

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Fabricación y caracterización de componentes para electrodos de celdas de combustible y pilas recargables ^(*)

Por Mag. Ing. Jorge Javier Acosta

Director

Dr. Juan Ramón Collet Lacoste

Co-Director

Dr. Carlos Enrique Schvezov

^(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2014

Agradecimientos

Este trabajo de tesis fue realizado en la División Corrosión de la Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, dirigido por el Dr. Gustavo Vigna.

Quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, los Dres. Juan Ramón Collet-Lacoste y Carlos Enrique Schvezov.

A las autoridades del Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato que me permitieron realizar este trabajo de tesis, así como también al personal técnico y administrativo que colaboró con nuestro trabajo y sin quienes no hubiera sido posible su realización.

Al Mag. Ing. Pablo César Favilla con el que desarrollamos y pusimos a punto desde cero todas las distintas técnicas de síntesis, medición y caracterización que utilicé en este trabajo.

A los jurados de esta tesis: al Dr. Pablo Bruzzoni de la CNEA y UNSAM, a la Dra. Mónica Laura Casella del CINDECA-UNLP y a la Dra. Noemí E. Walsøe de Reca del CITEDEF y CONICET, por sus valiosos aportes que me permitió corregir algunos errores e imprecisiones.

Especialmente quiero agradecer a los Ings. Gustavo Enrique Estévez y Diego Javier Schmidt que me guiaron en el diseño y construcción de todos los dispositivos de medición electrónicos que se desarrollaron.

En particular quiero agradecer a los Sres. Julio Papalia, Miguel Ángel Jaime y al Ing. Pablo Martí por la construcción de dispositivos en vidrio y torneado de piezas.

A los Dres. Alfredo Tolley y Adriana Condó del grupo de Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, por sus valiosas colaboraciones en las mediciones de TEM, HRTEM Y STEM. A la Dra. María Inés Luppó del CAC-CNEA.

Al Sr. Natalio De Vincenzo del Centro de Microscopía Avanzadas de la UBA

Al Sr. Claudio Di Grillo por las mediciones de DRX y al grupo de microscopía electrónica del CAC, CNEA.

Al Comité Ejecutivo de Desarrollo e Innovación Tecnológica (CEDIT) de la Prov. de Misiones y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas otorgadas.

A mi familia, amigos y compañeros de trabajo.

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	3
1 INTRODUCCIÓN	4
1.1 Celdas de combustible	8
1.2 Tipos de catalizadores	10
1.2.1 Catalizadores soportados de Pt/C.....	10
1.2.2 Catalizadores soportados de Pd/C.....	11
1.2.3 Catalizadores soportados nanopartículas bimetálicas del tipo Pt-M/C...	12
1.3 Las reacciones de transferencia de carga sobre electrodos.....	15
1.3.1 La reducción electroquímica del oxígeno (ORR).....	16
1.3.2 La oxidación electroquímica del hidrógeno (HOR).....	20
1.4 Envenenamiento del catalizador por CO	23
1.5 Métodos de síntesis de catalizadores para celdas de combustible.....	24
1.6 Mecanismo de síntesis de catalizadores de nanopartículas de metales de transición	
29	
1.6.1 Producción de nanopartículas por métodos químicos.....	31
1.7 El Etilenglicol como reductor y estabilizante.....	32
1.8 Referencias	35
2 PARTE EXPERIMENTAL	45
2.1 Síntesis de catalizadores	45
2.2 Preparación de muestras	48
2.2.1 Preparación de muestras para ensayos físicos.....	48
2.2.2 Preparación de muestras para ensayos electroquímicos.....	49

