada vez menor. La corriente del pico se debe a dos componentes. Uno es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nerst. El segundo es la corriente controlada por la difusión normal. La primera corriente disminuye rápidamente (puntos D a F) a medida que la capa de difusión se extiende más y más lejos de la superficie del electrodo. En el punto F (-0.15 V) se invierte la dirección del barrido. Pero la corriente continua siendo catódica aun cuando el barrido se dirige a potenciales más positivos porque los potenciales actuales son todavía lo suficientemente negativos para producir la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Una vez que el potencial se hace más positivo, la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ya no ocurre con el paso del tiempo y la corriente cae a cero, entonces llega a ser anódica. La corriente anódica resulta de la reoxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ya no ocurre con el paso del tiempo y la corriente cae a cero, entonces llega a ser anódica. La corriente anódica resulta de la reoxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que se ha acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo. Esta corriente anódica alcanza un máximo y después disminuye a medida que el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ acumulado se consume en la reacción anódica.

Las variables importantes en un voltamograma cíclico son el potencial catódico (E_{pc}), el potencial anódico pico (E_{pa}), la corriente catódica pico (i_{pc}) y la corriente anódica pico (i_{pa}). Estos parámetros se definen y se miden como se muestra en la figura 4.18. En el caso de una reacción reversible, las corrientes pico anódica y catódica son aproximadamente iguales en valor absoluto, pero de signo opuesto (Skoog, Holler, Crouch, 2008).

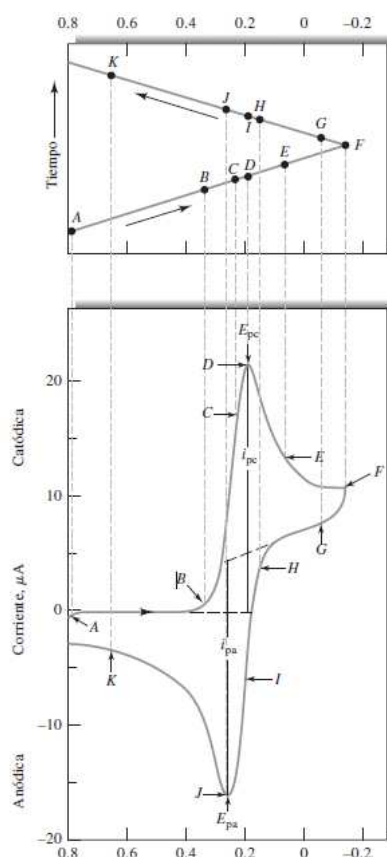


Figura 4.18. Voltametría cíclica [43].

4.3.1.2 Voltametría lineal

En la voltametría lineal se aplica al electrodo de trabajo una función potencial que varía linealmente con el tiempo según la ecuación 4.5.

$$E = E_i + v_t \quad (4.5)$$

Donde E_i es el potencial inicial y v es la velocidad de barrido del potencial. La función potencial aplicada al electrodo de trabajo tiene forma de rampa, como se muestra en la figura 4.19(a), la cual cambia relativamente rápido (> 10 mV/s), midiéndose la corriente

resultante como una función del potencial aplicado, como se muestra en la figura 4.19(b).

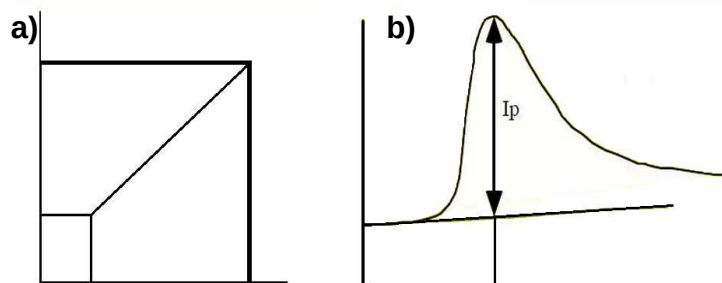


Figura 4.19. a) Barrido lineal b) Voltametría lineal [44].

En la figura 4.20 se ilustra la apariencia de un voltamograma de barrido lineal típico para una electrólisis en la que hay reducción de una especie del analito. En este caso el electrodo de trabajo está conectado al polo negativo del generador de barrido lineal de manera que los potenciales aplicados se dan con signo negativo. Por convención, las corrientes catódicas se tratan siempre como positivas y las corrientes anódicas se dan con signo negativo. En general, los voltamogramas de barrido lineal adquieren la forma de una curva sigmoidea y se denominan ondas volumétricas. La corriente constante que aparece después del aumento de la pendiente se llama corriente limitante i_1 porque la velocidad a la cual el reactivo puede llegar a la superficie del electrodo por un proceso de transporte de masa limita la corriente (Ortíz, Martínez, Hernández, 2006). Por lo regular, las corrientes limitantes suelen ser directamente proporcionales a la concentración de reactivo. Por tanto es posible escribir

$$i_1 = kc_A \quad (4.6)$$

Donde c_A es la concentración del analito y K es una constante. La voltametría de barrido lineal cuantitativa se basa en esta relación. El potencial al cual la corriente es igual a la mitad de la corriente límite se llama *potencial de semionda* y se representa con el símbolo $E_{1/2}$. Después de corregir el potencial del electrodo de referencia el potencial de semionda está relacionado de manera muy cercana con el potencial estándar de la semireacción, pero por lo regular no es idéntico a éste. A veces, los potenciales de semionda son útiles para identificar los componentes de una solución.

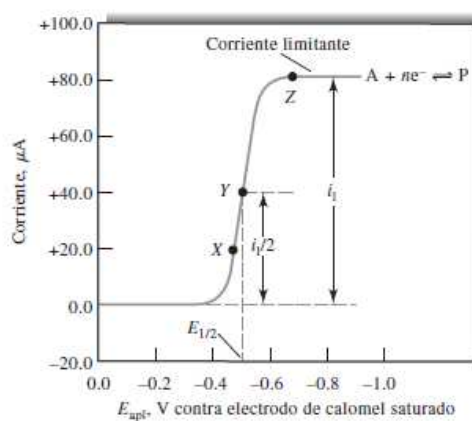


Figura 4.20. Voltametría lineal [43].

En la figura 4.21 se muestran los componentes de un potenciostato con el que se pueden efectuar las voltametrías. La celda consta de tres electrodos sumergidos en una solución que contiene al analito. Uno de los electrodos es el electrodo de trabajo (ET), cuyo potencial de trabajo se hace variar linealmente con el tiempo. El segundo electrodo es el de referencia (ER), casi siempre de calomel o plata-cloruro de plata, cuyo potencial permanece constante durante todo el experimento. El tercero es un contraelectrodo (CE), que a menudo es una espiral de alambre de platino que simplemente conduce la electricidad desde la fuente de la señal, a través de la solución,

hasta el electrodo de trabajo. El potenciostato se conecta a la celda electroquímica y a una computadora para la adquisición de datos (Skoog, Holler, Crouch, 2008).

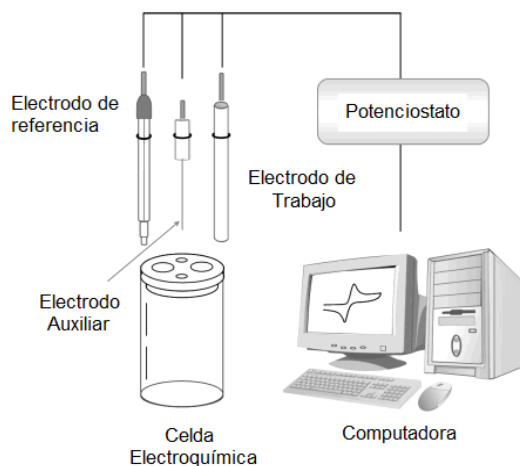


Figura 4.21. Celda electroquímica conectada al potenciostato [45].

Para realizar las mediciones electroquímicas se utilizó un microscopio electroquímico de barrido (Scanning Electrochemical Microscope, SECM por sus siglas en inglés), CHI920C SECM usándolo como potenciostato. Este aparato se encuentra en las instalaciones de la UABC (figura 4.22).



Figura 4.22 Microscopio electroquímico de barrido CHI920C [46].

Capítulo 5. Prototipos para la generación de energía proveniente del mar

En este capítulo presenta el desarrollo de tres prototipos de generadores de energía proveniente del mar, para integrar la energía solar, eólica, con la energía marina, en un conjunto híbrido de energías alternas limpias, con el objetivo de aprovechar óptimamente el potencial energético de la región.

5.1 Dispositivos para la generación de energía proveniente del mar

El panorama energético actual y futuro de Baja California está tomando relevancia a nivel mundial ya que el potencial energético con que se cuenta es muy grande, recientemente fueron citadas por el Consejo Coordinador de Electricidad en la Región Occidental, WECC: Western Electricity Coordinating Council por sus siglas en inglés (Western Governors Association, 2015), dos grandes zonas de interés para la integración a la red de energías renovables interconectadas. Comprendida por Canadá, Estados Unidos, México, donde Baja California podría aportar un suministro aproximado de 20.545 GWh/año solo de estas dos zonas, una localizada en la Sierra de San Pedro mártir y otra en la Sierra de Juárez, con un potencial solar de 11.631 GWh/año y un potencial eólico de 8.915 GWh/año.

La empresa *Energía Sierra Juárez* inicio operaciones en junio del 2015 con 47 aerogeneradores de 3.3 MW cada uno (IENOVA, 2015), el equivalente al potencial que requiere la CFE (Comisión Federal de la electricidad) para satisfacer la demanda energética hasta el 2019, estas cifras aún están muy por debajo de lo real ya que no se

contemplan zonas como la Rumorosa con fuertes vientos, la radiación solar de Mexicali y sus zonas aledañas. Baja California es un lugar clave para el desarrollo de las energías renovables en especial la marina ya que se encuentra limitada entre el Océano Pacífico, donde se ubica relativamente cerca de la Bufadora, que es un claro ejemplo de la energía olamotriz y por el otro lado, en el Mar de Cortés, donde los grandes cambios de las mareas son notables a lo largo del día, ideal para el desarrollo de represas tipo tidal.

Tomando en cuenta la riqueza energética de la región se desarrollaron tres modelos de generación de energía eléctrica proveniente del mar, regionalizados para el estado de Baja California, y particularmente para la región de Ensenada. Su correcto funcionamiento se puso a prueba en el mar, al límite en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC, Sauzal) en Ensenada (figura 5.1).



Figura 5.1 a) Ubicación geográfica de la zona de pruebas de los dispositivos de generación marina en las instalaciones de la UABC, en Ensenada B.C., b) Proyección de autoabastecimiento por medio de energía undimotriz.

El primer modelo es un generador olamotriz (figura 5.2) que utiliza el frente de olas para mover una serie de aspas que están acopladas a una rueda de bicicleta y un generador

lateral donde la producción de energía eléctrica no es la más eficiente, pero demostró algunos de los desafíos a vencer como son el tipo de materiales a utilizar para evitar la oxidación, el tipo de anclaje, la presión y altura variable de la ola entre otras cosas.



Figura 5.2. Primer prototipo de generador por medio de la fuerza de la ola.

El segundo modelo, un generador de columna oscilante de agua de construcción más robusta, donde se tomó en cuenta que los materiales fueran más baratos y resistentes la corrosión, este prototipo está conformado por una serie de tubos de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) y PVC (policloruro de vinilo) que se instala en la orilla del mar, donde la ola entra al interior del tubo, fungiendo como un pistón, desplazando el aire dentro de él, comprimiéndolo y haciendo mover una pequeña turbina al final del tubo, generando electricidad a cada subida y bajada de la ola. Este sencillo diseño no requiere de ningún arreglo mecánico para que la turbina siempre gire hacia el mismo lado, ya que su salida es de corriente alterna ideal para los lugares donde se necesita

transmitir esta electricidad a mayor distancia desde el punto de generación y el de consumo. En la figura 5.3(a) se muestra el generador funcionando en condiciones de marea alta y en la figura 5.3(b) con marea muy baja, demostrando con esto la importancia de la regionalización.



Figura 5.3. Segundo prototipo de columna oscilante de agua comprobando su funcionamiento en ambos casos, en condiciones de a) marea alta y oleaje, b) marea muy baja y sin oleaje.

Este tipo de prototipo resultaría potencialmente viable y convenientes para la zona ya que el mejor ejemplo de su funcionamiento nos lo muestra la naturaleza con la Bufadora de Ensenada B.C. (figura 5.4) elevando el agua a gran altura por presión del aire comprimido en el interior de una caverna por acción de las olas. Este diseño se puede escalar en tamaño y potencia o simplemente se puede multiplicar para sumar sus pequeñas contribuciones de corriente, resultando de igual manera en aumento de potencia.



Figura 5.4. La Bufadora en Ensenada B.C. en diferentes perspectivas [47].

El tercer modelo es un generador tipo undimotriz, funciona al igual que un generador eólico pero anclado en el fondo del mar donde las corrientes marinas orientan y hacen girar las aspas, manteniendo una profundidad definida por su flotabilidad y un sistema para evadir las grandes corrientes que al presentarse obligaran al dispositivo a bajar al fondo donde se resguardara evitando el riesgo de ser arrastrado y perdido en una tormenta. Este tipo de dispositivos no requieren de grandes aspas como los generadores eólicos para promover la generación de energía eléctrica, debido a que la densidad del agua es mucho mayor que la del aire, y de igual manera se requiere elevar el voltaje alterno para el transporte de la energía a tierra para su consumo. En la figura 5.5 se muestra el generador undimotriz, el cual fue ganador del primer lugar estatal del primer concurso de creatividad e innovación celebrado en noviembre del 2013 en Tijuana Baja California y actualmente está en proceso de patente.



Figura 5.5. a) Presentación del prototipo undimotriz en el concurso de creatividad e innovación, b) Anclaje y pruebas de funcionamiento para su instalación.

Todos estos prototipos no requieren de grandes capitales, fueron autofinanciados y son fácilmente escalables en tamaño y en potencia, dejando claro la importancia de la regionalización de las energías alternas. Con esta pequeña contribución es posible sumarla a las ya conocidas formando un sistema híbrido que permita aumentar la capacidad energética potenciando a la región. Vale la pena destacar que, hasta donde sabemos, no existen a la fecha en México dispositivos que estén aprovechando la energía del mar, ni que aprovechen estas energías limpias para la producción de hidrógeno en nuestro país.

Una vez asegurando el abastecimiento con este sistema de energías alternas híbridas, es necesario optimizar la transformación de esta energía intermitente en forma de hidrógeno para su almacenamiento y posterior consumo, dicha transformación tiene que ser lo más eficientemente posible, y consiste en la electrólisis del agua de mar en hidrógeno y oxígeno, para lo que se requiere un electrolizador con ánodos que evolucionen preferentemente oxígeno en lugar del cloro, ya que este último si no

cuenta con la infraestructura para su aprovechamiento podría convertirse en una fuente de contaminación para el ambiente, al ser liberado a la atmósfera.

Este electrolizador debe cumplir con una arquitectura que optimice el proceso de la electrólisis. De esta manera se tiene que hacer un diseño de una celda electroquímica analítica a nivel laboratorio que nos permita comprender, evaluar, e incorporar métodos para bajar el sobrepotencial, y el consumo excesivo, de tal manera que realice una electrólisis eficiente, con el objetivo particular de desarrollar las bases de un electrolizador a nivel industrial que cumpla esta encomienda.

Capítulo 6. Resultados

En este capítulo se describe el software y la instrumentación necesaria para monitorear los parámetros más importantes en una celda electroquímica y evaluar de manera comparativa el proceso de electrólisis en función del tiempo.

Por otro lado, también se describen una serie de experimentos que guiarán al lector sobre el mejor comportamiento iónico que permitirá entender cómo fue diseñada la celda analítica de novedosa creación. Las mejoras extraídas de estos experimentos fueron implementadas en la arquitectura, tomando en cuenta la regionalización, en el tipo de electrolito, electrodos, configuraciones iónicas entre otras, que lograron bajar la resistencia de la celda y con ella el sobrepotencial. También se describen los resultados de la caracterización de los mejores ánodos fabricados, utilizando técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersa, espectroscopía UV-Vis y técnicas electroquímicas tales como voltametrías.

Las electrólisis en sobrepotencial fueron elaboradas a una corriente fija para su mejor comparación, con la finalidad de obtener la misma cantidad de H_2 producido en un determinado tiempo por lo tanto entre menor resistencia mejor será el desempeño de ésta y mejor será la transformación de la energía eléctrica a H_2 de manera que esta energía, proveniente de fuentes alternas intermitentes como son la eólica solar y del mar, puedan ser utilizadas al momento que surja la necesidad a través de celdas de combustibles tipo PEM y no solo cuando estén disponibles.

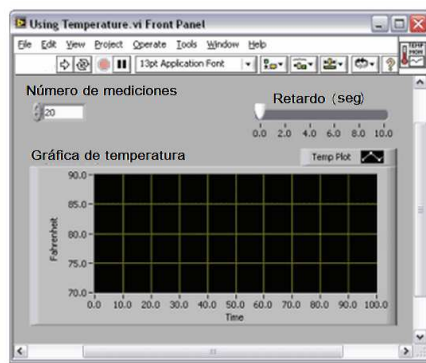
6.1 Desarrollo del software e instrumentación electrónica de la celda analítica

Se utilizó el software NI LabVIEW (National Instruments Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) y la instrumentación del hardware se realizó con la tarjeta de adquisición de datos arduino.

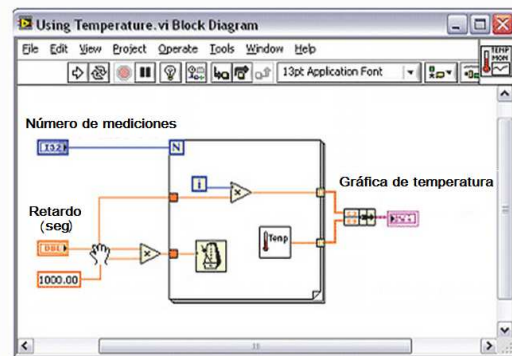
6.1.1 LabVIEW

LabVIEW (National Instruments Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) es una plataforma y entorno de desarrollo para diseñar sistemas, con un lenguaje de programación visual gráfico. Los programas de LabVIEW son llamados instrumentos virtuales (VIs) porque su apariencia y operación imitan a los instrumentos físicos, como osciloscopios y multímetros. LabVIEW contiene una extensa variedad de herramientas para adquirir, analizar, visualizar y almacenar datos.

En el ambiente LabVIEW existen dos ventanas principales: la ventana del panel frontal y el diagrama de bloques, como se puede observar en las figuras 6.1(a) y 6.1(b), respectivamente. Los objetos en la ventana del panel frontal aparecen como terminales en el diagrama de bloques siendo este la interface con el usuario (como el botón de encendido o el volumen de un televisor). Las terminales son puertos de entrada y salida que intercambian información entre el panel frontal y el diagrama de bloques donde se programan las operaciones a realizar como si fuese la electrónica interior de algún aparato. Las terminales son análogos a parámetros y constantes en lenguajes de programación basados en texto (Lajara, Pelegrí, 2012).



a) Panel frontal



b) Diagrama de bloques

Figura 6.1. NI LabView. a) Ventana del panel frontal b) ventana del diagrama de bloques [48].

Los tipos de terminales incluyen terminales de control o indicador y terminales de nodo. Las terminales de control e indicador pertenecen a los controles e indicadores del panel frontal. Los datos que se proporcionan en los controles del panel frontal pasan al diagrama de bloques a través de las terminales de control. Entonces los datos que se ingresan y las funciones como ciclos for, while, sumas restas, entre otros, son calculados y procesados en diagrama a bloques, los valores de datos de las variables van a las terminales de indicador, donde actualizan los indicadores del panel frontal.

6.1.2 Arduino

Arduino es una placa con un microcontrolador de la marca Atmel 328 de 16 Mhz, tiene circuitería de soporte, que incluye reguladores de voltaje, un puerto USB que permite programar el microcontrolador desde cualquier computadora. La alimentación puede ser a través del cable USB o mediante una fuente de alimentación externa de 7-9V DC.

Arduino dispone de 14 pines digitales que pueden configurarse como entrada o salida, a 5V cada pin puede suministrar una corriente máxima de hasta 40 mA y a los

que puede conectarse cualquier dispositivo como teclado, displays, sensor, entre otros, en este trabajo se utilizan las salidas D0, D1 (RX, TX, o pines de conexión serial en la figura 6.2) para la comunicación en serie constante entre arduino y la computadora.

También dispone de 6 entradas analógicas con un convertidor analógico/digital de 10 bits. Mediante las que podemos obtener datos de sensores y formas de onda analógicas que no sobrepasen los 5V DC.



Figura 6.2. Tarjeta arduino [49].

La integración entre la tarjeta arduino y el programa LabVIEW requiere de una comunicación en serie constante, que se logra cargando un programa (sketch) que se encuentra en las librerías de arduino llamado *LIFA_Base* y el toolbox de arduino en VI Package Manager de LabVIEW (Schwartz, Manickum, 2015).

6.1.3 Desarrollo de la instrumentación para monitorear la celda electroquímica usando LabVIEW y arduino

La forma de evaluar una celda electroquímica es observando su comportamiento resistivo aplicando la ley de Ohm, porque la resistencia total de una celda depende del

comportamiento en serie de la suma de las resistencias que presentan los tipos de electrodos entre los electrones, la interface electrón-ion, las especies oxidadas y reducidas, los pH extremos, la difusión de los iones en la solución, la temperatura, la concentración, la distancia, entre otros.

Existen 2 formas de evaluar la celda electroquímica observado su comportamiento resistivo a lo largo de la electrólisis.

1. **Corriente constante:** Dejar la corriente constante en un mismo tiempo permite comparar distintos electrodos, con la seguridad de que en todas las electrólisis evolucionarán la misma cantidad de hidrógeno, y como consecuencia aumentará o disminuirá la resistencia total de la celda, por lo que si aumenta la resistencia, aumenta el voltaje, por lo tanto el consumo eléctrico será mayor. Esta modalidad es deseable para comparar de manera más directa el gasto energético.
2. **Voltaje constante:** Con un voltaje constante, los cambios en la resistencia de la celda se verán reflejados en la corriente, por lo que si baja la resistencia, aumentará la corriente, el consumo eléctrico y la cantidad de hidrógeno generado, y viceversa, al aumentar la resistencia disminuye la corriente, el consumo y la producción de hidrógeno. Esta modalidad es deseable para comparar más directamente la producción de hidrógeno.

En la figura 6.3 se presenta un diagrama simbólico de la instrumentación utilizada para el monitoreo de una celda electroquímica en el proceso de electrólisis.

Para fijar la corriente o el voltaje de la fuente, fue necesario implementar un control PID (por sus siglas en inglés *Proporcional Integral Derivativo*), este tipo de control permite mantener un nivel de corriente o de voltaje constante por medio de aproximaciones sucesivas, por lo que si la resistencia de la celda disminuye, aumenta la corriente, entonces el control PID disminuirá el voltaje hasta llegar al valor de referencia de la corriente fijada por el software. Un comportamiento similar se presenta al fijar el voltaje, este valor de referencia es retroalimentado midiendo el voltaje de la celda electroquímica pero tomando en cuenta que 5 V es el voltaje máximo que soportan las entradas analógicas del arduino. La celda electroquímica es alimentada hasta con 22V DC como máximo, de manera que fue necesario acondicionar un divisor de voltaje por medio de 2 resistencias en serie de 20 K Ω y 80 K Ω conectadas a su vez en paralelo con la celda (figura 6.4), de tal manera que si se toma el voltaje que cae en la resistencia de 20K Ω del divisor de voltaje tendremos solo el 20% de los 22V, es decir un rango de 0 - 4.4 Volts máximo, que representa proporcionalmente el voltaje de la celda (ecuación 6.2) (Sumathi, Surekha, 2007).

$$\frac{(\text{Voltaje de la fuente})(R_a)}{R_a + R_b} = \frac{(22 \text{ V})(80 \text{ K}\Omega)}{100 \text{ K}\Omega} = 17.6 \text{ V} , \quad (6.1)$$

$$\frac{(\text{Voltaje de la fuente})(R_b)}{R_a + R_b} = \frac{(22 \text{ V})(20 \text{ K}\Omega)}{100 \text{ K}\Omega} = 4.4 \text{ V} . \quad (6.2)$$

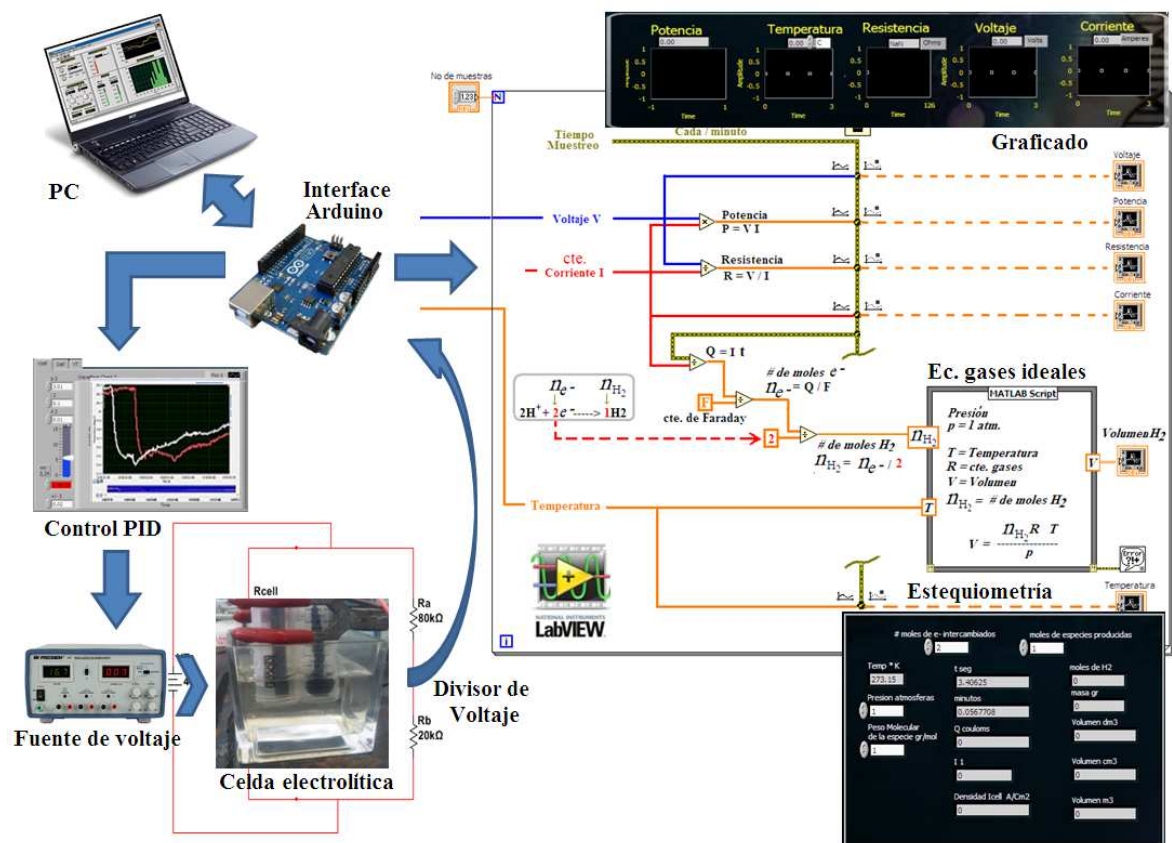


Figura 6.3. Diagrama de la instrumentación de toma y procesamiento de los datos.

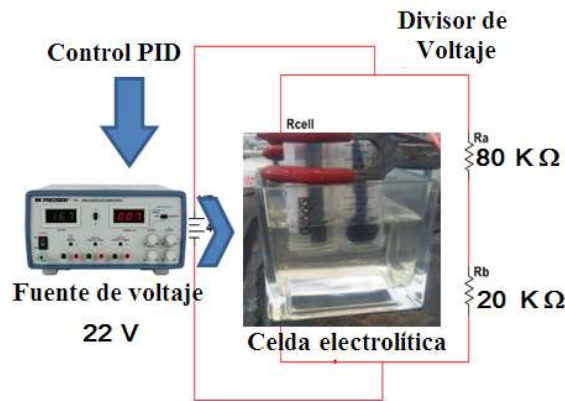


Figura 6.4. Divisor de voltaje.

Para controlar el aumento o disminución de la corriente o el voltaje entre la fuente y la celda se utilizó una salida digital del arduino PWM (Pulse-Width Modulation), en la figura 6.5(a) se muestra la modulación por ancho de pulsos, la cual es una técnica

en la que se modifica el ciclo de trabajo de una señal periódica para controlar la cantidad de energía que se envía a una carga.

Las salidas digitales marcadas como PWM pueden tratarse como analógicas sin serlo, ya que lo que varía no es el voltaje de salida de 5V si no el tiempo de trabajo, dando la percepción de ser salida analógica, con una resolución de 8 bits definiendo un rango de ajuste de 255 valores siendo 0 apagado, 128 = 2.5V y 255 = 5V. Este voltaje, que es suministrado al transistor Q1 controla la salida del regulador de voltaje LM317 hacia la polarización de la celda, como se observa en la figura 6.5(b) (Driscoll, 1999).

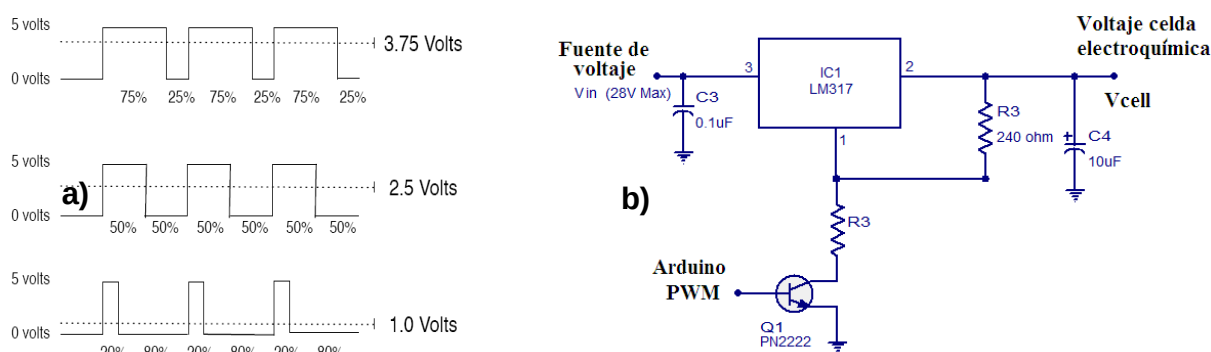


Figura 6.5. Modulación de pulsos con el regulador de voltaje LM317.

En la figura 6.6 se muestra la forma de onda de la señal PWM que se inyecta al transistor Q1 al variar el tiempo de trabajo, y a la derecha, el circuito del control de voltaje digital de salida entre la fuente y la celda electroquímica controlada por PWM.

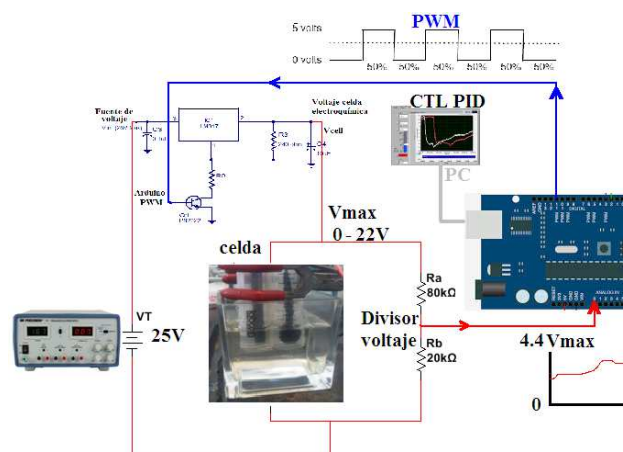


Figura 6.6. Sistema de Control PID.

Para la adquisición de la temperatura se utilizó el integrado LM35 (sensor analógico de temperatura) porque es el más apropiado debido a la linealidad en la escala de grados centígrados de $10\text{mV}/^{\circ}\text{C}$, por lo que no requiere de una curva de calibración, con una resolución de $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$ y un rango de -55°C a 150°C , alimentado por 5V y un consumo de corriente de $60\mu\text{A}$ (Margolis, 2011). La forma de conectarlo al arduino es relativamente sencilla y se muestra en la figura 6.7, por medio del software se pueden cambiar de grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$) a grados Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) por medio de la ecuación 6.3, esta conversión se utilizará al emplear la ecuación de los gases ideales.

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad . \quad (6.3)$$

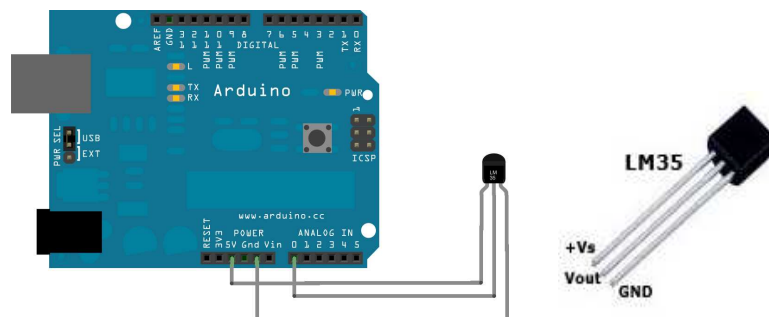


Figura 6.7. Sensor de temperatura LM35 [50].

Después de obtener las variables de voltaje, corriente y temperatura de la celda electroquímica, se calculan otras variables como densidad de corriente, potencia, resistencia de la celda, carga, número de moles, volumen de hidrógeno producido. A continuación se explica el cálculo de esos parámetros: La densidad de corriente (d) se obtiene con una corriente (I) constante dividida entre el área activa del electrodo (A) y se mide en A/m^2 ,

$$d = I / A . \quad (6.4)$$

La potencia se obtiene multiplicando la corriente con el voltaje y se mide en Watts,

$$P = (I)(V) . \quad (6.5)$$

La resistencia de la celda electroquímica se obtiene dividiendo el voltaje sobre la corriente,

$$R_{cell} = V / I . \quad (6.6)$$

El programa toma un tiempo (t) de muestreo de 60 segundos y con la corriente (I) se puede calcular la cantidad de la carga (Q) en coulombs que han pasado por la celda electroquímica,

$$Q = (I)(t) . \quad (6.7)$$

La carga dividida entre la constante de Faraday ($F= 96500$ C) proporciona el número de moles de electrones (n_e) que han pasado por los electrodos,

$$n_{e^-} = Q/F . \quad (6.8)$$

Para calcular el número de moles de hidrógeno (n_{H_2}) se usa la ecuación del cátodo de la electrólisis de agua (ecuación 2.1) y se toma en cuenta la reacción de las especies de interés generadas, en este caso H_2 gas, donde **2** moles de e^- (n_{e^-}) producirán **1** mol de la molécula H_2 ,

$$n_{H_2} = n_{e^-} / 2 . \quad (6.9)$$

El volumen de $H_2(g)$ producido durante la electrólisis en un determinado tiempo se calcula con la temperatura (T) del sensor LM35 en $^{\circ}K$, el número de moles de H_2 , la constante de los gases ($R= 0.082 \text{ }^{\circ}K \text{ mol atm}^{-1}$) y la presión ($P=1 \text{ atm}$),

$$V_{H_2} = \frac{(n_{H_2})(R)(T)}{P} . \quad (6.10)$$

Para calcular la tasa de producción de hidrógeno al variar la corriente es necesario implementar una forma de cuantificar la cantidad de coulombs producidos a lo largo de la electrólisis, por lo que es necesario calcular el área bajo la curva de la corriente, y se puede obtener de diferentes formas:

- Al terminar la electrólisis se hace una aproximación de la gráfica de la corriente vs tiempo ajustándola curva obteniendo una función, la cual se integra y se obtiene el área bajo la curva, correspondiente al total de corriente suministrada. De acuerdo a la ley de Faraday, la cantidad de hidrógeno producido es proporcional a la densidad de corriente aplicada durante la reacción

electroquímica, y la corriente de entrada corresponde a que 2 moles de electrones producen una molécula de hidrógeno, puede ser definido como,

$$m = \frac{IV_m(H_2)}{(\mu)F} = \frac{I(C/s)(22400 \text{ cm}^3 / \text{mol})}{(2)(96485 \text{ C/mol})} = 0.116 \text{ cm}^3/\text{s}. \quad (6.11)$$

Donde m es la tasa de producción de hidrógeno (cm^3/s), I es la corriente (A), $V_m(H_2)$ es el volumen de 1 mol de hidrógeno a temperatura y presión estándar (cm^3/mol), μ es el número de electrones involucrados en la reacción, y F es la constante de Faraday o la carga en un mol de electrones. Entonces, la cantidad de hidrógeno producido puede ser representado por siguiente ecuación,

$$m = 0.116 \int I dt. \quad (6.12)$$

Donde m es la cantidad de hidrógeno producido (cm^3), I es la corriente (A) y t es el tiempo (s).

- Utilizar la regla de Simpson (Thomas, 2005) ecuación 6.13, que consiste en calcular el área bajo los puntos que conforman varios trapecios (figura 6.8), sumando estas áreas conforme el programa va tomando las lecturas y actualizar cada 3 valores de y .

$$f(x) = \left(\frac{h}{3}\right)(y_0 + 4y_1 + y_2) \quad (6.13)$$

Donde:

h = Distancia entre puntos (tiempo de muestreo eje X)

y_0, y_1, y_2 = Valores de la carga de 3 muestras (eje Y)

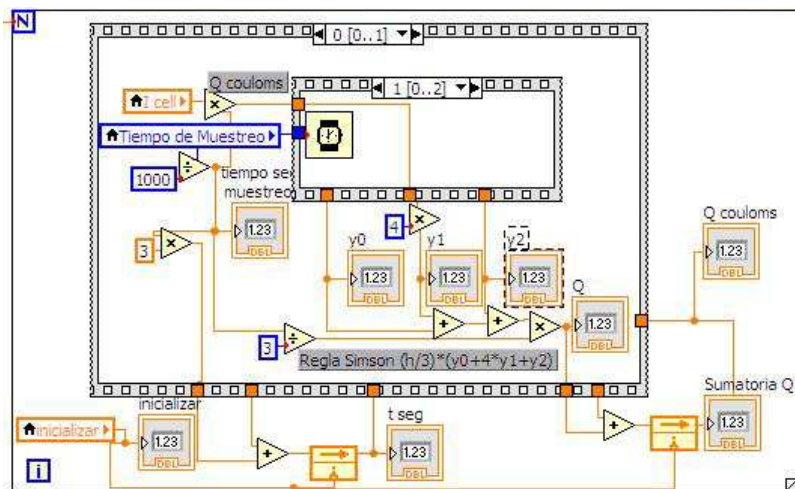


Figura 6.10. Representación de la regla del trapezoide.

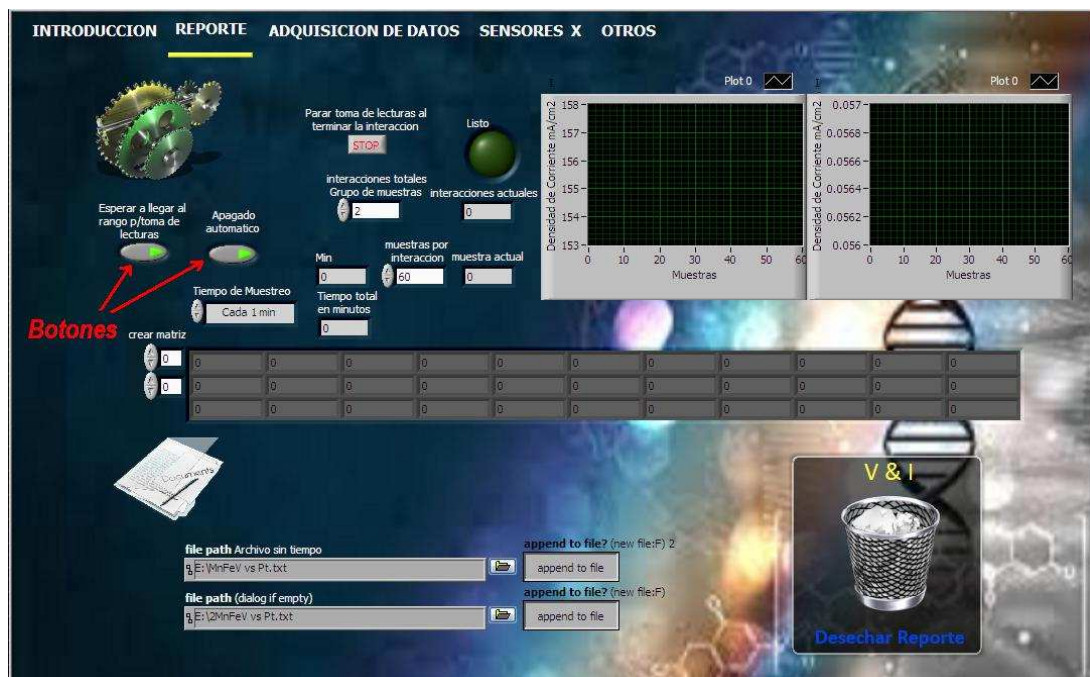


Figura 6.11. Sección de Reporte dentro del programa.

En el panel frontal del programa (figura 6.11) aparecen varias secciones: introducción, reporte, adquisición de datos, sensores x y otros. En la sección de **introducción** se describe brevemente el objetivo del programa. En la sección de **reporte** se encuentra la lectura de datos, con la opción de manipular parámetros como el número de interacciones, el número de muestras por interacción y el tiempo de

muestreo. Con estos parámetros el programa toma una lectura de datos con los puertos del arduino cada cierto tiempo, los procesa y cada x número de muestras crea una matriz de datos, los graba en un archivo .txt y lo repite cada x número de interacciones. Esta sección también tiene dos botones:

- a) **Esperar a llegar al rango para tomar lecturas.** Su funcionamiento consiste en esperar a que el control PID llegue a la corriente fijada como constante para comenzar a tomar datos de la celda electroquímica, esto requiere entre 12- 45 segundos, tiempo necesario para que se establezca la corriente fijada.
- b) **Apagado automático.** Se refiere a que al activarlo, el programa esperará a que termine el tiempo de la electrólisis, grabando los datos y simultáneamente la tarjeta arduino mandará el voltaje de salida a cero a través del PWM, terminando así con la electrólisis en la celda electroquímica.

En la sección de **adquisición de datos** (figura 6.12) se encuentran las gráficas de potencia, temperatura, resistencia, voltaje y corriente que se han tomado para visualizar el comportamiento de la celda electroquímica actualizada cada minuto.



Figura 6.12. Sección de Adquisición de datos dentro del programa.

Esta misma sección pero en la pestaña derecha, hay una opción llamada **Hardware** (figura 6.13) encontramos las lecturas y datos en tiempo real actualizado cada segundo para verificar los valores reales medidos con un multímetro y los que se están procesando, en caso de ver alguna discordancia ubicar si el problema está en el hardware o en el software.



Figura 6.13. Sección de hardware dentro del programa.

En la sección de **sensores x** (figura 6.14), se encuentra el sensor de la temperatura, el cual mide la temperatura real a la que se encuentra la celda electroquímica. Un control PWM para una salida analógica que polariza un segundo ánodo, tiene la opción para agregar el valor de los parámetros de área activa del electrodo y la densidad de corriente deseada (espacios en verde), calculando la corriente a fijar en la celda electroquímica a través del control PID antes mencionado. Al final de esta sección hay un panel con el estado eléctrico actual de la celda e indicadores para saber si la fuente de voltaje llegó a su límite o está en corto, esto evita daños mayores al hardware.



Figura 6.14. Sección de Sensores X dentro del programa.