2.3	Dispositivos para las medidas electroquímicas	52
2.3.1	<i>Celdas y porta probetas</i>	52
2.3.2	<i>Contra-electrodos (CE) y electrodos de referencia (ER)</i>	55
2.3.3	<i>Equipamiento electrónico para las medidas electroquímicas</i>	55
2.4	Caracterizaciones.....	57
2.4.1	<i>Caracterizaciones físicas</i>	57
2.4.2	<i>Caracterizaciones electroquímicas</i>	59
2.4.3	<i>Medición de curvas corriente-potencial en una celda de flujo</i>	63
2.4.4	<i>Impedancia faradaica</i>	63
2.5	Hornos	65
2.6	Electrolizador.....	66
2.7	Referencias	68
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
3.1	Caracterizaciones físicas.....	70
3.2	Nuevos aportes al proceso de nucleación y crecimiento. Efecto de las fluctuaciones	79
3.2.1	<i>Análisis de los resultados obtenidos en la bibliografía para catalizadores de Pt</i>	79
3.2.2	<i>El mecanismo general de Finke-Walsky</i>	84
3.2.3	<i>La nucleación</i>	85
3.2.4	<i>El proceso de crecimiento</i>	88
3.2.5	<i>Procesos estocásticos</i>	91
3.3	Síntesis de nanopartículas de Pd puro	100
3.3.1	<i>Comparación de la variación del $\bar{V}$ con c_p^1 entre Pd y Pt</i>	101

3.3.2	<i>Variación de ρ_{np} con c_p^I en el Pd</i>	103
3.3.3	<i>Variación de $\bar{V}$ con la raíz cuadrada de c_p^I en el Pd</i>	107
3.3.4	<i>Mediciones electroquímicas del área superficial</i>	109
3.3.5	<i>Evolución del diámetro medio con el pH de la solución de síntesis</i>	117
3.4	Síntesis de materiales bimetálicos	124
3.5	Pruebas con electrodos difusores de gases	129
3.6	Referencias	138
4	CONCLUSIONES	145
	APÉNDICES GENERALES.....	149
	APÉNDICE A.....	149
	APÉNDICE B.....	212
	APÉNDICE C.....	217
	Publicaciones y participación en congresos	229

Resumen

En esta tesis se discuten ciertas características relacionadas al proceso de síntesis de catalizadores de algunos metales de transición soportados en carbón. El análisis se basa en el mecanismo general de Finke-Walsky, discutiéndose consideraciones sobre la nucleación, crecimiento y la distribución estadística de diámetros. Se presenta una ecuación que predice una relación entre el ECSA y wt.%, aplicándose esta relación a diferentes trabajos de la literatura con muy buenos resultados. Los mismos permiten diseñar diferentes estrategias económicas y prácticas para la síntesis de catalizadores soportados y muestran que el mecanismo se puede aplicar a todos los metales de transición con pequeñas variantes que dependen de los valores relativos de las propiedades de transporte (i.e., coeficientes de difusión, constantes de velocidad, órdenes de reacción, energías de adsorción, etc.). Se discute un cálculo, basado en los datos para Ir de Finke-Walsky, sobre la evaluación del diámetro medio de los núcleos, antes de comenzar el proceso de crecimiento, obteniéndose un valor de 3,8 átomos por núcleo. Sobre el crecimiento se demuestra que el proceso la difusión del precursor en la solución es el paso limitante de la reacción, condición necesaria para explicar la dispersión de los diámetros que se observa experimentalmente. Se explican las distribuciones Gaussianas obtenidas sobre los diámetros finales por medio de la teoría de fluctuaciones, dándose una explicación física de las dispersiones observadas que son las que dan origen al término “cuasi” mono-disperso. Se muestra también que existe una correlación entre la concentración de ion glicolato y el diámetro de las nanopartículas para el método del poliol, mostrándose que éste tiene una gran importancia para la separación entre el proceso de nucleación y crecimiento.

Sobre las celdas de litio ion se realizaron medidas de EIS en diferentes estados de carga y corrientes para ver como variaban los parámetros de ajuste del modelo planteado por nosotros

con anterioridad. Los resultados muestran que el método es muy bueno y reproducible para el estudio y caracterización de las celdas.

Palabras claves: Metales de transición, Síntesis de nanopartículas, Nucleación y crecimiento, Fluctuaciones, Celda de combustibles, Celdas de litio ion.

Abstract

The present thesis discusses certain features related to the process of synthesis of catalysts for some transition metals supported on carbon. The analysis is based on the mechanism of Walsky-Finke, discussing considerations on the processes of nucleation and growth and the statistical distribution of diameters. It presents an equation that predicts a relationship between the values of ECSA and wt.%. These results allow the planning of different practices, techniques and economic strategies for the synthesis of supported catalysts. From the data measured for Ir by Walsky-Finke, this work shows a means of calculating the average diameter of nuclei before the beginning of the growth process, which yields a value of 3.8 atoms per nucleus. The work indirectly demonstrates, for the growth process and based on the theory of concentration fluctuations, that the diffusion of the precursor in the solution is the rate determining step and that it is a necessary condition in explaining the dispersion of the diameters presented as experimental data in literature. Based on the theory of fluctuations, the work justifies the Gaussian distribution obtained for the final diameters, demonstrating that it depends on the mean volume of nanoparticles; it gives a physical explanation and criteria to define the term "near" monodispersed nanoparticles for a given synthesis method. In the method of the polyol, it also shows that there is a correlation between the concentration of glycolate and the diameter of the nanoparticles, showing that this has a great importance for the separation between nucleation and growth.

For different charge states and currents, lithium ion cells were measured by EIS to see how varied the adjustment parameters of the model suggested by us. The results show that the method is good and reproducible for the study and characterization of general cells.

Keywords: Transition metals, Nanoparticles synthesis, Nucleation and growth, Fluctuations, Fuel cells, Lithium-ion cells.

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo general de esta tesis se centra en la fabricación, caracterización y/o evaluación de componentes activos para electrodos de celdas de combustible y celdas de litio ion, y el desarrollo de las técnicas que permitan su caracterización y evaluación. Si bien los electrodos de estas dos tecnologías son diferentes, las técnicas de evaluación de sus propiedades son similares, desde el punto de vista eléctrico. En el caso de las celdas de combustible se desarrollaron catalizadores para electrodos, tratándose de explicar cómo es el proceso por el cual se forman las nanopartículas.

El objetivo principal de este trabajo de tesis fue diseñar estos catalizadores, lo que significa poder controlar las densidades y dimensiones de las nanopartículas, con el fin de aumentar las eficiencias electroquímicas, generando por un método químico catalizadores soportados para celdas de combustible con altas áreas específicas como las que se describen en la bibliografía. De todos los métodos químicos que existen para generar nanopartículas se utilizó el llamado método del poliol modificado, que utiliza etilenglicol como solvente y reductor de la sal de precursor y PVP (polivinilpirrolidona) como agente anti aglomerante. Sin embargo, este no fue el único método utilizado, también se ensayó el de reducción en medio acuoso con ditionito de sodio el cual se descartó porque presentaba varios problemas técnicos cuyas soluciones eran posible pero estaban fuera del alcance de la tesis.

Otro objetivo fue el del desarrollo y puesta a punto de las técnicas de evaluación de los catalizadores como la voltametría cíclica, de stripping de CO, EIS, TEM, HRTEM y DRX. Dentro de estas técnicas las más importantes son las voltametrías que se utilizan para evaluar las áreas electroquímicas y las técnicas de microscopía electrónica que tienen como fin la visualización de las nanopartículas obtenidas y el cálculo del diámetro medio y su dispersión.

Como objetivo secundario se tuvo la construcción de electrodos difusores de gases (GDE) que son los que se utilizan en las celdas de combustible. Esto incluyó el estudio electroquímico de estos electrodos en presencia de H_2 u O_2 por medio de una celda de flujo, que permite la reconstrucción de una celda de combustible.

Con respecto a las celdas de litio ion, el objetivo fue de continuar los estudios que se realizaron para la tesis de maestría [1], profundizándose sobre las medidas de impedancia faradaica (EIS) y los modelos físico-matemáticos para interpretar los resultados. Las medidas de EIS en baterías ha cobrado gran interés en estos últimos años debido a que es una medida no destructiva de la respuesta eléctrica en frecuencias, es la medida más exacta que se puede realizar de la llamada resistencia interna y de otros parámetros como capacidades internas de acumulación de “cargas” que sólo pueden ser apreciadas por esta técnica. Los resultados de este trabajo son expuestos en el apéndice C (Medidas eléctricas de celdas de litio ion).