En la sección de **otros** (figura 6.15) se encuentran los cálculos de tipo estequiométricos y se ajustan de acorde a las especies de interés como el número de moles de H_2 producidos, donde **2** moles de e^- (n_{e^-}) producirán **1** mol de la molécula H_2 (n_{H_2}), así como la cantidad de carga que circula por la celda en determinado tiempo, o si se está realizando una electrodeposición de alguna especie se agrega el peso molecular de esta especie y se multiplica por el numero de moles producidos de la especie y podemos calcular la masa depositada en gramos de dicha especie.

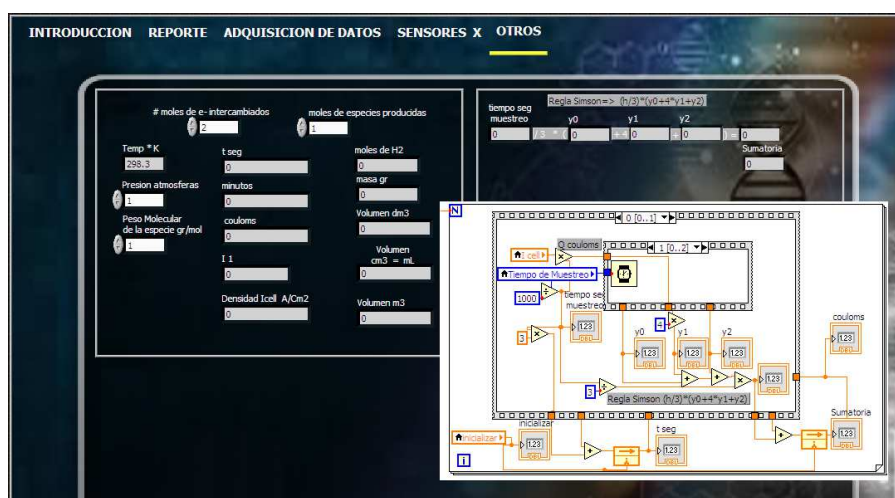


Figura 6.15 Sección de Otros dentro del programa.

6.2 Diseño y construcción de la celda analítica

6.2.1 Selección del electrolito

Primeramente se definió el tipo de electrolito más factible a utilizar y se sugieren las siguientes alternativas:

1.- El uso de agua dulce: este vital recurso es escaso en la zona norte y está limitado para el consumo humano, por lo que no es una opción viable en la regionalización del dispositivo.

2.- El uso de agua de mar: es la opción favorable ya que es abundante en la zona y de fácil acceso y no requiere del gasto de un electrolito adicional con el inconveniente de que produce cloro (Cl_2) que es un gas altamente tóxico. Por otro lado en este trabajo de tesis, no se pretende eliminarlo por completo, sino tan solo bajar su producción, ya que de éste se obtiene una gran gama de subproductos de alto valor comercial. Lo anterior provee de las siguientes opciones:

- a) Una desalación previa a la electrólisis lo cual incrementaría el costo de producción de H_2 en el proceso.
- b) Uso de ánodos en base de óxidos metálicos como el MnO_2 (óxido de manganeso) para evadir la evolución de Cl_2 y favorecer la evolución de O_2 en agua de mar, siendo esta opción la ideal para este trabajo.

El agua de mar requiere un filtrado previo ya que contiene elementos de toda la tabla periódica además de materia orgánica, siendo difícil discriminar las contribuciones y reacciones que se podrían llevar a cabo, por lo que ésta se preparó artificialmente con fines analíticos, utilizando agua desionizada de 18M Ω con una concentración de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% wt, similar al agua de mar convencional.

6.2.2 Selección del sustrato

La electrólisis se desarrolla por medio de una fuente de voltaje de corriente continua y una celda electrolítica que consta mínimamente de un reservorio con un electrolito y dos electrodos, un cátodo donde ocurre la reducción y un ánodo donde ocurre la oxidación.

La oxidación representa el mayor problema ya que el ánodo al oxidarse pierde masa y genera óxidos aislantes, aumentando así la resistencia de la celda y el sobre potencial hasta finalizar con la conducción iónica. A continuación se presentan una lista de ventajas y desventajas de los ánodos más comúnmente usados en la industria del cloro.

- a) Grafito(C): por su resistencia y bajo costo, aunque su tiempo de vida sea limitado debido a que se pulveriza y pierde su dureza.
- b) Platino (Pt): es un metal caro que se utiliza comúnmente como referencia por su resistencia a la oxidación.
- c) Mercurio (Hg): es un metal líquido a temperatura ambiente utilizado industrialmente, muy tóxico, cancerígeno y requiere de un proceso de regeneración (razones por la cual solo se menciona pero no forma parte de esta investigación).

d) Titanio (Ti): Su precio es más elevado que el grafito, pero posee un tiempo de vida mayor que le confiere su dureza y resistencia al pH.

La selección del sustrato que conforma el ánodo, se determinó con base en las características de cada uno de ellos y en la voltametría de la figura 6.16. Las voltametrías se realizaron con el potenciostato CHI920C SECM a 50mV/s, con un electrolito de NaCl al 3.5% wt, usando un contraelectrodo (CE) de Pt y un electrodo de referencia (ER) de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl).

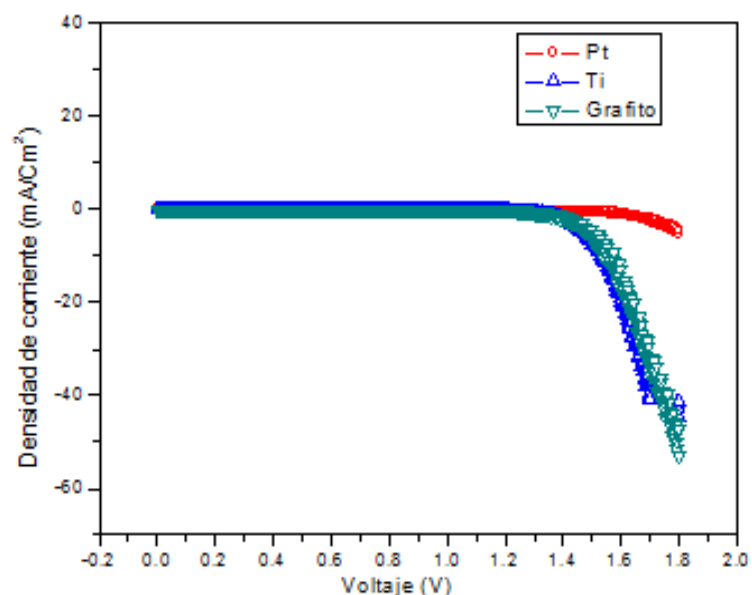


Figura 6.16. Voltametría comparativa de Pt, Ti, grafito en una solución de NaCl al 3.5% CE: Pt y ER: Ag/AgCl y 50mV/s.

Como podemos apreciar en la figura 6.16, el platino no es un buen candidato como ánodo. Esto se debe a que la evolución del cloro y oxígeno se ve reflejada en la cantidad de corriente, siendo ésta casi nula en comparación con los sustratos de titanio y grafito, que presentan una mayor densidad de corriente. De acuerdo a estos

resultados el sustrato elegido fue el titanio (Ti), pero tiene el inconveniente de que al poco tiempo de electrólisis, la superficie del electrodo se pasiva al formar el rutilo (TiO_2),



Para evitar la formación del rutilo se recurrió a un recubrimiento en la superficie del electrodo la cual se detalla en la siguiente subsección.

6.2.3 Selección de recubrimiento intermedio para evitar formación TiO_2

Para garantizar la continuidad eléctrica entre el electrodo de titanio y el electrolito, se realizaron recubrimientos de óxido de manganeso (MnO_2) y de óxido de iridio (IrO_2) para evitar la formación de TiO_2 . Como resultado, se observó en las voltametrías de la figura 6.17 que al no contar con el recubrimiento de IrO_2 sobre Ti y TiMnO_2 , el desempeño desciende notablemente. Resaltando con ello la importancia del acoplamiento cristalino que se forma entre el Ti y el IrO_2 creando una continuidad conductora entre interfaces. También se puede apreciar en el caso del TiIrO_2 una mayor corriente a un menor voltaje, lo que revela la preferencia del TiIrO_2 por evolucionar O_2 sobre el cloro, en comparación a los otros electrodos que requieren de un mayor voltaje (1.6V) para evolucionar. Razón por la que se buscara promover la evolución del O_2 sobre el cloro por medio de una tercera película denotándola como $\text{Ti/IrO}_2/\text{X}$.

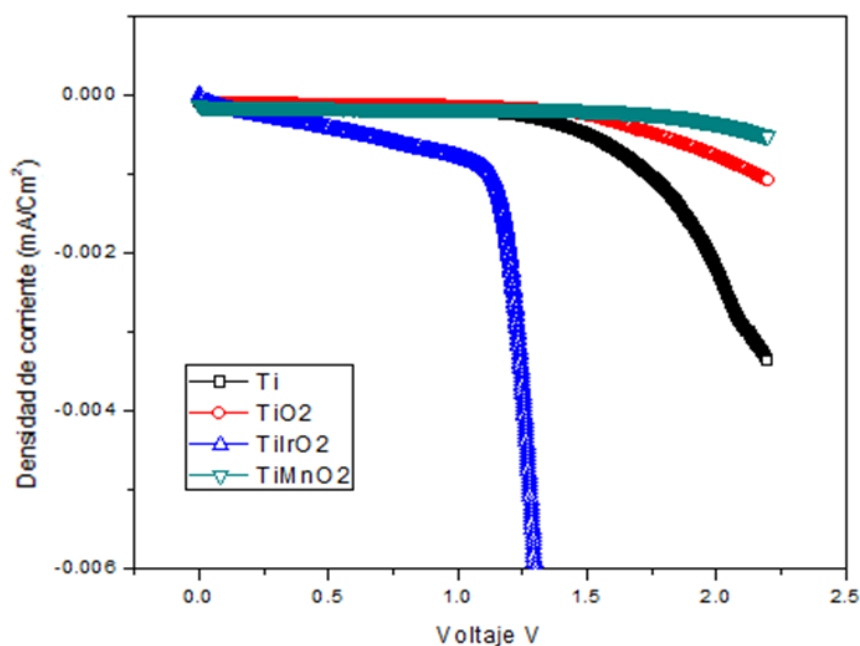


Figura 6.17. Voltametría del sustrato de Ti con diferentes recubrimientos.

6.2.4 Selección del recubrimiento de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{X}$

Para diseñar el electrodo y escoger los materiales que se van a depositar sobre los electrodos de Ti/IrO_2 , se evaluaron los electrodos más sobresalientes en la literatura fijando la atención en aquellos que inhiben la formación del Cl_2 en la electrólisis de agua de mar. Esto último es un aspecto importante, ya que con la utilización de este tipo de electrodos se logra disminuir la degradación de los electrodos debida a la acción del hipoclorito de sodio (NaClOH). Las voltametrías correspondientes se presentan en la figura 6.18, en donde se observa cómo se favorece a la especie de los oxidrilos (OH^-) basadas en la acción inhibidora del MnO_2 .

6.2.4.1 Voltametrías de diferentes películas sobre sustratos de titanio y su actividad catalítica de los diferentes recubrimientos.

Las voltametrías se realizaron a 50mV/s, con un electrolito de NaCl 0.6M y NaOH 0.6M, usando un contraelectrodo (CE) de Pt y un electrodo de referencia (ER) de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl).

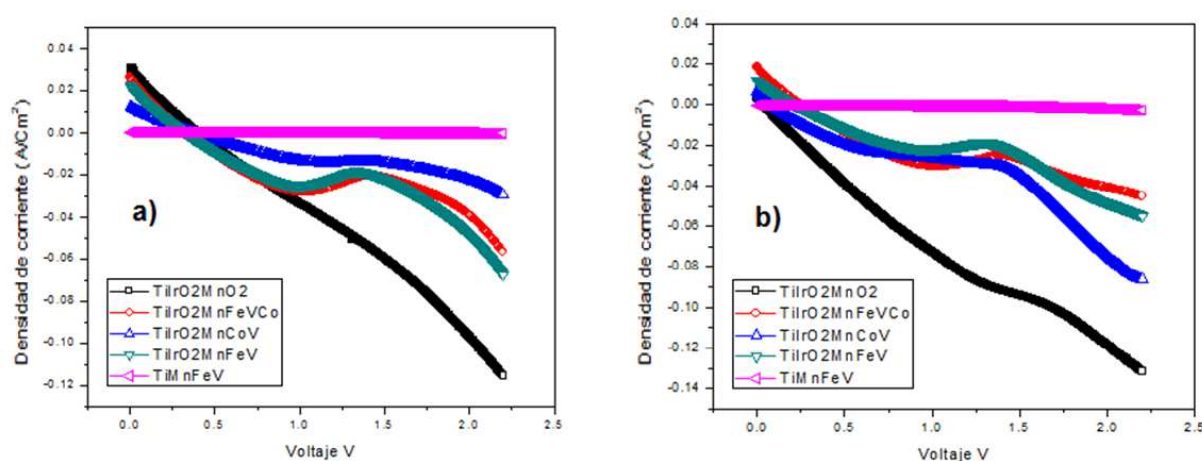


Figura 6.18. Comparación de voltametrías de diferentes películas sobre sustratos de titanio a) Solución de NaCl 0.6M, b) Solución NaOH 0.6M.

En las voltametrías mostradas en la figura 6.18 (a) se observa que el MnO_2 es el mejor catalizador ya que evoluciona una mayor cantidad de corriente a un menor voltaje. Sin embargo, el uso de este catalizador presenta el inconveniente de la aparición de mayor número de grietas que se forman en la superficie del electrodo y que terminan desprendiéndose por la acción mecánica de las burbujas en combinación con un pH extremo. Es por esta razón por lo que se recurre a agregar los triples óxidos, como son MnFeV, MnCoV y combinación de éstos con MnFeVCo. Resultando de estas voltametrías el $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$ como el más catalítico de éstos y con la ventaja de que la adición de estas trazas de metales, como el hierro y vanadio que le dan elasticidad y soporte a la superficie, reducen las fracturas en la superficie del electrodo alargando su

duración. También podemos observar una curvatura en la parte media de la voltametría que representa la oxidación de las trazas de los metales agregados de Fe, Co, V.

En contraste con las voltametrías con concentraciones equivalentes al 0.6M de hidróxido de sodio que representa una electrólisis básica de agua dulce figura 6.18 (b). Donde podemos observar al compararla con la de agua de mar, el MnO_2 es igualmente catalítico en ambas voltametrías y resaltando que TiIrOMnCoV tiene un mejor desempeño que el $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$ en electrólisis de agua dulce, y que en ambos casos la corriente es casi nula (típica de un aislante). También se observa que la capa intermedia del IrO_2 juega un papel importante en evitar la pasivación del electrodo por oxidación.

Para definir la mejor opción es decir que es necesario conocer que tan eficientes son estos electrodos en la evolución del O_2 inhibiendo la acción del Cl_2 .

6.2.4.2 Análisis de la eficiencia de evolución de oxígeno y el cloro por medio de la técnica de iodimetría y espectroscopía UV-Vis.

En el proceso de electrólisis de agua de mar, los ánodos generará preferentemente cloro, y esto representa un problema de contaminación ambiental ya que el Cl_2 (g) es altamente tóxico. Es por esto que es importante conocer la cantidad de este que se produce, ya que el cloro disuelto en el electrolito puede ser utilizado como blanqueador, y no representa un problema como el cloro gas liberado en la atmósfera.

Para conocer la eficiencia de evolución de oxígeno es necesario conocer la cantidad de cloro producido durante una electrólisis. Para esto se establece la metodología analítica correspondiente a la toma y cuantificación de muestras de cloro

gas producido por cada uno de los electrodos (MnO_2 , MnFeV , MnFeVCo , MnCoV , TiIrO_2) utilizando la técnica de iodimetría.

6.2.4.2.1 Técnica de iodimetría

En esta técnica se realiza la electrólisis en una celda con compartimentos separados para capturar la cantidad de cloro. La técnica consiste en la captura del gas producido en el ánodo en una electrólisis mediante un tubo de ensayo usado como trampa, el cual contiene una solución ácida de yoduro potásico. El cloro presente, oxida al yoduro potásico y libera una cantidad estequiométrica de yodo.

La coloración del yodo liberado en la solución absorbente, se mide con un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 352 nm característica del yodo. Esta valoración yodimétrica es significativamente alta, lo que permite determinar concentraciones de cloro e hipoclorito entre 0,25 y 3,5 mg/m^3 .

Procedimiento

a) Obtención de la curva de calibración de yodo.

Para valorar la cantidad de cloro a través de yodo liberado es necesario realizar una curva de calibración de yodo (figura 6.19).

Primeramente se prepara una solución de yoduro de potasio saturada con yodo de la siguiente forma: en un vial de 10 mL se agregan 0,1 mL de KI 0,1 M más 1 mL de HCl 0,001 M y se completa hasta 3 mL con agua desionizada. Se agregan 100 mg de yodo resublimado y se agita para disolver la mayor cantidad posible de I_2 . De esta solución

se toman alícuotas de 0,1 a 0,08 mL que se colocan en viales de 10 mL y se afora a un volumen a 3 mL con agua desionizada. Se mide la absorbancia de cada solución a la longitud de onda $\lambda = 352 \text{ nm}$ y se utilizando agua desionizada como blanco (Palmer 1984), se determina la concentración de I_3^- , la cual se gráfica contra la absorbancia.

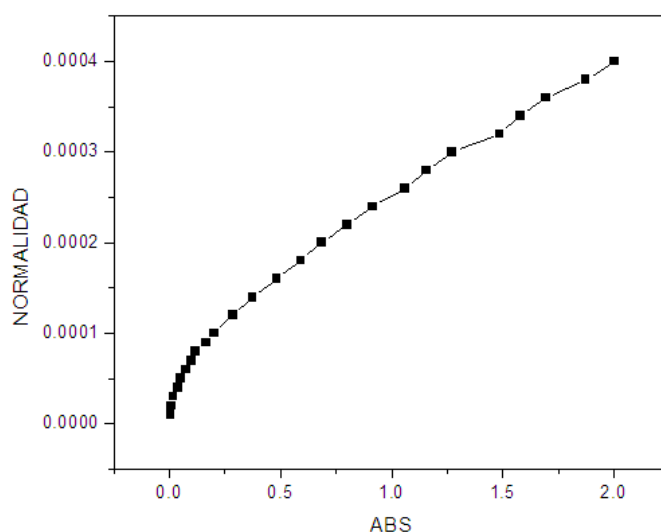


Figura 6.19 Curva de calibración del yodo.

Aproximación de la curva de calibración: Con ayuda del programa Matlab obtenemos una aproximación más certera de la curva de calibración y la ecuación de regresión que la representa:

$$y = 9.311 \cdot 10^{-5} x^9 - 0.001106 x^8 + 0.005502 x^7 - 0.01491 x^6 + 0.02392 x^5 - 0.02321 x^4 + 0.01336 x^3 - 0.004353 x^2 + 0.009318 x - 9.386 \cdot 10^{-6} \quad (6.15)$$

En la ecuación 6.15 la variable y representa la concentración normal y la variable x es la absorbancia.

Una vez realizada la aproximación de la curva de calibración y con la ecuación de regresión (ecuación 6.15) se puede calcular la concentración de yodo según la

absorbancia de las soluciones absorbentes de cloro en la trampa, al final de un muestreo en la electrólisis.

b) Preparación de las soluciones absorbentes

Solución absorbente A: Se prepara disolviendo 13,6 g de fosfato monopotásico; 14,2 g de fosfato disódico (ó 35,8 g de fosfato disódico dodecahidratado) y 10 g de yoduro potásico, en agua destilada, completándose hasta 1 litro. Esta solución es estable durante varios meses, conservada en frasco de color ámbar y bajo refrigeración.

Solución absorbente B: Se prepara diluyendo 10 ml de ácido acético gracial p.a. 96%, hasta 100 ml con solución absorbente A (pH 6.8). Esta solución debe prepararse con la mínima antelación posible a la toma de muestra y almacenarse en frasco ámbar, al abrigo de la luz y preferentemente bajo refrigeración, en tanto no sea utilizada.

c) Muestreo y determinación de la eficiencia de evolución de oxígeno.

Primeramente se determina la concentración del Cl_2 para cada electrodo por medio de una electrólisis de 300 ml de agua con una concentración de 3.5 % de NaCl y una densidad de corriente constante de 1000 A/m^2 por 1hr haciendo borbotear los gases provenientes del ánodo en la solución absorbente B.

Cuando se registró una elevada concentración de cloro, o bien se apreció que en el transcurso de la captación la solución absorbente se coloreó sustancialmente de amarillo, se diluyó el volumen de la muestra, sin perder de vista la concentración del

muestreo. La concentración de cloro se define, tomando como referencia el cálculo estequiométrico como el 100% de Cl_2 producido bajo las mismas condiciones de corriente y tiempo, menos la concentración de Cl_2 obtenida de la electrólisis valorada por iodimetría. Por lo que se obtiene la concentración de cloro producida por este electrodo, de tal manera que la eficiencia de evolución de oxígeno será la diferencia del 100% menos el porcentaje de cloro evolucionado en la electrólisis.

En la figura 6.20 se muestra la celda utilizada y el borboteo del Cl_2 en la solución absorbente para determinar la eficiencia de evolución de oxígeno.

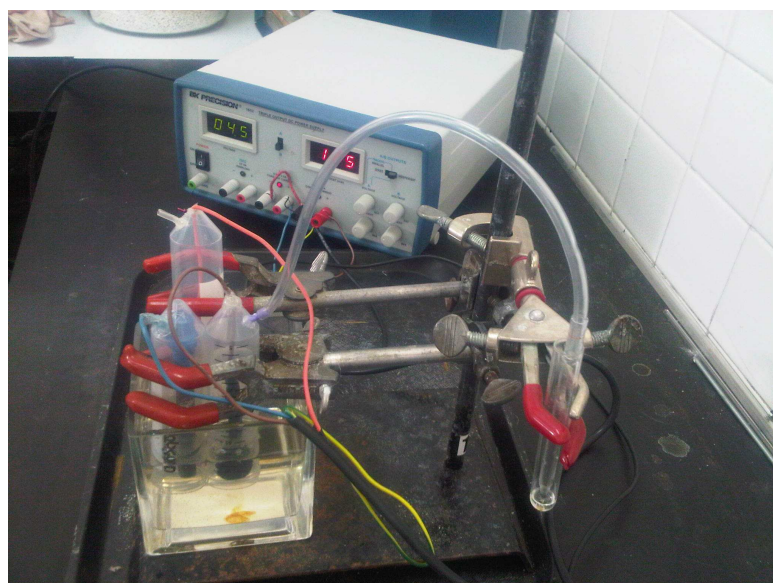


Figura 6.20. Celda utilizada para determinar la eficiencia de evolución de oxígeno.

En la gráfica 6.21 se observa que efectivamente todos los electrodos favorecen al O_2 e inhiben la evolución del Cl_2 por acción directa del MnO_2 . Se aprecia que los electrodos como el **TiIrO₂MnFeV** y TiIrO₂MnFeVCo tienen un mejor desempeño inhibiendo la producción del cloro y la elasticidad que provén las trazas de los metales como el Fe, V más que las del Co, reducen la probabilidad de grietas en la superficie de

los ánodos. En comparación con el electrodo de MnO_2 que al tener menor elasticidad permite mostrar a través de las grietas, la capa intermedia de IrO_2 aumentando la evolución de Cl_2 como se verá más adelante, sin embargo el electrodo con solo IrO_2 sin el recubrimiento catalítico del MnO_2 logró una eficiencia superior al 80% lo cual no es tan malo.

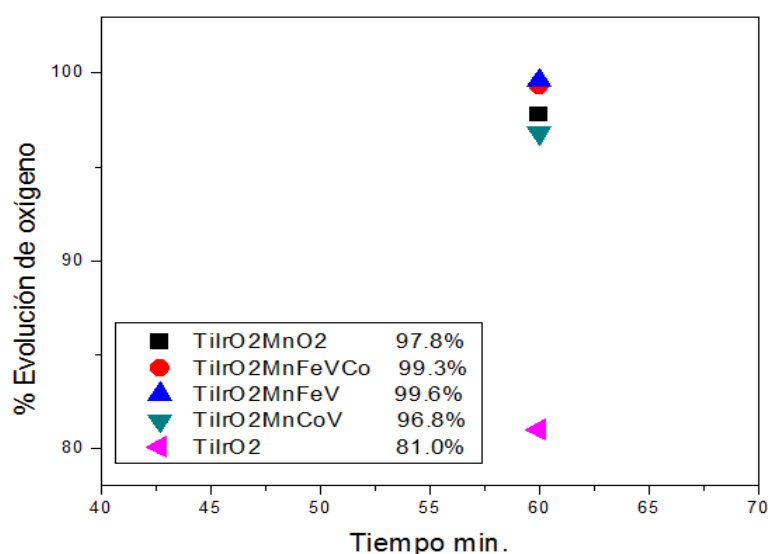


Figura 6.21. Eficiencia de evolución de oxígeno obtenida de los diferentes electrodos.

Con base en estos resultados, el ánodo de **TiIrO₂MnFeV** representa una opción viable fundamentada en la acción catalítica en agua de mar, la estabilidad para la evolución del O_2 sobre la del Cl_2 y la duración del tiempo de electrólisis bajo ambientes y condiciones extremos.

6.2.5 Selección del tiempo de electrodeposición de Ti/IrO₂/MnFeV.

Una vez seleccionado la combinación de los materiales (**Ti/IrO₂/MnFeV**), el siguiente paso es determinar el tiempo de electrodeposición ideal de la película de MnFeV. Estos tiempos no deberán de ser mayores a 60 minutos, ya que el incremento de tiempo de electrodeposición aumentará el grueso de la película de MnFeV y podría

causar al poco tiempo de la electrólisis el desprendimiento de esta película y el aumento de grietas. Para lograr lo anterior, se realizaron las voltametrías mostradas en la figura 6.22 con diferentes tiempos de electrodeposición (15, 30, 45, 60 minutos) de MnFeV sobre el sustrato de TiIrO_2 a una densidad de corriente de 600 A/m^2 y una temperatura de 90°C con el fin de determinar el tiempo ideal de la película de MnFeV óptima para la electrólisis.

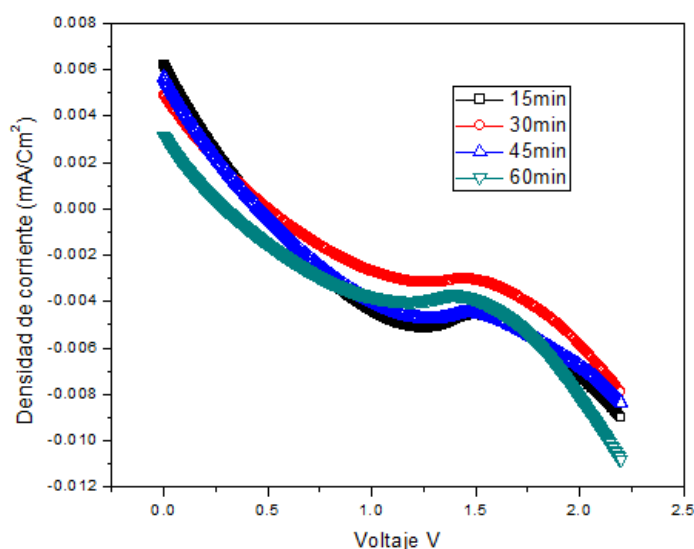


Figura 6.22. Voltametrías de diferentes tiempos de electrodeposición de WE: $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$ y CE:PtRE: Ag/AgCl .

De las voltametrías se puede observar que los tiempos de electrodeposición que generan una película más catalítica son los referentes a 15 minutos y 60 minutos de electrodeposición, ya que se aprecia una mayor corriente en el mismo nivel de voltaje.

Para valorar el mejor tiempo de electrodeposición es necesario llevarlos a niveles de sobre potencial en una electrólisis de agua de mar en una solución de NaCl al 3.5% equivalente a 0.6 M con una densidad de corriente constante de 1000 A/m^2 y observar su comportamiento resistivo a lo largo de dos horas.

Como se puede observar en las figuras 6.23(a) y 6.24(a) el comportamiento es más estable en la película de 60 minutos de electrodeposición en comparación con la electrodeposición de 15 minutos. Esta última presenta una tendencia creciente de la resistencia de la celda en sobrepotencial como se aprecia en la figura 6.23 (b). Esto es debido a que la electrodeposición de MnFeV no fue suficiente como se aprecia en la electrodeposición de 60 minutos, que se mantiene estable a lo largo de las dos horas de electrólisis en sobrepotencial figura 6.24 (b).

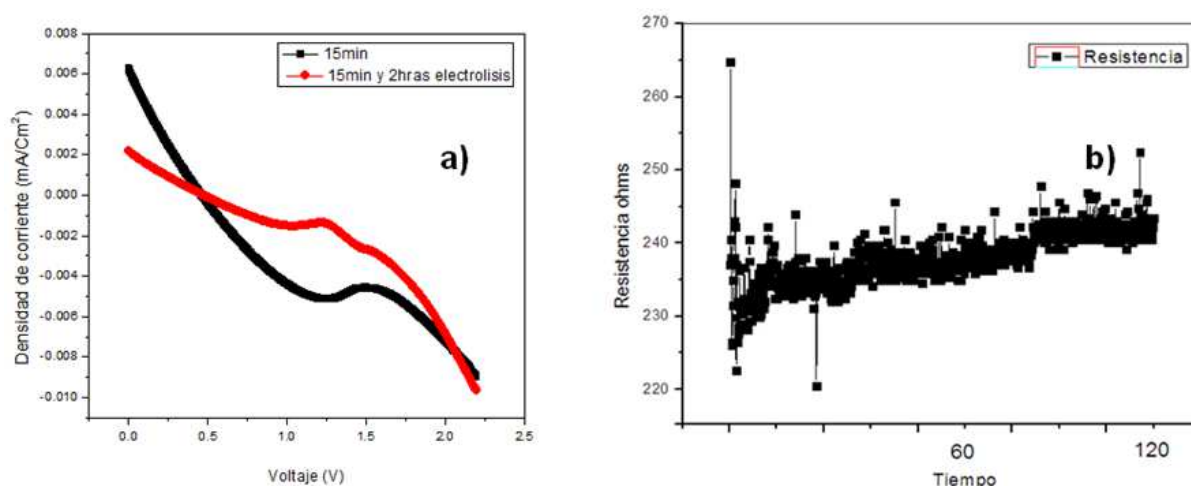


Figura 6.23. a) Voltametrías de 15 min de electrodeposición de MnFeV antes y después de 2 horas de electrólisis. b) Comportamiento resistivo de la celda a lo largo de la electrólisis en sobrepotencial.

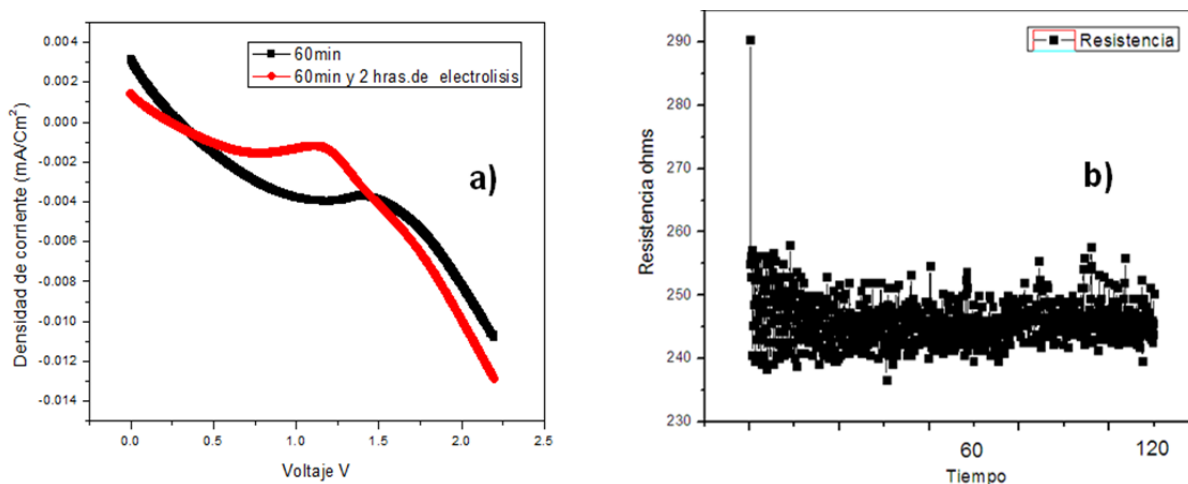


Figura 6.24. a) Voltametrías de 60 minutos de electrodeposición de MnFeV antes y después de 2 horas de electrólisis. b) Comportamiento resistivo de la celda a lo largo de la electrólisis en sobrepotencial.

6.2.6 Caracterización estructural del electrodo Ti/IrO₂/MnFeV mediante SEM y EDS.

Este análisis nos permitió observar la degradación que sufren los ánodos y nos dan una idea del porqué ocurre. En las figuras 6.25 y 6.26 se muestran micrografías SEM de la superficie de los electrodos de Ti/IrO₂/MnFeV a diferentes ampliaciones antes y después de la electrólisis. En la figura 6.25(b) se puede observar un aumento en la anchura de las grietas, en comparación a las de la figura 6.25(a), y en su pronunciación debido a que las burbujas formadas entre las grietas producen un deterioro mecánico y el desprendimiento de la capa de MnFeV de la superficie del ánodo, limitando así su vida útil. Razón por la cual se buscaron alternativas como lo es el flujo del electrolito, que desprende la burbuja de entre las grietas, evitando que crezca y cause daños como se tratará más adelante.

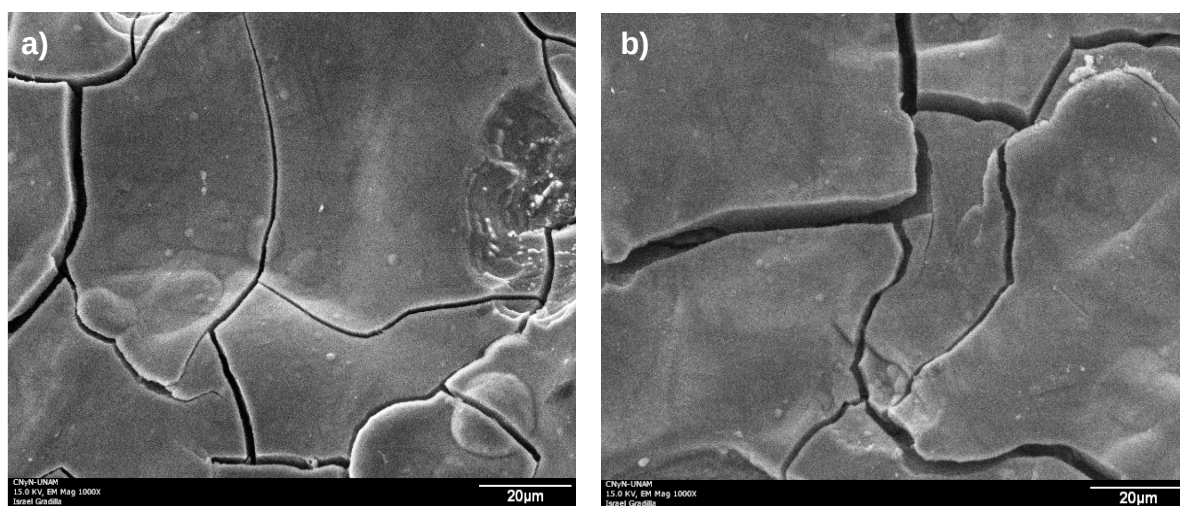


Figura 6.25. SEM del electrodo de Ti/IrO₂/MnFeV (1000X) a) antes de la electrólisis b) después de la electrólisis.

En la figura 6.26 (b) se observa que la superficie se encuentra más suavizada por el desgaste de la electrólisis en comparación con la figura 6.26(a) que presenta una superficie más rugosa. Mostrándonos la predilección de los iones por los bordes y picos que propician con mayor facilidad la evolución de los gases en estas áreas.

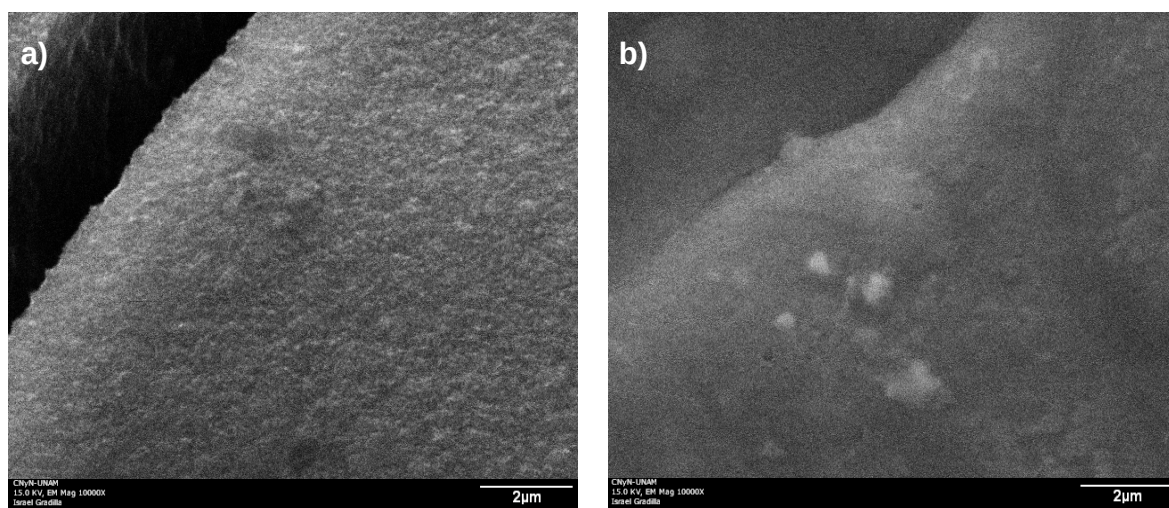


Figura 6.26. SEM del electrodo de Ti/IrO₂/MnFeV (10000X) a) antes de la electrólisis b) después de la electrólisis.

En el análisis de espectroscopía por dispersión de energía (figura 6.27), se muestran los principales elementos químicos del electrodo de **Ti/IrO₂/MnFeV** antes de la electrólisis, resalta la presencia de oxígeno, manganeso, vanadio y azufre (este último procedente del sulfato de Mn). Se notó que no aparecen trazas del hierro debido a la pequeña concentración de estos reactivos en la electrodeposición.

En la figura 6.28 se muestra la composición química del electrodo de **Ti/IrO₂/MnFeV** después de la electrólisis. Se observa la aparición de titanio debido al desgaste mecánico del recubrimiento en las grietas, así como la presencia de oxígeno, manganeso, vanadio y sodio, este último por el uso de cloruro de sodio en la electrólisis.

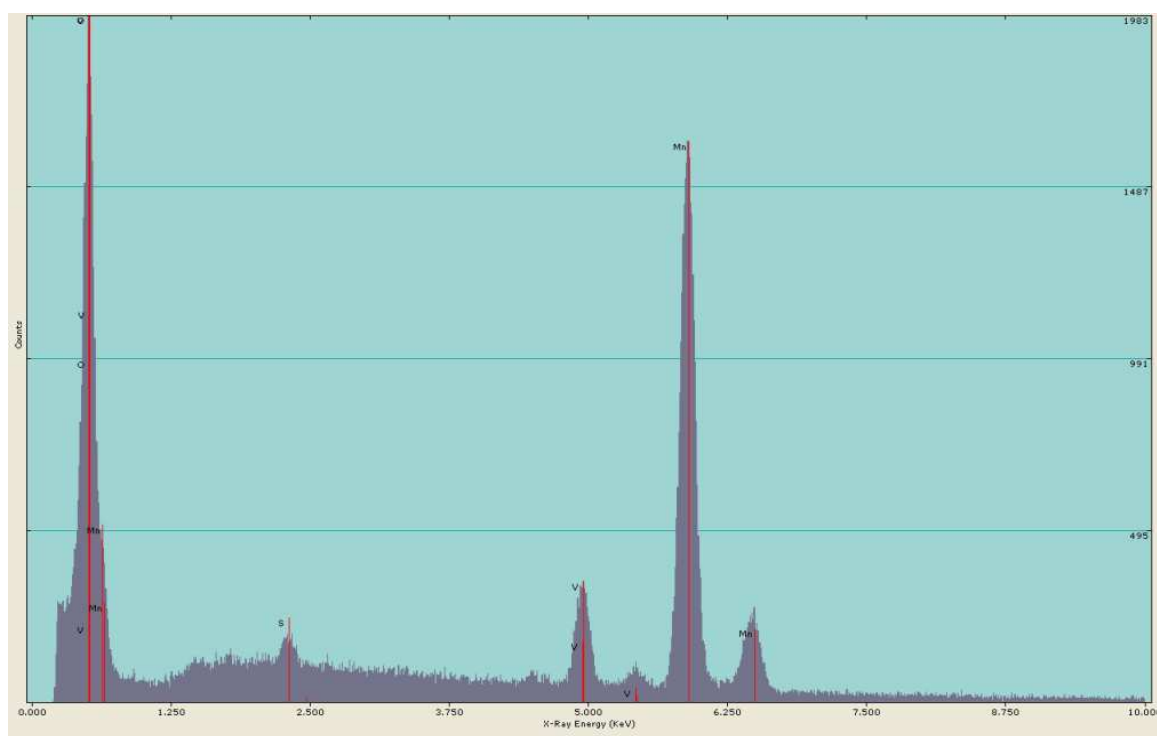


Figura 6.27. Composición química del electrodo de Ti/IrO₂/MnFeV antes de la electrólisis.

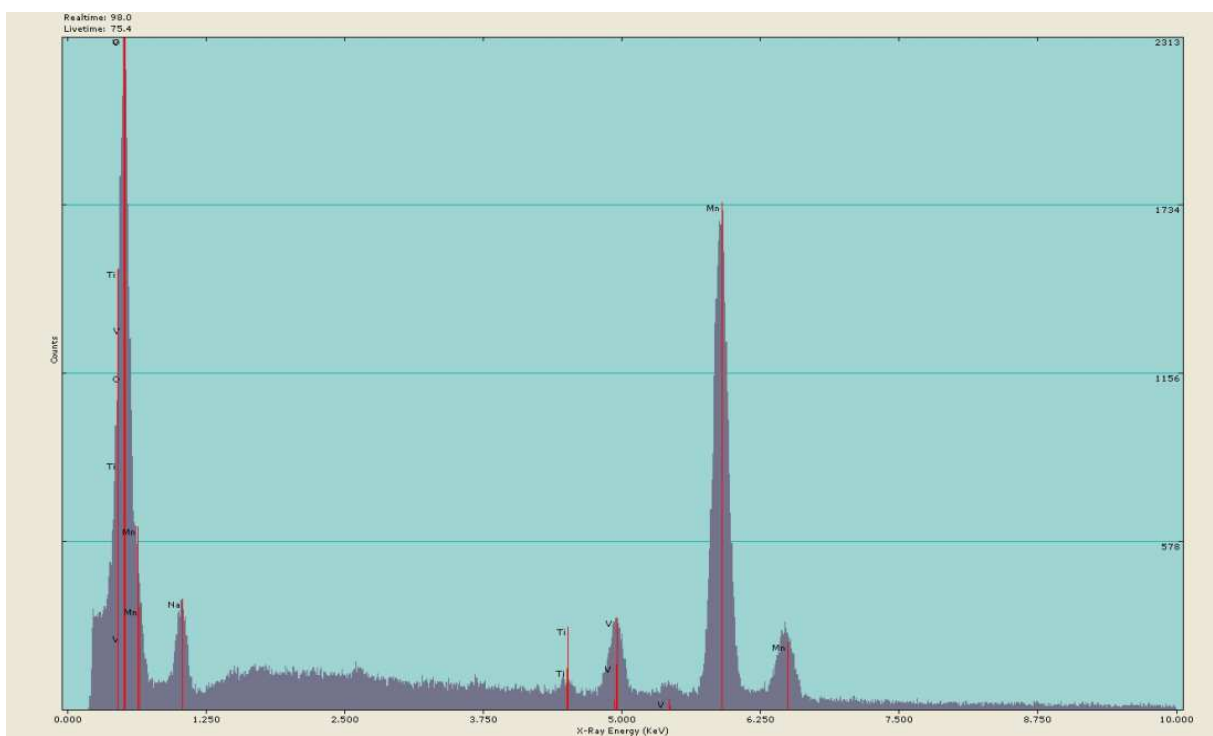


Figura 6.28. Composición química del electrodo de Ti/IrO₂/MnFeV después de la electrólisis.