El desarrollo de celdas de combustible de baja temperatura puede ser esquemáticamente desglosado en varias tareas, relativamente independientes, que luego requieren de su unión para llegar a la celda de combustible:

- 1 El desarrollo de electrodos para H_2 y O_2 .
- 2 El desarrollo de electrolitos.
- 3 La formación de la MEA (Membrane Electrode Assembly)
- 4 La monocelda. El diseño de los componentes periféricos o contenedores de electrodos y electrolitos.
- 5 El stack o conjunto de celdas que trabajan todas en conjunto.

Esta tesis está abocada principalmente al estudio de la síntesis y la caracterización de catalizadores de metales de transición para el desarrollo de electrodos para H_2 y O_2 , principalmente de paladio y algunas aleaciones base platino. Sin embargo, se han llevado a

cabo también trabajos relacionados con los ítem 2 a 4 que son necesarios en el desarrollo de catalizadores y su evaluación, pero que no son presentados en esta tesis.

La idea principal es generar un nuevo aporte para la comprensión cualitativa y cuantitativa del proceso químico de síntesis, a fin de obtener catalizadores con propiedades bien definidas.

Muchos trabajos de la bibliografía están realizados con catalizadores comerciales que limitan las conclusiones que se pueden obtener con los mismos, al desconocerse su génesis, llegándose a veces a conclusiones falsas como se va a demostrar en la parte de Resultados y Discusión. Si bien el proceso de síntesis es un mecanismo complejo de un sistema muy fuera del equilibrio, el mismo presenta características relativamente similares para un dado método de síntesis independientemente del metal precursor. Existen una gran variedad de métodos de síntesis como se expondrá a continuación, sin embargo, la mayoría tienen características comunes que parecen ser universales y propias de estos procesos. Dentro de este contexto esta tesis muestra cómo, para un metal dado, a través del conocimiento cuantitativo de dos o tres parámetros, se pueden fabricar catalizadores cuyas propiedades se pueden diseñar, lo que es un gran logro a nivel de la construcción de electrodos eficientes.

Sumado a estos desafíos hay que recalcar el desarrollo de varias técnicas como el stripping de CO que requirió de la construcción de un reactor especial para el manejo de este gas. La preparación de electrodos de catalizador sobre electrodos de oro, cuyo material activo debe ser pesado antes de ser depositado sobre éste y que requiere de técnicas previas especiales, que fueron puestas a punto y sobre las cuales no se tenía ninguna experiencia previa. La calidad de los desarrollos técnicos es fácilmente comprobable viendo la precisión de los resultados alcanzados, permitiendo esto llegar a nuevas e importantes conclusiones que hasta hoy día no estaban claras o directamente no se conocían.

Además del desarrollo de las celdas de combustible, también se ha dado importancia a los métodos de producción y almacenamiento de hidrógeno lo que es tratado en un apéndice

especial (Apéndice A). Sin la posibilidad de acceso a grandes cantidades de hidrógeno las celdas de combustible se encuentran limitadas en sus posibilidades. Por esta razón nos parece muy importante conocer el estado del arte hoy en día para la producción de hidrógeno, tanto en el país como en el exterior. Los resultados de este análisis son a tener en cuenta, a nuestro juicio, porque permite vislumbrar un campo muy provechoso en un país que es un gran productor potencial de hidrógeno.

Sin embargo, esto dependerá de las políticas de gobierno y de la capacidad de los gobernantes de predecir el futuro con políticas de avanzada que nos pongan a la vanguardia en estos temas. La ley 26.123 sancionada en el año 2006, declaró de interés nacional el desarrollo de la tecnología, la producción, el uso y aplicaciones del hidrógeno como combustible, que continua sin reglamentación.

Esto también nos llevó a incursionar en la fabricación de electrolizadores como el que se presenta en esta tesis y que fue utilizado para la producción de H_2 y O_2 para uso de laboratorio (alimentación de electrodos de referencia, hornos de tratamientos térmicos, alimentación para GDE, síntesis de catalizadores en atmósferas reductoras, etc.). Si bien el desarrollo es simple, a partir de varios prototipos sirvió para definir los materiales de trabajo resistentes a la corrosión, el diseño de conectores para alta presión, electrodos y diseño interno del stack.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: un capítulo de “*Introducción*” donde se realizan una descripción general de la tecnología de las celdas de combustible, una reseña bibliográfica de los distintos tipos de catalizadores y las reacciones que ocurren sobre los electrodos, de los métodos y los mecanismos de síntesis de nanopartículas. Una “*Parte Experimental*” donde se explican los materiales y métodos utilizados para la síntesis y caracterización de catalizadores y electrodos. Los “*Resultados y Discusión*” en el que se describen y explican los resultados obtenidos. Las “*Conclusiones*” donde se presentan las principales contribuciones de este trabajo. Por último, se presentan un capítulo de Apéndices

en el que se describen los distintos métodos de producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno, el tratamiento matemático empleado en el capítulo de resultados y discusión, además de los resultados presentados en las mediciones de las celdas de Li-ion.

1.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten directamente la energía química en energía eléctrica, con una alta eficiencia de conversión y bajo impacto al medioambiente [2]. Los distintos tipos de celdas de combustible tienen las mismas estructuras básicas, es decir, están compuestas por dos electrodos difusores de gases de buena conducción eléctrica, separados por un electrolito que es un conductor iónico puro. Estos electrodos están conformados por un catalizador de nanopartículas del material activo (e.g., Pt, Pd, Ru, etc.) soportados en un carbón grafitico de alta área específica. Tienen la particularidad de dejar pasar el gas pero ser impermeables al electrolito, para lo cual tienen una carga de material polimérico hidrófobo. En la Fig. 1 se muestra un esquema típico de un electrodo donde se observan el predifusor, la tela de carbón, el difusor con polímero y la capa activa.

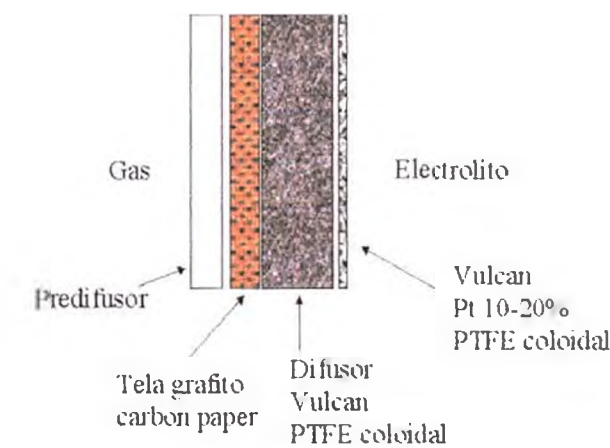


Figura 1. Representación esquemática de un electrodo difusor de gas.

Estos electrodos tienen la característica de ser electrodos tridimensionales, lo que permiten formar lo que suele llamarse la triple área o triple contacto. En la Fig. 2 se muestra un esquema de la triple área. En amarillo se esquematiza los granos de carbón inundados por el gas y en blanco aquellos granos inundados por el electrolito. El catalizador esta señalado en negro (en este ejemplo Pt metálico). Esto genera una superficie (marcada en rojo en la figura) que tiene un comportamiento fractal, que suele presentar factores de rugosidad muy elevados de dos a tres órdenes de magnitud. En esta área se tiene en contacto a las nanopartículas de catalizador, el gas y el líquido al mismo tiempo, de ahí su nombre de triple área o zona de triple contacto. Este triple contacto permite que el gas llegue, deje o tome sus electrones y que el catión o anión formado respectivamente pueda migrar por el líquido hacia el otro electrodo.