6.2.7 Análisis del electrodo Ti/IrO₂/MnFeV mediante la técnica de difracción de rayos X

En la figura 6.29 se muestran los patrones de difracción de rayos X y los picos característicos de las diferentes composiciones anódicas a lo largo del proceso de fabricación del electrodo Ti/IrO₂/MnFeV. En los patrones de rayos X de Ti, IrO₂, Ti/IrO₂/MnO₂ donde se aprecian los picos en 37°, 42°, 56° y 67°. Estos picos son característicos del compuesto gama óxido de manganeso γ-MnOOH siendo este el elemento clave para este tipo de ánodos (PDF cart 41-1379, PDF cart 01-075-8559).

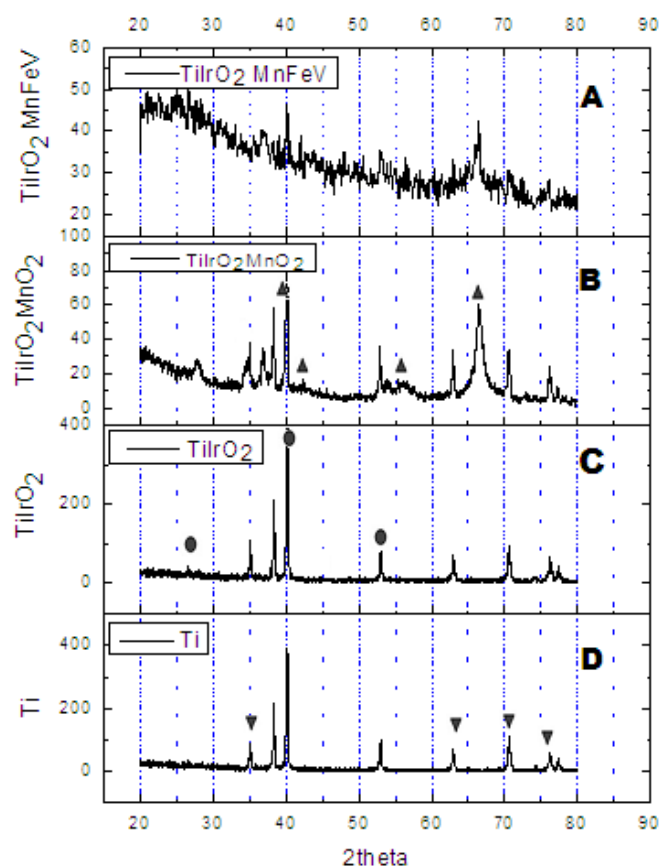


Figura 6.29. Patrón de difracción de rayos x antes de la electrólisis.

Con la finalidad de observar el deterioro electroquímico que sufren los ánodos en presencia del cloro y su interacción con la película de MnFeV, se realizaron dos electrólisis una con NaCl al 3.5% y otra con solo NaOH a la misma concentración por un tiempo de 2 horas para saber cómo afecta el cloro en este ánodo.

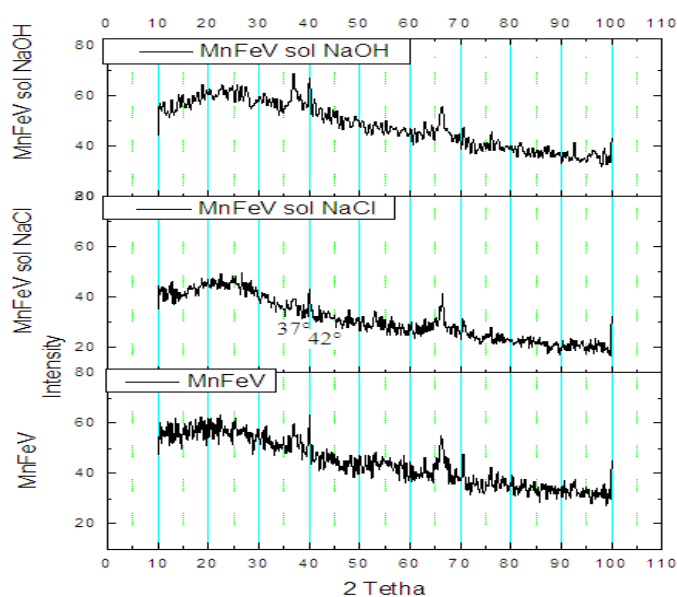


Figura 6.30. Patrón de difracción de rayos X después de la electrólisis.

En la figura 6.30 se muestra el patrón de difracción de rayos X en donde se revelan el ambiente extremo al que se someten los electrodos en presencia del Cl_2 . Observamos que los picos 37° , 42° característicos del $\gamma\text{-MnO}_2$ se atenúan por la acción de evasión del Cl_2 degradando esta película, en comparación con la electrólisis con solución alcalina de NaOH, que se mantuvo el patrón de rayos X constante, ya que solo evolucionó O_2 .

6.2.8 Selección de la arquitectura de la celda electroquímica

El diseño de la arquitectura es otra forma de optimizar el desempeño de la celda electroquímica analítica, como lo es el manipular y controlar el ambiente iónico local. A continuación se describen la integración de algunas características que permiten disminuir la resistencia eléctrica, así como el sobrepotencial de la celda y el deterioro mecánico del que ya se había hablado anteriormente.

6.2.8.1 El flujo del electrolito.

Con la finalidad de resolver el problema observado en la sección anterior, como lo es el deterioro mecánico por el crecimiento de la burbuja entre las grietas figura 6.32(a) y su posterior caída de material observado en el ánodo de $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$ figura 6.32(b). Se propuso el diseño mostrado en la figura 6.31(a). Este requirió de una bomba de agua para proporcionar a la celda electrolítica, un flujo constante figura 6.31(b), la implementación de un flujo con estas características tiene como finalidad desprender la burbuja de O_2 antes de que crezca entre las fracturas del ánodo (figura 6.32) produciendo el desgaste mecánico debido a la evolución de cloro. La implementación de un flujo constante en el diseño evitará que se produzca un desprendimiento del material en pedazos de placas, material que al desprenderse deja de participar en la reacción, limitando la vida útil del ánodo.

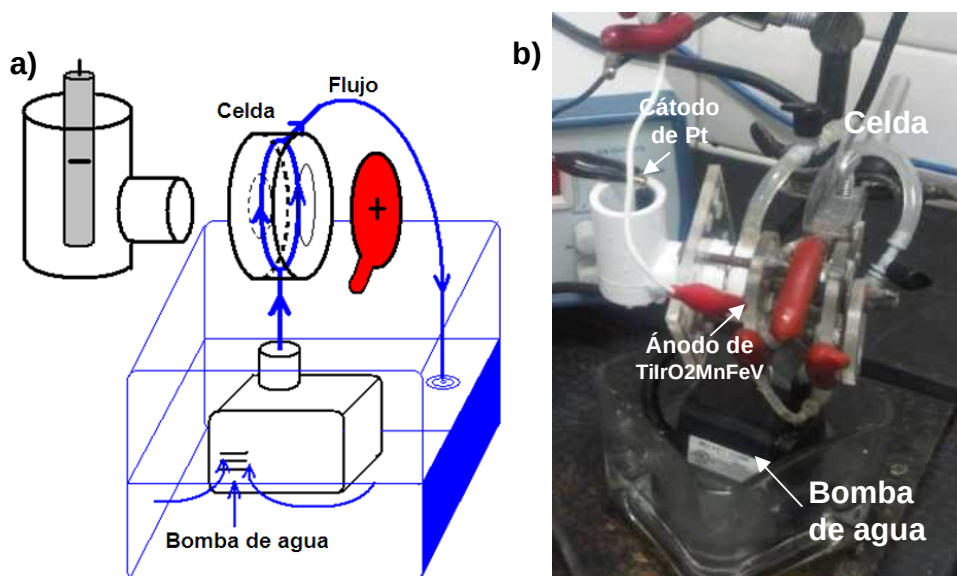


Figura 6.31. a) Arreglo experimental de la celda. b) bomba de agua conectada a la celda electrolítica.

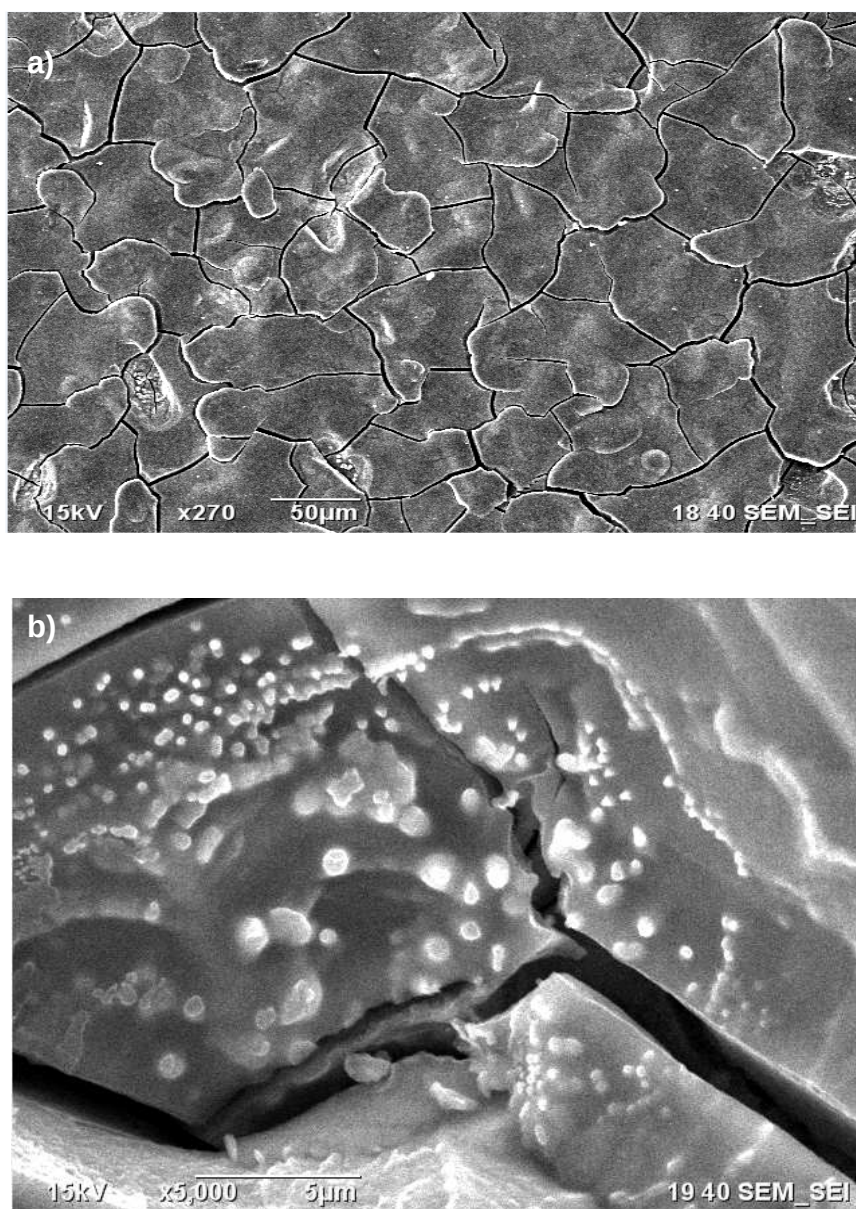


Figura 6.32. Fracturas formadas en el ánodo de TiO_2MnFeV . a) 270X b) 5000X.

Al realizar las pruebas con este flujo en la celda, encontramos que el pH del ánodo desciende rápidamente en la electrólisis, tornándose un ambiente ácido por acumulación de protones H^+ al liberar el Cl_2 y O_2 . Alternativamente el cátodo comienza a cambiar fuertemente a alcalino OH^- , al liberar H_2 . Razón por la que al suprimir la polarización o implementar un flujo en el electrolito, los iones H^+ y OH^- quedan libres del

efecto del potencial recombinándose entre ellos formando agua, dando lugar a un ambiente iónico menos agresivo para los electrodos.

Ventajas del flujo

- El flujo permite desprender la burbuja evitando que crezca entre las fracturas ocasionando el deterioro mecánico y la pérdida de material.
- Este diseño homogeniza el pH en toda la celda, evitando el pH extremo desarrollado a los lados de los electrodos.

Desventajas del flujo

- Requiere el gasto adicional de la bomba y del consumo de energía de ésta.

El flujo producido por una bomba de agua presenta ventajas y desventajas, más adelante se explicará la manera de incorporarlo a la arquitectura de la celda analítica final, tratando de minimizar los contras de este diseño como lo es el costo adicional de la bomba de agua y el consumo extra de energía para producir el flujo dentro de la celda apoyándonos en la Magnetodinámica.

6.2.8.2 La polarización

El siguiente experimento se realizó con la celda mostrada en la figura 6.33 con una electrólisis de agua de mar 3.5% por 150 min, y una densidad de corriente de 1000 A/m², a corriente constante con el cátodo común. La celda fue construida con tubos

PVC, y consiste de tres electrodos (dos ánodos y un cátodo) alimentada por una fuente de voltaje doble, marca BK PRECISION. Esta celda tiene el cátodo compartido de Pt al centro y dos ánodos a los extremos. Uno de los ánodos es de $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$ y el otro de grafito. Esto con el objetivo de comparar el desempeño en la evolución preferente del O_2 en el ánodo de $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$, así como el Cl_2 evolucionado con mayor facilidad en el de grafito, que es utilizado como electrodo de sacrificio, atrayendo a cada ánodo diferentes especies del electrolito reduciendo la cantidad de Cl_2 en el ánodo de $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$.



Figura 6.33. Celda electroquímica de PVC con tres electrodos.

En la figura 6.34 se muestra una gráfica de voltaje como función del tiempo de este experimento de polarización con 2 ánodos y 1 cátodo, en donde se puede apreciar que el O_2 en el ánodo de MnFeV evoluciona a un voltaje ligeramente mayor que la evolución del Cl_2 en el electrodo de grafito. Esto se debe a que la reacción que ocurre en este último electrodo incluye la formación de otras especies, tales como NaClO y

CIO, que favorecen a la conducción iónica. Observamos también que la diferencia de potencial no es significativa debido a la resistencia eléctrica que puedan sumar las capas del electrodo de $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnFeV}$ y las reacciones que se llevan en éste, intercambiando esa pequeña diferencia de resistencia por incrementar la vida útil del electrodo, ya que al finalizar esta prueba el ánodo de grafito presentaba desgaste en forma de porosidad en su superficie, denotando una pérdida de su masa. La figura 6.34 muestra también un patrón eléctrico entre las dos gráficas de evolución de ambas especies debido a que los dos ánodos comparten el mismo electrolito y entran en competencia electrolítica.

En este proceso, el ánodo de $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnFeV}$ de menor voltaje, actúa como cátodo (reduciéndose) con referencia al otro ánodo de grafito, esto provoca el acotamiento de la vida de la película de MnFeV y su desprendimiento en forma de láminas debido a la polarización, dicho de otra manera se lleva a cabo un proceso utilizado industrialmente para la limpieza de metales, a través de la reducción catódica.

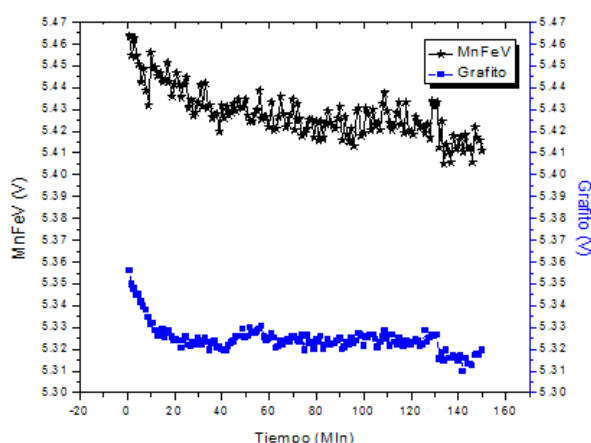


Figura 6.34. Gráfica de voltaje vs tiempo de una doble electrólisis al 3.5% de NaCl, usando un ánodo de $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnFeV}$, un ánodo de grafito y un cátodo de platino en competencia iónica.

Se concluye que el Cl_2 evoluciona más fácilmente que la reacción del O_2 por lo que un electrodo de grafito como ánodo es ligeramente más catalítico que el electrodo de $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnFeV}$, y que al estar juntos 2 ánodos compartiendo el mismo electrolito dentro de una celda entran en competencia iónica y mantienen una relación directa entre ánodos. Por lo que el uso de un ánodo de sacrificio de grafito no es la mejor alternativa para reducir las especies de Cl_2 en el ánodo de $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnFeV}$. Por lo tanto si se pretende utilizar en algún proceso secundario con el electrolito como se verá más adelante es necesario que no se encuentren dos ánodos compartiendo la misma celda electrolítica. De tal manera que si se requiere un proceso secundario con el electrolito, se efectúe en electrolisis sucesivas e independientes como se tratará en otra arquitectura más adelante, con la reutilización del electrolito.

6.2.8.3 Ambiente iónico local

Otra forma de reducir el sobre potencial es controlando el ambiente iónico local en los electrodos. La naturaleza de la electrólisis puede variar notablemente según el electrolito y las especies iónicas disponibles asociadas a éste. Una forma de lograr esto es por medio de la separación en medias celdas. En el caso específico del agua salada la concentración de NaCl , la temperatura, presión, pH , sobre potencial y el tipo de celda electrolítica podrían formar durante la electrólisis un gran número de especies como las mostradas en la figura 6.35. Partiendo de un electrolito que contiene en un inicio solo H_2O y NaCl , podemos modificar el ambiente iónico y manipular las especies a formar y aprovechar estos residuos y convertirlos en ganancias para el proceso, obteniendo una gran variedad de reactivos de valor comercial en la industria del cloro (Cl_2), como son el hidróxido de sodio (NaOH), el hipoclorito de sodio (NaClO), el

hipoclorito (ClO^-) ácido clorhídrico (HCl), etc. El cloro juega un papel fundamental de la vida diaria en un sin número de aplicaciones como lo son la producción de plásticos, fármacos, insecticidas, tratamientos de aguas, impermeabilizantes entre otros.

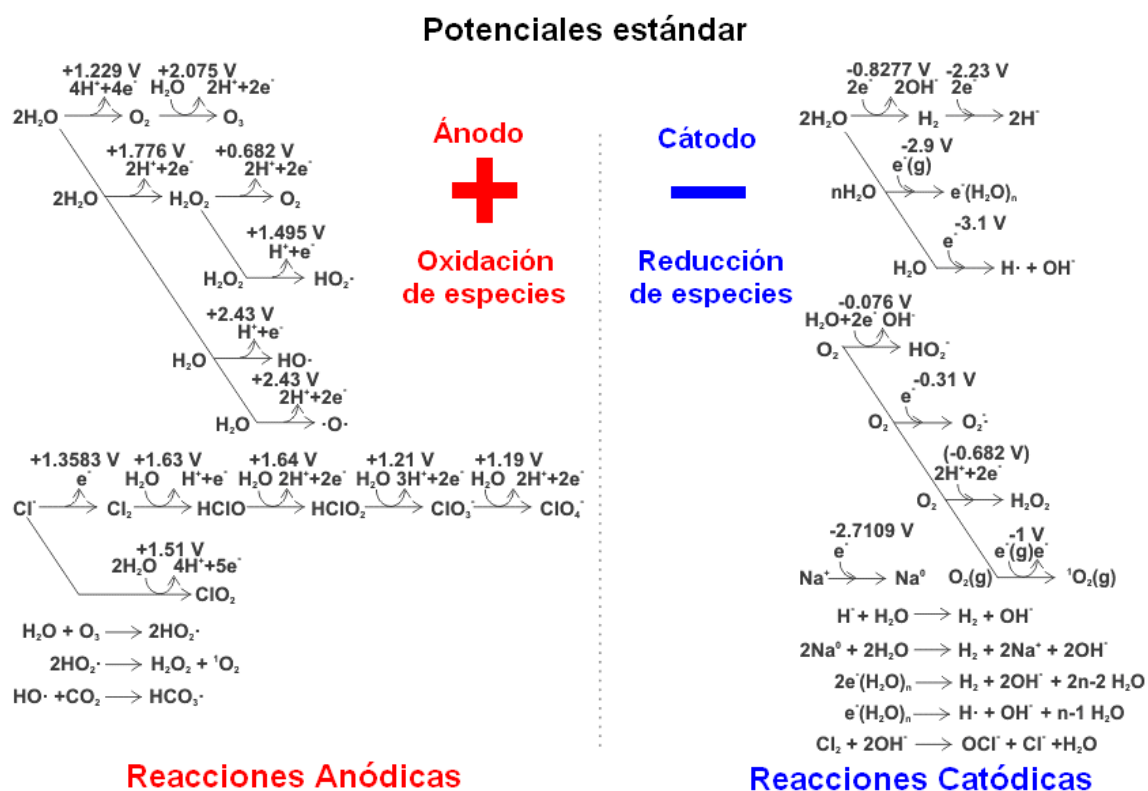


Figura 6.35. Reacciones ocurridas en los electrodos durante la electrólisis.

En la figura 6.35 se presentan las posibles reacciones electroquímicas que pueden llevarse a cabo en los respectivos electrodos. En las reacciones presentadas, los potenciales expresados son con referencia al electrodo de hidrógeno.