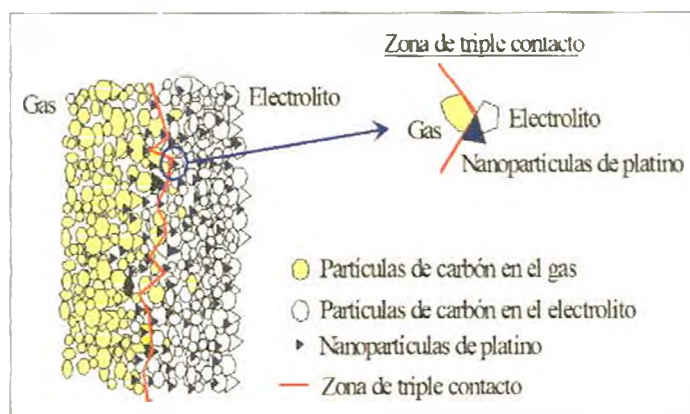


Figura 2. Representación esquemática de la triple área o triple contacto.

Todas las nanopartículas que no se encuentren en la zona de triple contacto, ya sea en el gas (a la izquierda) o en el electrolito (a la derecha) serán inactivas electroquímicamente. Sin embargo, estas partículas pueden con el tiempo interactuar dado que la zona de triple contacto es móvil, lo que hace que muchas nanopartículas inactivas en un dado momento se vuelvan activas en otro. Sobre la clasificación de las celdas y ciertas características de su funcionamiento existen varios libros y trabajos en la bibliografía [2-6]. En nuestro laboratorio

se ha escrito sobre este tema realizando una monografía [7] y en la tesis doctoral del Ing. Favilla [8].

1.2 Tipos de catalizadores

En esta sección se hará una breve descripción de los distintos tipos de catalizadores soportados (normalmente en negro de carbón) de nanopartículas del metal catalítico que se utilizan tanto en el ánodo como en el cátodo de las celdas de combustible de H_2/O_2 . También se describirá el estado del arte, las ventajas y desventajas de los distintos tipos de catalizadores.

1.2.1 Catalizadores soportados de Pt/C

El platino es uno de los mejores catalizadores metálico que se utiliza asiduamente en la industria química, petroquímica, en la purificación de los gases contaminantes de los caños de escape de los automóviles y también en las celdas de combustible debido a su excelente reactividad y estabilidad [9]

Actualmente, en las celdas de combustible de bajas temperaturas de operación ($80-200^\circ\text{C}$), e.g., las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) y de membrana de intercambio iónico (PEMFC), se emplean principalmente catalizadores basados en nanopartículas de Pt altamente dispersados sobre un soporte de negro de carbón [10-14], tanto para la reacción de oxidación del hidrógeno como la reducción del oxígeno. Debido al hecho de que la catálisis se basa en un efecto de superficie, los catalizadores necesitan tener la más alta área superficial posible, lo que se logra con la producción de nanopartículas del metal catalítico del orden de 2 a 10 nm de diámetro medio $\bar{d}$, con una muy estrecha desviación de la media σ_d (en general

entre 15 a 30% del $\bar{d}$) dispersado sobre un soporte conductor como por ejemplo polvos de negro de carbón con una alta área superficial.

El Pt no puede ser usado en aplicaciones a gran escala debido a su elevado costo y a que es un recurso limitado, es por ello que se necesitan del diseño de catalizadores alternativos como el Pd, o bien reducir la carga de Pt en los electrodos formando aleaciones base Pt para permitir la comercialización masiva de estos dispositivos electroquímicos a un costo razonable. Por otra parte, el Pt utilizado como material de ánodo (en la reacción de oxidación de hidrógeno, HOR) a temperatura ambiente o moderada se envenena rápidamente con el monóxido de carbono presente como impureza en el hidrógeno cuando este procede de un proceso de reformado de gas. También cuando el Pt se usa como material de cátodo no presenta una actividad satisfactoria frente a la reacción de reducción de oxígeno (ORR), debido a impedancias propias de la reacción que se generan a través de un mecanismo complejo de dos pasos con intermediarios adsorbidos.