El objetivo de esta sección es anteponer las bases de la forma de manipular los ambientes iónicos que favorezcan a la celda electroquímica analítica reduciendo el

sobrepotencial y la resistencia eléctrica. De tal manera que permita marcar las diferencias entre los procesos que a continuación se exponen.

Una *electrólisis convencional* está compuesta de una cuba de agua donde están sumergidos dos electrodos (el ánodo y el cátodo) en un electrolito y no se cuenta con ningún tipo de separación entre medias celdas. Esto propicia el intercambio iónico y la recombinación espontánea entre iones a lo largo de la electrólisis.

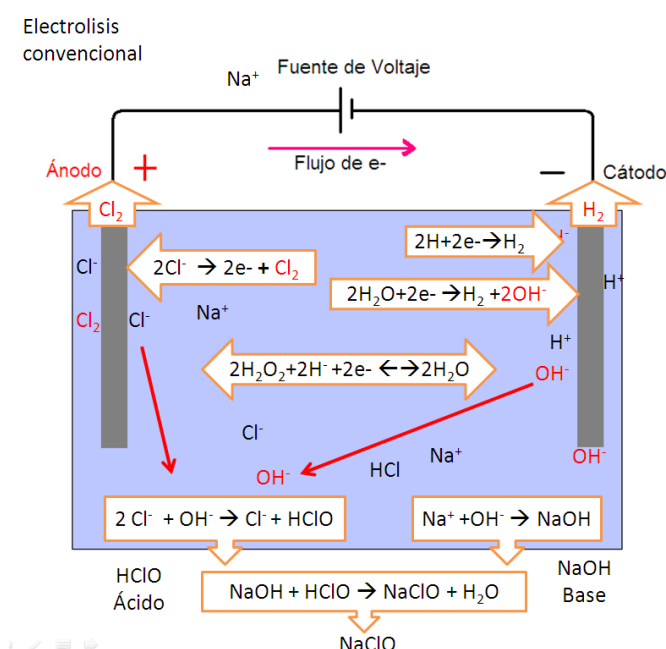


Figura 6.36. Reacciones ocurridas en los electrodos durante la electrólisis sin obstáculo.

En la figura 6.36 se muestra un ejemplo de las reacciones que pueden llevarse en una electrólisis donde los iones no tienen ningún obstáculo más allá del potencial de polarización formando Cl₂, H₂ gaseoso, ácidos, bases y su respectiva recombinación de especies neutralizándose, así como la formación de agua en el transcurso de la electrólisis.

6.2.8.4 Filtro de teflón

La separación del ánodo y del cátodo en medias celdas por medio de un material que permite la conducción iónica, como son los asbestos contaminantes también permiten discriminar las reacciones que ocurren entre electrodos, en este caso se reemplazaron por un filtro de teflón con un tamaño de poro de 66 micras (figura 6.37) mejorando el funcionamiento de la celda. El filtro actúa como una interfaz mediana por lo que todos los iones de las especies son capaces de atravesarla, a excepción del ion Cl^- , lo cual produce un gradiente de concentración y evita la recombinación espontánea mientras no se retire el potencial de polarización. Los iones pueden viajar rápidamente a través del teflón, del ánodo al cátodo, por difusión y migración, por lo que ocurren reacciones con el cloro como es el HClO y el NaClO en el ánodo y de H_2 gas en el cátodo dejando a su paso iones de OH^- que reaccionan con el Na^+ formando NaOH .

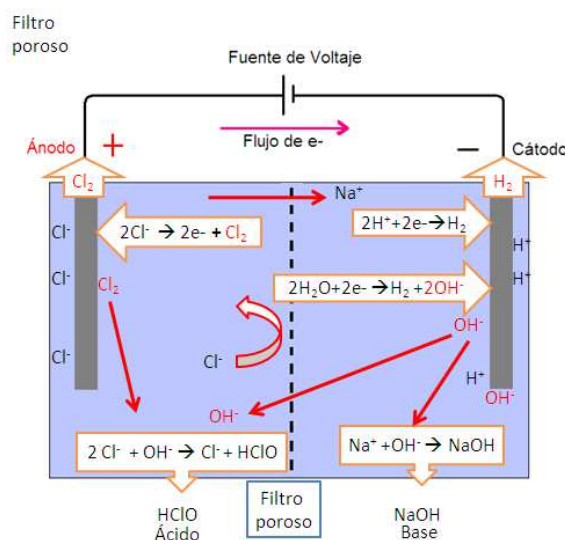


Figura 6.37. Reacciones ocurridas en los electrodos durante la electrólisis usando un filtro poroso.

6.2.8.5 Membrana iónica

Una de las propiedades más importantes de las membranas es que permiten la separación de los aniones y los cationes i.e. los iones de sodio y protones lo que conduce a una producción de NaOH en la celda. La membrana está diseñada para no permitir el paso del Cl^- y OH^- (figura 6.38), lo que genera una baja contaminación de hidróxido de sodio (NaOH). De esta manera la contaminación de la NaOH por el cloro es baja.

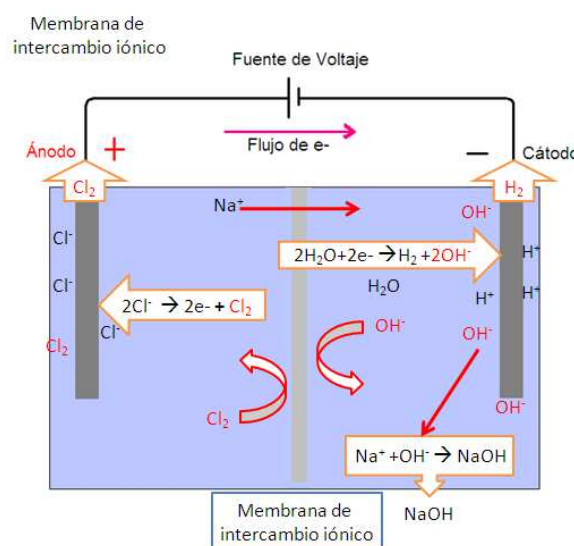


Figura 6.38. Reacciones que ocurren durante la electrólisis usando una membrana de intercambio iónico.

6.2.9 Diseño de la celda analítica

A continuación se describe el diseño de la celda analítica (figura 6.39) desarrollada en este trabajo, la cual permite examinar e integrar las características más sobresalientes de la electrólisis de agua de mar presentada en la sección anterior. Nuestra celda analítica está diseñada para estandarizar y así comparar diversos procesos electrolíticos entre sí, y permite controlar las condiciones iniciales como la

distancia entre electrodos, el área activa, el volumen del electrolito, la densidad de corriente, la concentración y el tiempo de electrólisis, entre otros.

En la figura 6.39(g) se muestra la celda electroquímica completamente ensamblada, en la figura 6.39(f) se observa la celda desensamblada y en las figuras 6.39(a)-6.39(e) se describen sus principales componentes desde diferentes perspectivas.

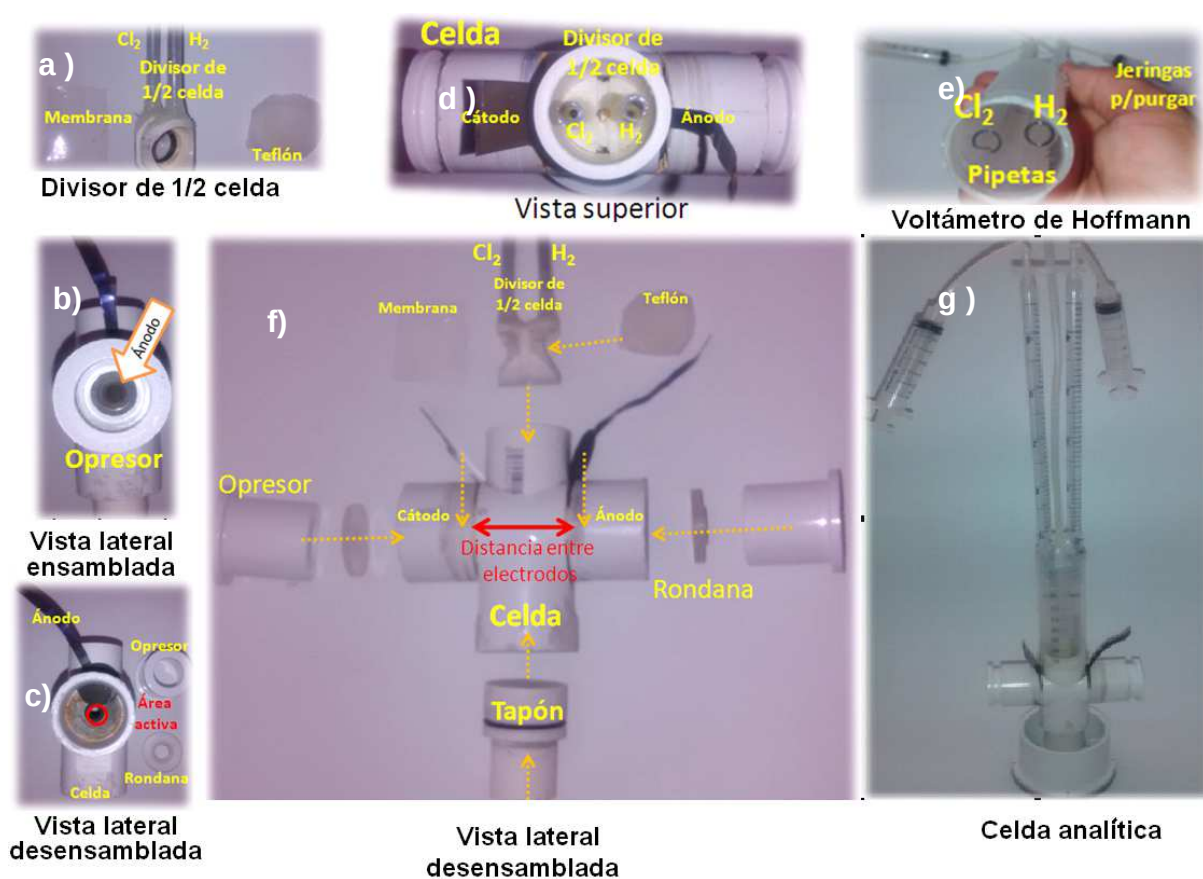


Figura 6.39. Diseño de la celda electroquímica.

6.2.9.1 Descripción de la celda analítica

En la figura 6.39(f) se muestra la parte central de la celda, la cual cuenta con dos ranuras donde se deslizan los electrodos, ánodo y cátodo, de 2 cm de diámetro (3.1416cm^2 de área de sección transversal) al interior figura 6.39(b). El diseño del dispositivo permite exhibir al interior de la celda solo una pequeña área circular activa del electrodo (indicada por un círculo rojo en la figura 6.39(c)) con un diámetro de 0.6 cm. (0.2827cm^2). Una ventaja de este diseño experimental, es que permite reutilizar el electrodo gracias a la reducida área expuesta del mismo. Esto se logra simplemente mediante la exposición de las zonas vírgenes del electrodo, proceso que puede realizarse hasta en tres ocasiones por cara. Otra ventaja de contar con un área reducida expuesta del electrodo es que el equipo no requiere de una fuente de alimentación que consuma una cantidad excesiva de corriente y permite suministrar hasta 500 mA a un voltaje de 12V. Por ejemplo una densidad de corriente de 2000 A/m^2 requiere fijar una corriente aproximada de 56.5 mA para el área expuesta al interior de la celda.

El electrodo fija su posición al ser oprimido uniformemente por la rondana y el opresor. Estas piezas mantienen sellada y libre de fugas la cámara interior, figura 6.39 (b), donde se lleva a cabo la electrólisis. A continuación por la parte superior, figura 6.39 (d), se introduce el separador de media celda, figura 6.40(a), hasta quedar alineado con los electrodos y separando a estos por medio de una membrana o una tela de teflón según sea el caso. El teflón o membrana debe de ajustarse por medio de un empaque circular dentro de la cavidad del separador de media celda manteniendo tensada y a

presión la tela de teflón, figura 6.39(a). El sistema se cierra mediante la colocación de un tapón que se coloca en la parte inferior de la celda, figura 6.39(f).

La polarización de la celda analítica es monitoreada mediante una tarjeta de datos que controla la corriente entre los electrodos (ánodo y cátodo) y toma lecturas de voltaje en la celda electrolítica donde se calculan parámetros como corriente, resistencia, potencia, temperatura, masa, entre otros. Estos datos se almacenan y procesan en una computadora que monitorea el comportamiento resistivo de la celda. El voltámetro de Hoffmann, mostrado en la figura 6.40, se coloca en la parte superior de la celda, para acoplar las mangueras del separador de media celda correspondiente a las salidas de los gases producidos en el interior de las pipetas volumétricas, quedando abierta esta conexión para que libere el electrolito por los gases resultantes de la electrólisis, permitiendo su cuantificación por electrolito desplazado. Las jeringas (figura 6.40) al final de cada pipeta permiten purgar y llenar la columna de electrolito al inicio de cada electrólisis, así como extraer los gases acumulados para su posterior almacenamiento y uso de esta energía en las celdas de combustibles PEM.



Figura 6.40. Voltámetro de Hoffmann.

El Voltámetro de Hoffmann indica, como resultado de varias electrólisis, que la relación estequiométrica es de 1 mol o 1 ml. de cloro por 4.2 moles de hidrógeno aproximadamente, lo que muestra el poder catalítico de MnFeV en el ánodo.

Para conocer el ambiente iónico más favorable para la electrólisis de agua de mar se comparan tres electrólisis con ambientes iónicos distintos una convencional, una con un filtro de teflón y una con membrana iónica, todas bajo las mismas condiciones de concentración de 3.5% wt de NaCl, un electrodo de trabajo (WE) de $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$, un contra electrodo (CE) de Pt, y una densidad de corriente constante equivalente a 2000A/m^2 en un lapso de 2 horas, asegurando así que las tres electrólisis produzcan la misma cantidad de hidrógeno. Basados en la ley de Ohm, si la corriente es constante el voltaje estará en función de la resistencia que presente la celda electrolítica, de manera que si la resistencia disminuye, baja el voltaje y por consiguiente la potencia consumida, haciendo más eficiente la transformación de electricidad de las energías alternas a hidrógeno almacenado. Esta es la manera más sencilla de comparar la eficiencia por medio de una regla de tres, como se verá más adelante.

La electrólisis convencional será considerada en esta comparación como el 100% de gasto total de esta transformación, siendo la referencia comparativa para el cálculo de eficiencia contra la arquitectura de la celda analítica. Ya que este tipo de electrólisis es la que se lleva a cabo en la mayoría de los procesos.

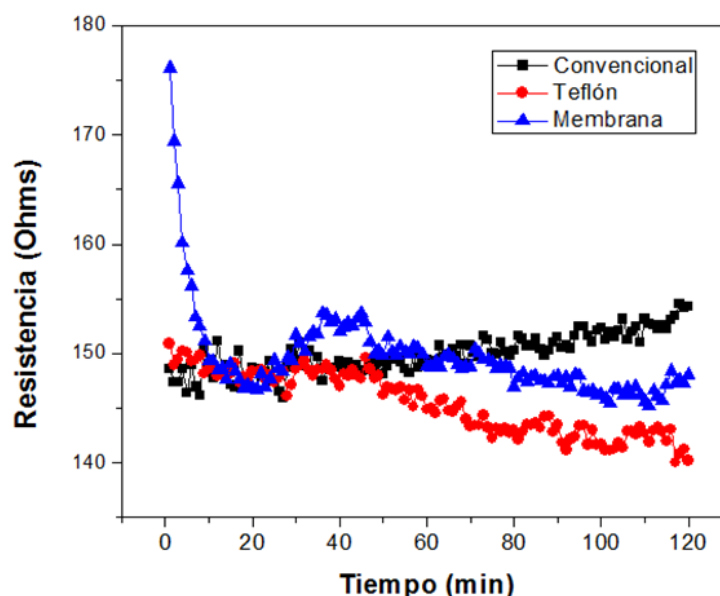


Figura 6.41. Comparación de diferentes configuraciones de celda que varían el ambiente iónico a lo largo de una electrólisis de dos horas, bajo las mismas condiciones iniciales 2000 A/m^2 , WE: MnFeV, CE: Pt, solución NaCl 3.5%.

Los resultados de este experimento se despliegan en la figura 6.41. La electrólisis convencional presenta una resistencia menor al inicio y una tendencia lineal progresiva al incremento de la resistencia (línea negra). Por otro lado, la electrólisis con el filtro de teflón (línea roja) presenta el mejor ambiente iónico, reduciendo la resistencia eléctrica manteniendo esta tendencia de reducción resistiva al paso del tiempo. Por último, la electrólisis con membrana (línea azul), vemos que presenta una gran resistencia al inicio, y un ambiente iónico inestable pero a la baja, probablemente debido a la concentración del pH extremo desarrollado por cada media celda y la falta de intercambio de iones a través de la membrana.

En comparación con la electrólisis convencional que representara el 100% del gasto total, la electrólisis con separación de medias celdas por el filtro de teflón, se obtuvo un 3.96% más de eficiencia. Esta eficiencia puede ser extrapolada a hidrógeno extra producido con una simple regla de tres.

6.2.9.2 Uso de la técnica de magnetohidrodinámica (MHD)

En esta sección se presenta un método o técnica alternativa desarrollada en el área de la magnetohidrodinámica que nos permite reducir la resistencia de la celda electrolítica. El método consiste en la disociación de las moléculas del agua derivado de la electrólisis, dejando a los iones (Cl^- , Na^+ , OH^- , O^- , H^+) susceptibles a la repulsión magnética producto de un imán en la parte inferior de la celda analítica, produciendo el flujo del electrolito, y de esta forma se evita que la burbuja crezca entre las grietas y cause deterioro mecánico en la superficie del electrodo, problema antes mencionado y sin causar un costo de energía extra en la producción del flujo del electrolito, con el agregado de disminuir el sobrepotencial y con él la resistencia.

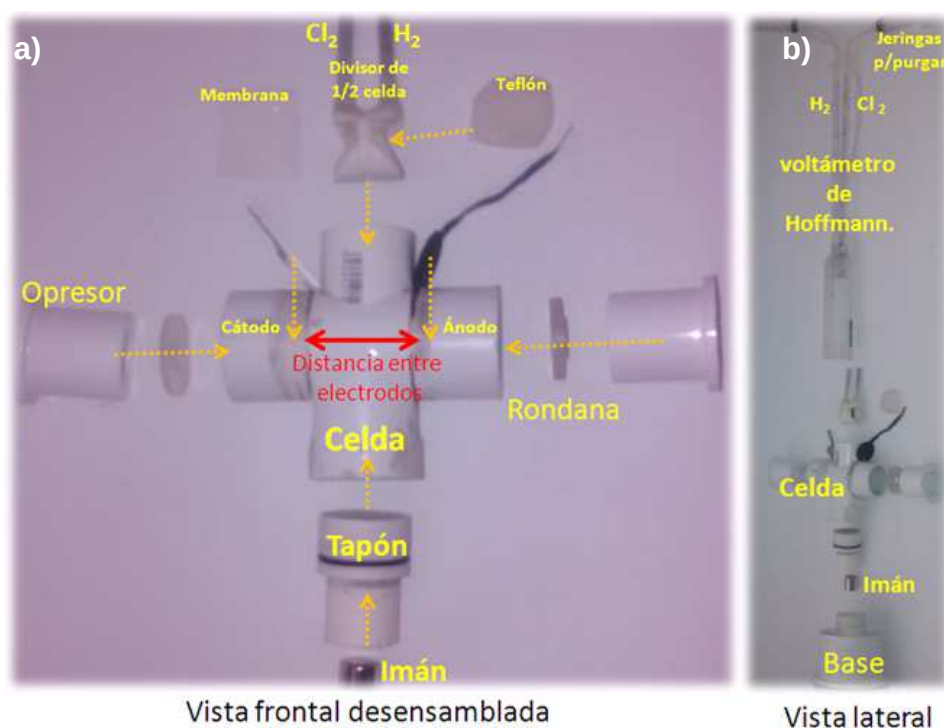


Figura 6.42. Celda electroquímica con imán.

La técnica basada en MHD se implementó a la celda analítica aplicando un campo magnético (B), al insertar un imán de neodimio de 1 Tesla en el interior del tapón

de la base de la celda (figura 6.42) y normal a la corriente entre electrodos. El efecto MHD es producido por acción de la fuerza de Lorentz (figura 6.43),

$$\vec{F} = q(\vec{V} \times \vec{B}) \quad (6.16).$$

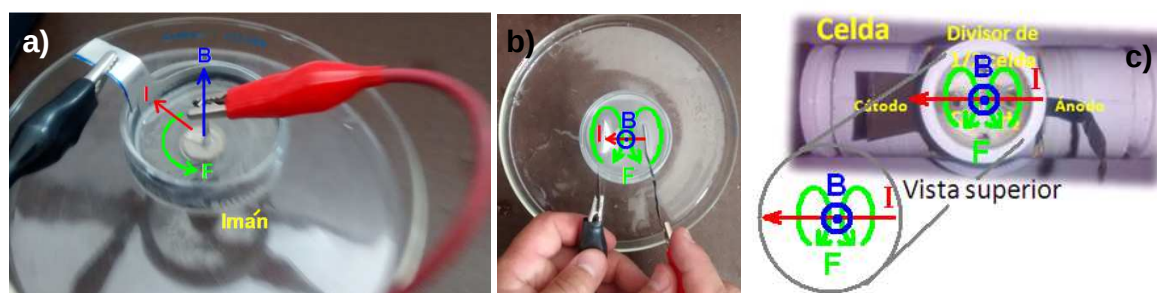


Figura 6.43. MHD aplicada a una celda electroquímica.

En la figura 6.43(a) se observa una celda circular sobre un imán con dos electrodos, uno en la orilla y otro al centro que provoca que el electrolito gire alrededor del ánodo por efecto de la fuerza de Lorentz. En la figura 6.43(b), los electrodos equidistan del centro donde se ubica el imán de la celda. El flujo de las corrientes coincide al centro y luego rodea los electrodos en sentidos opuestos, con una fuerza normal a la corriente (I) y al campo magnético del imán (B), siendo este tipo de movimiento el que ocurre al interior de la celda analítica figura 6.43(c).

Con el fin de conocer el efecto de la implementación del MHD en conjunto con el ambiente iónico. Se repitió el experimento anterior mostrado en la figura 6.41 sin MHD es decir sin imán, y las gráficas se obtuvieron bajo las mismas condiciones iniciales pero con campo magnético (con imán) mostradas en la figura 6.44. es importante resaltar que estos experimentos también se realizaron a corriente constante de 2000A/m^2 por dos horas, garantizando así la misma cantidad de hidrógeno generado en todos los casos con base a las leyes de Faraday. Y como consecuencia el cambio

en la resistencia o voltaje es un reflejo del ahorro energético en la conversión de energía eléctrica a hidrógeno almacenado.

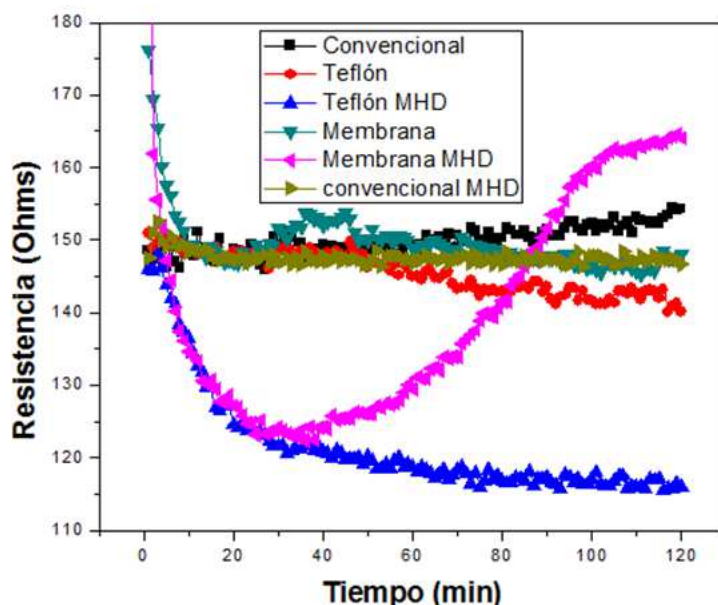


Figura 6.44. Comparación de electrólisis con diferentes ambientes iónicos con y sin MHD (campo Magnético), donde se puede apreciar la reducción dramática que sufre la resistencia cuando se combina la membrana o el teflón con el MHD.

En la figura 6.44 se observa que la electrólisis convencional no es favorecida por acción del campo magnético en comparación con los otros casos, pero mostró un comportamiento resistivo muy estable. En la electrólisis con teflón y en presencia de un campo magnético dicho de otra manera con MHD, donde se observa una gran reducción de la resistencia de la celda, con una eficiencia del 17.45% en contraste con lo observado en el caso con teflón y sin MHD que solo logró una eficiencia del 3.96% y aún después de dos horas de electrólisis la resistencia decrece monotónicamente (línea azul de la figura 6.44).

Como claramente se aprecia en (figura 6.44), las electrólisis más inestable fueron las de membrana iónica, sin campo magnético o sin MHD logrando una eficiencia solo del 0.667% (línea color cyan de la figura 6.44), con MHD (línea rosa de la figura 6.44) con una eficiencia del 7.51% ya que inicia con una gran resistencia mejorando su comportamiento al bajar la resistencia en los primeros treinta minutos de las electrólisis, y debido a un taponeo electrostático en presencia del campo magnético produce una acumulación de iones repelidos al límite de la membrana, impidiendo la migración de iones a través de ésta, aumentando así la resistencia y por ende el voltaje de polarización por mantener el flujo de corriente de acuerdo a la ley de Ohm.

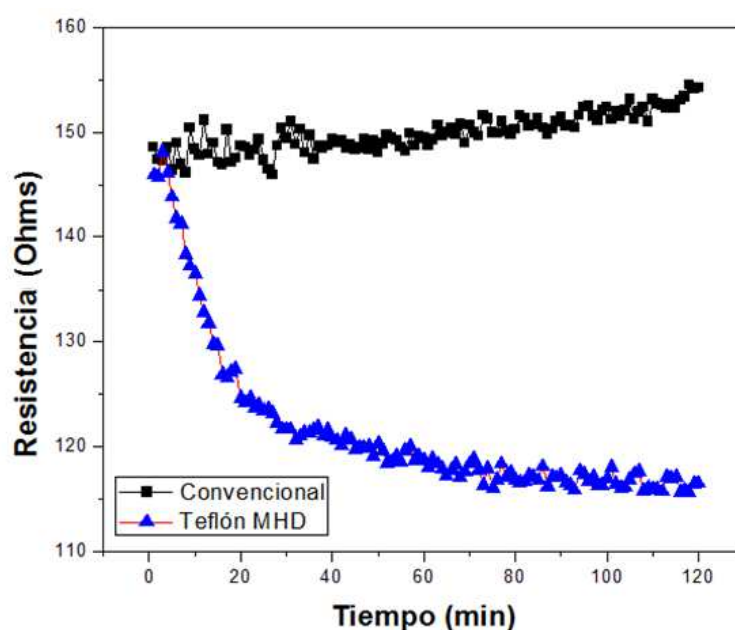


Figura 6.45. Comparación de electrólisis con interfaz de teflón con una electrólisis convencional a 2000 A/m^2 WE: MnFeV CE: Pt solución de NaCl 3.5%.

En la figura 6.45. Se compara el caso de la electrólisis convencional con la electrólisis con separador de teflón y MHD, apreciando la mejora del diseño, Se concluye que el mejor comportamiento es el que presenta la celda electroquímica con el

ánodo $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$, con división de teflón y en presencia de un campo magnético o con MHD. Con este material se logra una reducción de la resistencia logrando una eficiencia del 17.45% en comparación con una electrólisis convencional o típica con los mismos electrodos.

Con esto se busca el mejor comportamiento óhmico posible, ya que a mayor resistencia mayor consumo de potencia para producir la misma cantidad de masa de H_2 , es decir a menor resistencia mayor corriente y mayor producción de hidrógeno por la misma energía.

6.2.10 Medición de la actividad catalítica del electrodo de $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnFeV}$ con diferentes electrolitos

Otro factor importante es conocer que tan catalítico es el ánodo de $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$ en presencia de otros electrolitos.

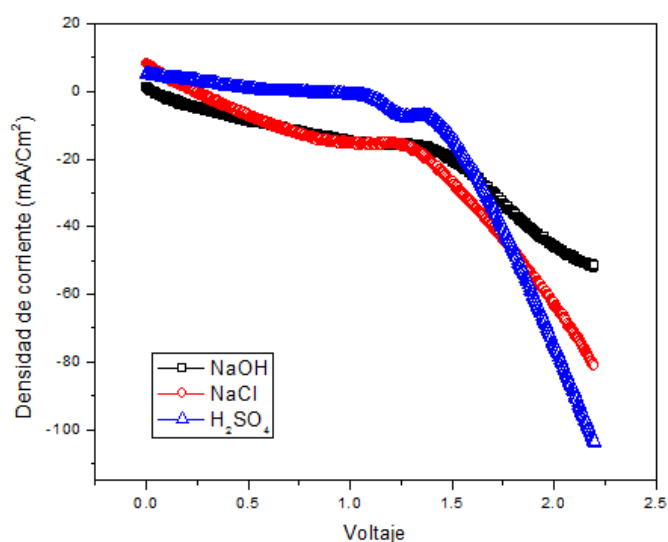


Figura 6.46. Voltamétricas comparativas con diferentes electrolitos de NaCl, NaOH, H_2SO_4 a una concentración de 0.6M, WE: $\text{TiIrO}_2\text{MnFeV}$ y CE: Pt RE: Ag/AgCl.

En la figura 6.46 se muestran las voltametrías que se realizaron con tres diferentes electrolitos: hidróxido de sodio (NaOH) con pH básico, cloruro de sodio (NaCl) con pH neutro (6.5) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) con pH ácido a la misma concentración de 0.6M, deduciendo que el mejor comportamiento es con electrolitos ácidos, por lo tanto es un buen candidato para la electrólisis acidificada.

En una electrólisis con celdas separadas se obtiene del ánodo Cl_2 gas dejando a su paso un ambiente ácido y de la otra media celda evoluciona H_2 y deja un ambiente básico de tal manera que se puede ajustar el pH deseado, extrayendo el electrolito de las medias celdas sin retirar la polarización de la celda, ya que al quitar la polarización ocurre más rápido la recombinación de especies, se homogeniza en poco tiempo el electrolito, y el pH se estabiliza en un ambiente básico.

En la literatura se puede encontrar un gran número de artículos de electrólisis de agua de mar donde utilizan ácido sulfúrico (H_2SO_4) para acidificar el agua de mar y promover el incremento de especies H^+ también existen otros trabajos donde le agregan NaOH que incrementa las especies hidroxilo (OH^-) para bajar la resistencia eléctrica de la celda con agua salada y disminuir el consumo energético, pero aumentando los costos en la compra de estos electrolitos que terminan encareciendo el proceso.

Al separar las medias celdas, surgió la idea de acidificar la solución electrolítica. De esta forma podemos disminuir el sobrepotencial de las electrólisis posteriores, sin costos adicionales y de manera natural obtenemos el electrolito para agregar especies H^+ y OH^- de los desechos de las electrólisis pasadas. Motivados en este hecho se implementó a la nueva celda una forma de extraer los electrolitos de los desechos de electrólisis pasadas, directamente del interior de la celda por medio de las jeringas de

extracción antes de retirar la polarización y evitar la recombinación de las especies para mantener su respectivo pH 2 y pH 12 de cada lado de la celda.

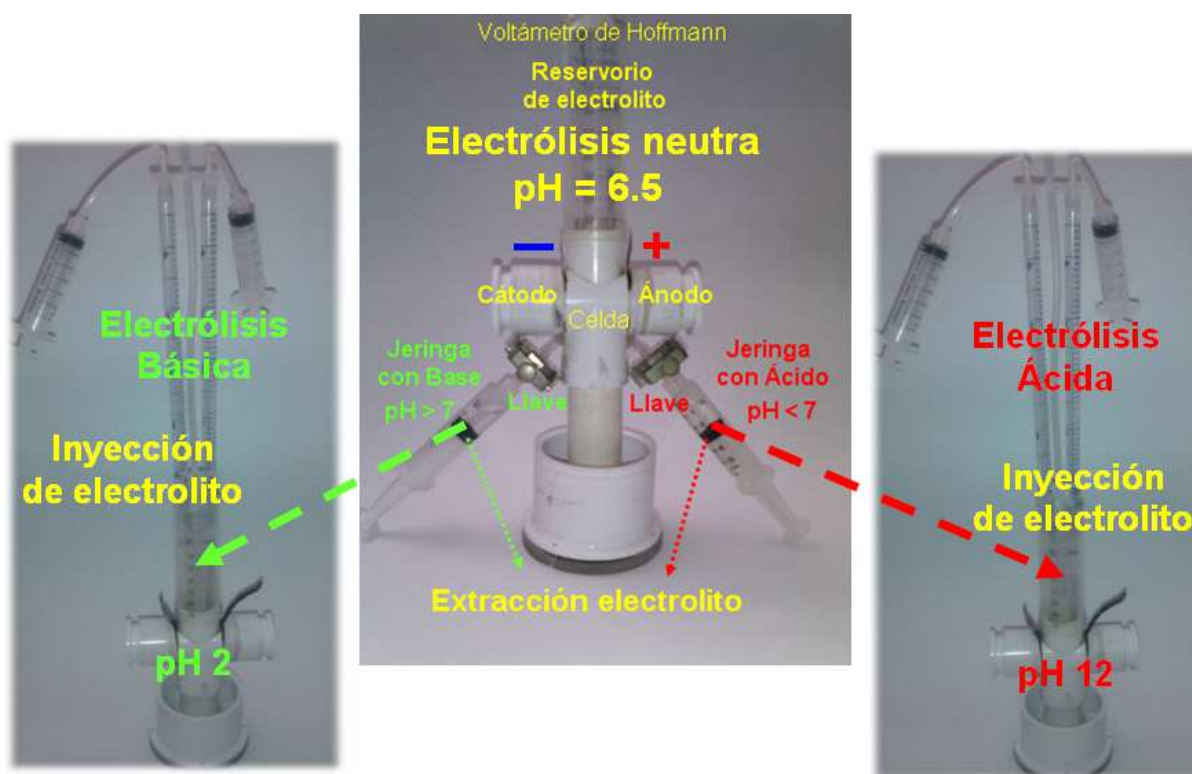


Figura 6.47. Celda electroquímica con jeringas de extracción de electrolito.

Con la celda mostrada en la figura 6.47 se hicieron tres electrólisis bajo las mismas condiciones iniciales. Se utilizó la misma celda electrolítica con un separador de teflón con campo magnético y electrodos (WE:TiIrO₂MnFeV y CE:Pt) a una densidad de corriente de 2000 A/m² y tiempo de dos horas.

La primera electrólisis se realizó con solo agua salada al 3.5% de NaCl, que contiene un pH de 6.5 natural y se comparó con dos electrólisis posteriores con los electrolitos recolectados del ánodo para la electrólisis ácida y del cátodo para la

electrólisis básica, de manera que se pudiera comparar su comportamiento resistivo en sobrepotencial.

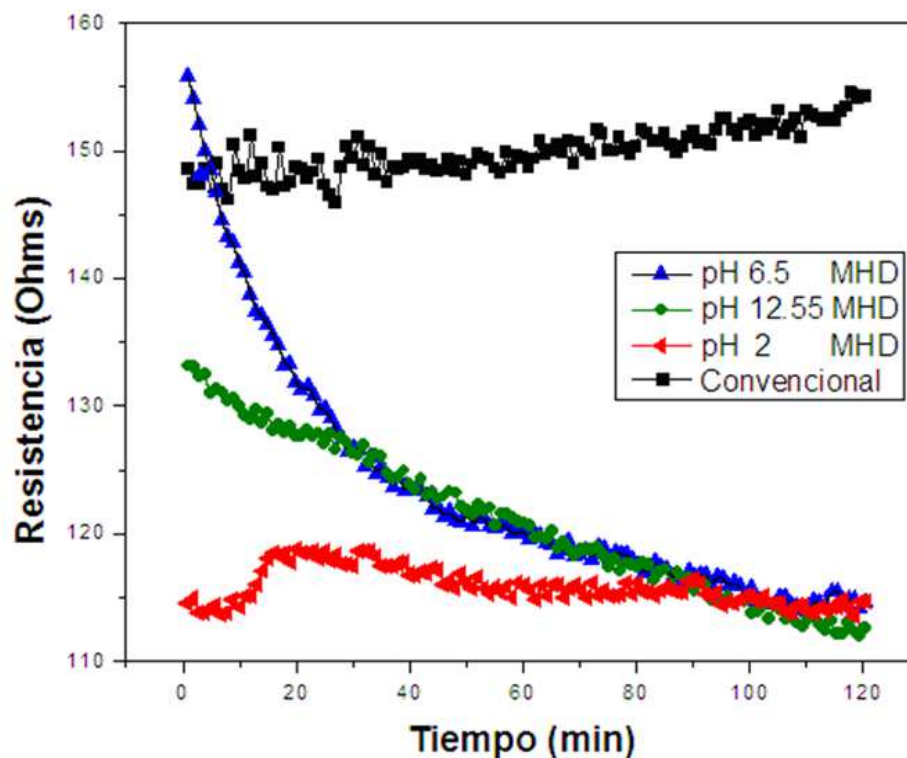


Figura 6.48. Reutilización de electrolitos WE:MnFeV CE: Pt.

Como se observa en la figura 6.48, la electrólisis ácida (pH 2) con MHD y teflón requiere menor energía y logró una eficiencia del 23.43%. Esto se debe a que el proceso inicia con una resistencia baja y mantienen esta tendencia estable a lo largo de dos horas comparada con la electrólisis de pH 6.5. Este último proceso inicia con una resistencia alta y que se reduce gradualmente al igual que su consumo energético y una eficiencia del 17.45%, que se cuantifica mediante la diferencia entre el área bajo la curva de la gráfica de pH 6.5 y la gráfica de pH 2. Mientras la resistencia de la electrólisis de pH 12 continúa disminuyendo, con una eficiencia de 18.15%.

Como resultado de la comparación de las cuatro electrólisis estudiadas, se observa que todos los procesos generan la misma cantidad de hidrógeno, siempre que se mantenga la corriente constante. También se deduce que a mayor resistencia se produce un mayor consumo eléctrico. Por lo que el verdadero ahorro energético se mide comparando la resistencia de la electrólisis convencional (línea negra de la figura 6.48), con la resistencia obtenida entre la electrólisis ácida de $\text{pH}2$ con campo magnético y divisor de teflón (línea roja de la figura 5.48), donde se alcanzó una eficiencia del 23.43% en la conversión de electricidad a hidrógeno almacenado, cumpliendo con un gran ahorro energético, dictando la pauta para el diseño de los electrolizadores industriales para el mejor desempeño de las energías alternas. De esta manera es posible completar el panorama para la obtención y utilización de hidrógeno como vector energético, en un futuro con seguridad de abastecimiento y con cero emisiones contaminantes.

Capítulo 7. Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se logró la integración de las energías alternas típicas entre la solar, eólica, con la energía procedente del mar, produciendo dos prototipos regionalizados de novedosa creación, una turbina undimotriz y un generador de columna de agua oscilante. Estos prototipos son de fácil escalamiento y de bajo costo de manufactura, combinados para almacenar la energía intermitente usando como vehículo energético la disociación de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, en un diseño regionalizado.

La electrólisis de agua de mar representó un reto debido al contenido de cloro que presenta un ambiente oxidante extremo, optando por la utilización de materiales que resistan estas condiciones con un mecanismo de evasión del cloro, comenzando con un sustrato resistente a la corrosión, como lo es el titanio protegido por una capa de un óxido conductor formado por el óxido de iridio (IrO_2). Esta capa cristalina unifica el depósito del óxido de manganeso (MnO_2), el cual en combinación con otros metales como hierro (Fe) y vanadio (V), ayudan a prolongar la vida útil de los electrodos, en particular del ánodo, siendo su deterioro el principal problema durante la electrólisis de agua de mar ya que el cátodo no sufre oxidación.

Para aprovechar al máximo la energía intermitente de estas energías es necesario que la transformación a hidrógeno sea lo más eficiente posible y eso se logró planteando el mejor escenario para bajar el sobrepotencial y un diseño de arquitectura de división de media celda con filtro de teflón, incorporando al electrolizador un imán de

neodimio y con los principios de magnetohidrodinámica se cumple este propósito, integrándole flujo al electrolito de esta celda sin energía adicional. Este flujo ayuda a disminuir el deterioro mecánico, evitando que las burbujas crezcan demasiado entre las grietas del electrodo causando la pérdida del material del electrodo MnFeV reduciendo su vida útil. En conjunto con la implementación de la reutilización de los electrolitos resultado de las electrólisis previas, para aumentar el desequilibrio y la cantidad de especies H^+ y OH^- que ahorran recursos, evitando el gasto que representa acidificar la solución con ácido sulfúrico que aumenta el desempeño del electrodo en las electrólisis posteriores, reduciendo desechos contaminantes de cada electrólisis y optimizando los recursos sin ningún costo adicional. La combinación de todo esto logra bajar el sobrepotencial de la electrólisis de agua de mar.

Una vez integrados estos principios en el diseño de la celda electrolizadora analítica, fue necesario un sistema de control y procesamiento de datos que permita visualizar el comportamiento resistivo de la celda en tiempo real, para deducir en base a estos análisis las mejores técnicas y las más viables, llegando al mejor escenario para el diseño de la celda.

Se logró reducir el sobrepotencial, con una eficiencia del 23.43% dicho de otra forma, se obtuvo 23.43% más de hidrógeno por la misma cantidad de energía, logrando optimizar la transformación de las energías alternas en hidrógeno.

Como trabajo futuro se propone el diseño de una celda electrolizadora a nivel industrial que opere con las bases del electrolizador analítico realizado en este trabajo,

en una ubicación apropiada, en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de Ensenada, Baja California, en donde se llevó a cabo este estudio regionalizado. La hibridación de las energías provenientes del mar aquí desarrolladas en conjunto con las energías alternas existentes. Vale la pena destacar que, hasta donde sabemos, no existen a la fecha dispositivos en nuestro país que aprovechen estas energías, por lo que podrían sumar su contribución con el fin de almacenar y proveer una fuente de hidrógeno inagotable, para su venta o integración a la red eléctrica. El desarrollo de laboratorio de energías alternas sería la prioridad para la enseñanza de esta tecnología, así como la incorporación de procesos en la industria del cloro y la elaboración de productos de valor comercial.

A continuación se describen los productos y colaboraciones de valor curricular lo largo de este trabajo de investigación:

Exposiciones orales

V Foro de Investigación y Cuerpos Académicos “FICA” Conferencista: Sistema híbrido de conversión de energía limpia con base nanotecnológica para Baja California.

VI Foro de Investigación y Cuerpos Académicos “FICA” Conferencista: *Manganese oxide electrodes for oxygen evolution by seawater splitting* (mayo 2013).

XXIX Semana de Ciencias UABC. Conferencista: “Atrapando al sol en una celda: Nanotecnología de Energías verdes”.

Congresos

SINN-2012 1st International Symposium on Nanoscience and Nanomaterials 12-16 Marzo 2012 Ensenada B.C. Mex. Electrical properties of the multiwall carbon nanotubes bundles in glass tubing.

XXII International Materials Research Congress (IMRC) 2013 11–15 August, Cancún, México. Mn-FeV, Mn-Co-V and Mn-Fe-Co-V Electrodes for hydrogen production by sea water splitting (Poster).

XXIII International Materials Research Congress (IMRC) Agosto 2014 17-21. August Cancun, Characterization of degradation of Manganese-Molybdenum-Tin Oxide Anode for Oxygen Evolution in Seawater Electrolysis

Concursos

1er Concurso de Creatividad e Innovación de la UABC. Ganador del primer lugar en la Categoría de Invención, nivel Posgrado con el proyecto titulado "Generador Undomotriz" (Noviembre 2013).

5ta Feria Mesoamericana De Posgrados Mexicanos de Calidad. 24-25 Octubre 2013. Guatemala, Guatemala. *Determinación de las propiedades eléctricas de paquetes cilíndricos de nanotubos de carbono como función de su densidad.*

XXX Semana de Ciencias UABC. Ganador del primer lugar del Concurso de proyectos, en el área de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, con el proyecto titulado "Generador eléctrico submarino para aprovechamiento de la energía de las corrientes marinas" (Octubre 2013).

Publicaciones

Artículo científico: Electrical resistance of the bulk carbon nanotubes packed in glass cylinder *Tamayo-Pérez Ulises Jesús and Martínez-Ruiz Alejandro.* J. Chem. Chem.Eng. 7 225-227 (2013).

Publicación de Proyectos de las XX Jornadas De Ingeniería, Arquitectura y Diseño XX Semana de Ciencias. *Tamayo-Pérez Ulises Jesús, Contreras-Márquez Janeth G. and Martínez-Ruiz Alejandro.* Electrocatalizador de agua integral a partir de energías: fotovoltaica, eólica y undimotriz. 177-180. ISBN: 978-0-615-93971-1.

Patente en proceso de otorgamiento. Fecha de prioridad: 1 agosto 2013. *Instrumento y método para caracterizar eléctricamente materiales conductores y semiconductores en volúmenes con distintas porosidad.*

Redacción en proceso Patente (Dispositivo generador undimotriz)

Talleres de 3 días de duración

XXIX Semana de Ciencias UABC. Prototipo: Seguidor solar (Octubre 2012).

XXIX Semana de Ciencias UABC. Prototipo: Celdas fotovoltaica Gretzel (Octubre 2012).

XXIX Semana de Ciencias UABC. Turbinas submarinas para generar energía undimotriz (Octubre 2012).

XXIX Semana de Ciencias UABC. Electrolizador de agua y celda de combustible protónica (Octubre 2012).

XXX Semana de Ciencias UABC Proyecto “Ondas y frecuencias” (Octubre 2013).

XXX Semana de Ciencias UABC Proyecto “A jugar con la teoría cinética de gases” (Octubre 2013).

XXX Semana de Ciencias UABC Proyecto “Electrodos nanoestructurados para la conversión de luz en energía química” (Octubre 2013).

XXX Semana de Ciencias UABC Proyecto “Voto-multiplicador” (Octubre 2013).

XXX Semana de Ciencias UABC Proyecto “Celda de combustible de hidrógeno” (Octubre 2013).

XXX Semana de Ciencias UABC Proyecto “Prototipo de generador eléctrico de columna de agua oscilante OWC” (Octubre 2013).

XXX Semana de Ciencias UABC “Experiencia de la doble rendija de Young” (Octubre 2013).

XXXI Semana de Ciencias UABC (2014) Jugando con la teoría de los gases.

XXXI Semana de Ciencias UABC (2014). Creación de un microscopio líquido in situ.

XXXI Semana de Ciencias UABC (2014). Electrólisis de agua.

XXXI Semana de Ciencias UABC (2014). Cámara de ionización.

XXXI Semana de Ciencias UABC (2014). Fluido Inteligente.

Curso de Verano de la Ciencia (2014). Cohete a propulsión con agua y aire.

Referencias bibliográficas

Abdel G., Kumagai, N., Meguro, S., Asami, K., Hashimoto, K., 2002. Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn–Mo–Fe oxides for seawater electrolysis. *Electrochim. Acta* 48. 21.

Aguilar, A., 2012. Tesis de Maestría. Codopaje de Tb³⁺ y Eu ³⁺ trivalente para emisión verde y roja en HFO₂. UNAM. México. 63 pp

Allen P., Mosca T., 2005. Física para la ciencia y la tecnología, Vol 1 Editorial Reverte, España. 656 pp

Alves, H., Junior, C., Niklevicz, R., Frigo, E., Frigo, M., Coimbra, C., 2013. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*, 38 (13), 5215–5225.

Aznar, A., Baselga, J., Cabanelas, J., 2006. Manual de prácticas. Espectroscopía ultravioleta-visible. OpenCourseWare de la Universidad Carlos III de Madrid.

Banyeras, L., Galán, L., 2011. Termotecnia. Ed. Marcombo. Universitaria. España, 516 pp

Bard, A.; Larry, F., 2000. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2da edición. Wiley. 864 pp

Barrera, M., 2010. Energía Solar: Electricidad Fotovoltaica. Editorial Liber Factory. 76 pp

Bennett, J.E., 1980. Electrodes for generation of hydrogen and oxygen from seawater. *Int. J. Hydrogen Energy* 5 (1980) 401-408.

Bermúdez P., 1967. Teoría y práctica de la espectroscopía de rayos X. Ed. Alhambra, Madrid. 267 pp

Bogachev, D.A., Davydov, A.D., 2008. Effect of Ampere Force on Electrolyte Flow and Current Passing due to EMF Generation in Electrochemical Cell Rotating in Magnetic Field. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44, 7, 866–869 pp.

Bravo, N., et al., 2011. Tecnologías I - E.S.O. Ed. Editex, España. 208 pp.

Brock H., 1994 Brock Hampton, Dictionary of Science. London, Brockhampton, p. 356.

Cano, L., Lecuona, A., 2000. Motor de Combustión de Hidrógeno. Universidad Carlos III. Departamento de Ingeniería Térmica. Área de Ingeniería Térmica. 1-16.

Burrell G., 2011. Gran Larousse Universal. ED. Plaza & Janés. Salamanca. 384 pp

Castells, X., Jurado, L., 2012. El hidrógeno y las pilas de combustible: Tratamiento y valorización. Ediciones Díaz de Santos. 87 pp

Chang, R., 2007. Química. Ed. McGraw-Hill. Estados Unidos. 1085 pp.

Cellier, C., Ruaux, V., Lahousse, C., Grange, P., Gaigneaux, E., 2006 Extent of the participation of lattice oxygen from gamma-MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature. Catal. Today 117. 350.

Chen, C., Lyu, Y., Su, C., Lin, H., Lin, C., 2007 Characterization of spray pyrolyzed manganese oxide powders deposited by electrophoretic deposition technique. Surf. Coat. Technol. 202. 1277.

DeGunther, R., 2009. Alternative Energy for Dummies. John Wiley & Sons, Inc. Canada, 367.

Díaz, J., 2005. Sistemas de energías renovables. Ediciones Paraninfo, S.A. España. 344 pp.

Dinocer, C., Zamfirescu, C., 2011. Sustainable Energy Systems and Applications. Ed Springer. 816.

Driscoll, F., 1999. Amplificadores operacionales y circuitos integrados lineales. Pearson Educación, Estados Unidos. 538 pp.

Duarte, C., Niño, J., 2004. Introducción a la Mecánica de Fluidos. Univ. Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Colombia. 50 pp

Eftekhari, A., 2003. Electrochemical Behavior and Enhanced Stability of a Thin Film of Prussian Blue Deposited under Magnetic Field. Z. Phys. Chem. 217, pp. 1369–1385

Escudero, J., 2008. Manual de energía eólica. Ed. Mundi Prensa. México. 471 pp.

Everett, R., Godfrey, B., Peake, S., Ramage, J., 2012. Energy Systems and Sustainability: Power for a Sustainable Future. 2da Ed. Oxford University Press, 654.

Faust, D., 2009. Global Warning: greenhouse gases and the ozone layer. Ed. Power kids Buenas tareas. Estados Unidos. 20.

Fernández, J., 2012. Energía Undimotriz. Ed. EAE. España. 188 pp

Fujimura, K., Matsui, T., Habazaki, H., Kawashima, A., Kumagai, N., Hashimoto, K., 2000. *The durability of manganese–molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis*. Electrochim. Acta 45. 2297.

Ger, R., 1987. Gran enciclopedia Rialp. Vol 14 Ediciones Rialp, España. 908 pp

Ghassemi, M., Rezaeinezhad, H., Shahidian, A., 2008. Analytical Analysis of Flow in a Magnetohydrodynamic Pump (MHD). IEEE. Electromagnetic Launch Technology, 14th Symposium on. 1-4 pp

González, D., 2012. Diseño preliminar de un aerogenerador de 4,5 MW de potencia: Aerodinámica, diseño estructural y análisis de costes. Editorial EAE. España. 244 pp

Gupta, R., 2008. Hydrogen Fuel: production, transport and storage. Taylor & Francis, 611 pp.

Gutierrez, E., 1984. Química. Ed. Reverte. Barcelona. 500 pp

Habazaki, H., Matsui, T., Kawashima, A., Asami, K., Hashimoto, K., 2001. *Nanocrystalline manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis*. Scr. Mater. 44. 1659-1662.

Haigang, Z., Xiaobin, L., Weiguo, Q., 2013. Application of the fuel cell in the hybrid-electric vehicle. *Adv. Mater. Res.*, 602-604, 1036-1039.

He, H., Liu, H., Liu, F., Zhou, K., 2006. Structures and electrochemical properties of amorphous nickel sulphur coatings electrodeposited on the nickel foam substrate as hydrogen evolution reaction cathodes. *Surf. Coat. Technol.* 201. 958.

IEA, 2014. IEA Key world energy statistics 2014. <http://www.iea.org/publications/freepublications>

IENOVA 2015. Infraestructura energética <http://www.ienova.com.mx/servicios-esj.html>

Izumiya, K., Akiyama, E., Habakazi, H., Kumagai, N., Kawashima, A., Hashimoto, K., 1998. Anodically Deposited Mn-Mo-Fe Oxide Anodes for Oxygen Evolution in Hot Seawater Electrolysis. *Electrochim. Acta* 43. 3312.

Jardón, J., 1995. Energía y medio ambiente: una perspectiva económica y social. Ed. Plaza y Valdes. 258 pp

Jiang, N., Meng, H., 2012. The durability of different elements doped manganese dioxide-coated anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis. *Surface & Coatings Technology* 206. 4362–4367.

Jodra, L., 2005. El hidrógeno, combustible del futuro. *Rev. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.*, 99(1), 49-67.

Jomarda F., Ferauda, J.P., Caireb, J.P., 2008. Numerical modeling for preliminary design of the hydrogen production electrolyzer in the Westinghouse hybrid cycle. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1142– 1152.

Jutglar, Ll., 2004. Energía solar. Ediciones CEAC. España. 272 pp

Kiani A., Hatami S., 2010. Fabrication of platinum coated nanoporous gold film electrode: a nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 5202-5209.

Lajara V., Pelegrí S., 2012. Labview: Entorno gráfico de programación Ediciones técnicas Marcombo. 477 pp

Laguna, J.M, 2010. Apuntes de Microscopía Electrónica I. Universidad Autónoma Metropolitana UAM. México. 52 pp

Laguna G., 2012. Apuntes de Microscopía Electrónica II, UAM, México, 52 pp

Lin, C.K., Wu, C.H., Tsai, C.Y., Chen, C.Y., Wang, S.C., 2010. Pseudocapacitive performance of hybrid manganese oxide films with multiwalled-CNT additions. *Surf. Coat. Technol.* 205. 1595.

Lin, M., Hourng, L., Kuo, C., 2012. The effect of magnetic force on hydrogen production efficiency in water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*, 37 pp 1311-1320

López, V., 2013 Electromagnetismo I. López Rodríguez Victoriano. Editorial UNED. Madrid 2013.

Manzano, F., Alcayde, A., Montoya, F., Zapata, A., Gil, C., 2013. Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. *Renew sust energ rev*, 18, 134-143.

Márquez, M., 2014. El agua como causa y solución del cambio climático. XIII Jornadas Ambientales. Ed. Universidad de Salamanca. México. 39 pp

Margolis, M., 2011. Arduino Cookbook. Ed. O'Reilly Media. Estados Unidos. 724 pp

Matsushima, H., Takami, I., Fukunaka, Y., 2013. Gas bubble evolution on transparent electrode during water electrolysis in a magnetic field. *Electrochimica Acta*. Vol.100, 30 pp. 261–264

Matthey, J., 2013. Platinum. 20-43

Miguélez, F., 2009. La energía que viene del mar. Pose Netbiblo. 166 pp

Ortíz, R., Martínez, Y., Hernández, R., 2006 Técnicas electroanalíticas Parte II. Universidad de los andes Venezuela. Consejo de computación académica. 50 pp

Parra, E., 2003. Petróleo y gas natural: industria, mercados y precios. Akal. Economía actual. Madrid, España. 348.

Plasencia, I., Ballesteros, M., Heras, M., 2008. Fuentes de energía para el futuro. Ministerio de Educación. España. 324 pp

- Piqué, J., 2010. El hidrógeno y nuestro futuro energético. Universidad Politécnica de Catalunya. Ed. Iniciativa Digital Politécnica. 150 pp.
- Puig, J., Corominas, J., 1990. La ruta de la energía. Anthropos Editorial. España. 475 pp
- Quiñones M., 2011. Difracción de rayos x i: un enfoque experimental. Bellavista, Peru. 130pp
- Ramos, P., 2005. Energías y medio ambiente. Ed. Universidad de Salamanca, México. 443 pp
- Raof J., Ojani R., Esfeden S., Nadimi S., 2010. Fabrication of bimetallic CuPt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 3937-3944.
- Rayner, E., Stapley, R., 2008. Lo que oculta la historia. Ediciones Robinbook. Ed. España. 256 pp
- Roldán, J., 2013. Energías renovables. Lo que hay que saber. Ed. Parainfo. S.A. España. 205 pp.
- Rojas, M. L., 2012. Diseño y síntesis de materiales. Editorial UNED. México. 186 pp
- Schwartz M., Manickum O., 2015. Programming Arduino with LabVIEW. Editorial PACTK. Estados Unidos. 86 pp
- Schallenberg, J., Piernavieja, G., Hernández, C., Unamunzaga, P., García, R., 2008. Energías renovables y eficiencia energética. Primera Edición. Instituto tecnológico de Canarias. S.A. España. 147 pp.
- Shimizu, N., Hotta, S., Sekiya, T., Oda, O., 2006. A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using an ultra-short-pulse power supply. *J. Appl. Electrochem.* 36. 419.
- Siancha, J., Etchelecu, F., 2013. Uso eficiente de la energía. Editorial Alcina. Buenos Aires. 160 pp.
- Skoog, Douglas A., Holler James F., Nieman, Timothy A., 2008. Principio de Análisis Instrumental. Quinta edición. Ed. McGraw Hill. España. 1028.
- Sumathi, S., Surekha P., 2007. LabVIEW based Advanced Instrumentation Systems. Editorial Springer. Estados Unidos. 725 pp.
- Takezawa, S., Tamama, H., Sugawawa, K., Sakai, H., Matsuyama, C., Morita, H., Suzuki, H., Ueyama, H., 2005. Operation of the Thruster for Superconducting Electromagnetohydrodynamic Propulsion Ship "YAMATO I". *Bulletin of the M.E.S.J.*, 23 (1) 46-55 pp.

Tomás, M., Galadi, D., Lezana, M., *et al.*, 2013. Ciencias para el mundo contemporáneo. Universidad de Valencia, 176 pp.

Thomas, G., 2000. Cálculo: una variable. Ed. Pearson Educación. México. 808 pp

Toledo, J., 2003. La ciencia y la técnica en José Martí. Editorial Científico. Técnica, La Habana, 209 pp

Ursúa, A., Marroyo, L., Gubía, E., Gandía, L., Diéguez, P., Sanchis P., 2009. Influence of the power supply on the energy efficiency of an alkaline water electrolyser. *Int. J. Hydrogen Energy* 3 (4) 3221.

Velasco, J., 2009. Energías renovables. Ed. Reverté. Barcelona, España. 656.

Weikang H., 2000. Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*, 25, 111-118.

Vidal, J.R., 2005. Estudio sobre sistemas de propulsión naval no convencionales: Perspectivas y aplicaciones náuticas basadas en magnetohidrodinámica y electrohidrodinámica. Ingeniería naval y oceánica. Escuela técnica superior de ingeniería naval y oceánica. Cartagena, Colombia. 108 pp

Villarubia, M., 2004. Energía eólica. Ediciones CEAC. España. 328 pp

Villarubia M, 2012. Ingeniería de la Energía Eólica. Ed. Marcombo. España. 284 pp

Western Governors Association, 2015

<http://westgov.org/rtep/223-western-renewable-energy-zones-glossary>

Williams, T., 1990. Historia de la tecnología. Ed. Siglo XXI de España Editores, S.A. España. 295.

Wu, M., Shen, P., Wei, Z., Song, S., Nie, M., 2007. High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *J Power Sources*, 166, 310-316.

Yadav, J., Park J., Cho Y., Joo O., 2010. Intermediate hydroxide enforced electrodeposited platinum film for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 10067-10072.

Referencias de internet

[1] <http://www.iea.org/publications/freepublications>

[2] <http://www.frbb.utn.edu.ar/utec/utec/48/archivos/images/energia.gif>

[3] http://www.schaeffler.com/remotemedien/media/shared_media/04_sectors/02_industry/power_plants/0001AA4A.jpg

[4] <http://deltavolt.pe/energia-renovable>

[5] <http://tiposdeenergia.info/wp-content/uploads/2012/08/cicloEnergia.png>

- [6] <http://www.formulaenlosnegocios.com.mx/energia-solar-fotovoltaica-una-alternativa-ecologica-eficiente/>
- [7] http://www.schaeffler.com/remotemedien/media/_shared_media/04_sectors/02_industry/windpower/wind_turbine_gearboxes/00018D55.jpg
- [8] <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx>
- [9] <http://www.ecovive.com/los-aerogeneradores-segun-la-orientacion-del-rotor>
- [10] http://www.schaeffler.com/remotemedien/media/_shared_media/04_sectors/02_industry/power_plants/00017439.jpg
- [11] http://www.blogenergiasostenible.com/wp-content/uploads/2012/07/512px-Barrage_de_la_Rance.jpg
- [12] http://www.schaeffler.com/remotemedien/media/_shared_media/04_sectors/02_industry/power_plants/00017437.jpg
- [13] <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia17/images/pato.gif>
- [14] <http://fjarabo.webs.ull.es/TER/MARIN/FOTO704.JPG>
- [15] <http://fjarabo.webs.ull.es/TER/MARIN/FIGUR707.HTM>
- [16] <http://fjarabo.webs.ull.es/TER/MARIN/FIGUR712.GIF>
- [17] <http://www.gmability.com/education>
- [18] <https://audioboom.com/boos/787131-hindenburg-commentary>
- [19] http://images.slideplayer.es/1/29362/slides/slide_8.jpg
- [20] http://www.ingenieros.es/files/noticias/Celdas_hidrogeno.jpg
- [21] http://www.nrel.gov/hydrogen/proj_analysis.html
- [22] <https://veroaguilazenteno.files.wordpress.com/2011/08/quimica-general-raymond-chang.pdf>
- [23] <http://www.stemi-nyc.com/file/view/Horizon+Renewable+Energy+Science+Education+Manual.pdf>
- [24] <http://www.librosmaravillosos.com/biografiadelafisica/imagenes/024.jpg>
- [25] <http://www.fisicanet.com.ar/quimica/electrólisis/ap1/faraday02.gif>
- [26] <http://electrical4u.com/electrical/wp-content/uploads/2013/05/fleming-right-hand-rule.jpg>
- [27] https://es.wikipedia.org/wiki/Propulsión_magnetohidrodinámica#/media/File:Yamato_1_from_the_front.JPG
- [28] <http://quimica.unab.cl/wp-content/uploads/2014/10/construccion.gif>
- [29] http://www.microscopíaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami_filtrada_archivos/image001.png
- [30] <http://li155-94.members.linode.com/myscope/images/sem/mineral-sands-se-vs-bse.jpg>
- [31] http://3.bp.blogspot.com/_js6wgtUcfdQ/TLiSTzk-dl/AAAAAAAAAOfk/VaLHmfz5w9I/s1600/proceso_de_generacion_de_rayos-X.PNG
- [32] <http://img.xatakafoto.com/2014/11/salt.jpg>
- [33] https://engineering.purdue.edu/MSE/Research/Facilities/Microstructural/AAE_SEM.jpg

- [34] http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_02/esquema-difraccion.jpg
- [35] http://www.uv.es/inecfis/QPhVL/p5/images/f_6.gif
- [36] <http://tiramiro.wikispaces.com/file/view/image017.jpg/217773316/image017.jpg>
- [37] http://www.panalytical.es/upload_mm/9/4/b/6789_fullimage_X'Pert3_MRD_435x355.jpg
- [38] <http://image.slidesharecdn.com/dordenadoparapasarasimplifiedvd097elespectroelectromagntico-090528152034-phpapp02/95/espectro-electromagnetico-22-728.jpg?cb=1243524950>
- [39] <http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2011/06/lambert-beer.jpg>
- [40] <http://www.monografias.com/trabajos95/estudio-del-arte-equipos-laboratorio-clinico/image014.jpg>
- [41] <http://es.slideshare.net/mddlimon/espectrofotometro>
- [42] <http://www.unicosci.com/images/spectro/sq2800a.jpg>
- [43] <http://www.scribd.com/doc/63892151/Principios-de-Analisis-Instrumental-Skoog-Holler-Nieman-5ta-Edicion#scribd>
- [44] <http://electroanalisis.blogspot.com/2012/03/voltamperometria-de-barrido-lineal.html>
- [45] <http://www.intechopen.com/source/html/29248/media/image2.png>
- [46] <http://chemweb.unl.edu/lai/wp-content/uploads/2014/02/19.jpg>
- [47] <http://www.taringa.net/comunidades/taringamexico/4368276/Tapiz-del-dia-en-MET-La-Bufadora-de-Ensenada.html>
- [48] <http://www.ni.com/academic/students/learnlabview/esa/environment.htm>
- [49] <http://comohacer.eu/wp-content/uploads/2014/07/arduino-partes1.jpg>
- [50] https://www.safaribooksonline.com/blog/wp-content/uploads/2012/11/environmentalmonitorfritzing_bb3.png?w=300
- [51] <http://mathematicsi.com/wp-content/uploads/2011/05/simpson-rule-graph.png>