1.2.2 Catalizadores soportados de Pd/C

El Pd es uno de los elementos nobles más usado en autocatálisis, odontología, química y en la industria electrónica. Recientemente, se ha encontrado que los catalizadores basados en Pd poseen rendimientos superiores en la electrooxidación del ácido fórmico en las celdas de combustible de ácido fórmico directo, comparado con los catalizadores basados en Pt [15].

El Pd posee una configuración electrónica de valencia y parámetro de red similares a los de Pt, tiene la capacidad de tolerancia al metanol y además desde el punto de vista económico el precio del Pd es menor que el del Pt por lo que podría ser un buen sustituto del Pt en las celdas de combustible de H_2/O_2 de bajas temperaturas. También el Pd es al menos cincuenta veces más abundante en la tierra que el Pt. Por estas razones, se ha probado Pd como

co-catalizador de Pt (como material de ánodo y cátodo en medio ácido) y como un catalizador libre de Pt (como material de ánodo en medio alcalino y en las celdas de combustible de ácido fórmico directo, y como material de cátodo).

Se han hecho grandes esfuerzos en la síntesis de nanopartículas de Pd “cuasi” monodispersas. En las etapas de síntesis preliminares de investigación, se han usado surfactantes (e.g., Polivinilpirrolidona, PVP) como agentes protectores para formar coloides estables y uniformes con el precursor de Pd [16], que actúan previniendo la aglomeración de las nanopartículas. Sin embargo, es difícil remover estos surfactantes ya que están fuertemente adsorbidos a los sitios activos de Pd, como resultado de esto es que se produce una disminución de la actividad catalítica. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de catalizadores que no involucren el contacto con surfactantes es una de las metas a seguir para simplificar los procesos de preparación y mejoramiento de la actividad catalítica de los catalizadores a base de Pd [17].

1.2.3 Catalizadores soportados nanopartículas bimetalicas del tipo Pt-M/C

Para incrementar la actividad catalítica y reducir el costo de los catalizadores de las celdas de combustible de bajas temperaturas también se han empleado catalizadores bimetalicos [9,18-20] del tipo Pt-M/C (donde M puede ser otro metal como el Pd, Ru, Fe, Co, Sn, etc.). Durante más de dos décadas se ha ensayado con aleaciones base Pt (aleaciones del tipo binarias, ternarias y cuaternarias). Recientemente, se ha reportado en la bibliografía que la introducción del Pd como metal de transición en los catalizadores bimetalicos tiene un efecto prometedor en el mejoramiento de la ORR tanto en electrolito ácido como alcalino, y que especialmente la aleación Pt-Pd con una relación atómica 3:1 puede ser un candidato para reemplazar el catalizador de Pt en el cátodo de una celda de combustible [21,22].

Los catalizadores binarios de Pt-Pd se dividen en dos grandes grupos: los catalizadores ricos en Pd, denominados Pd-Pt, con una relación atómica $\text{Pd/Pt} > 1$ y los catalizadores ricos en Pt, llamados Pt-Pd, que tienen una relación atómica $\text{Pd/Pt} < 1$. La celda de combustible con Pd/C como material de ánodo presenta una actividad pobre frente a la HOR, pero la adición de una pequeña cantidad de Pt (del 5 al 10%) al Pd mejora esta actividad [23].

La formación de una aleación Pt-Pd entre dos metales depende del calor de mezcla; si la mezcla es exotérmica los metales tienden a formar aleaciones. Dependiendo de la extensión del comportamiento de mezcla exotérmica se puede obtener aleaciones fuertes o débiles. Las aleaciones en volumen de Pt-Pd son soluciones sólidas regulares (estructuras en el que los átomos se mezclan al azar en todas las composiciones). Los elementos puros y las fases aleadas en volumen exhiben un empaquetamiento de átomos del tipo *fcc* con una simetría cúbica [23]. El valor del parámetro de red de los metales puros de Pt y Pd son de 0,392 nm y 0,389 nm respectivamente. Los parámetros de red de los catalizadores bimetalicos de tipo Pt-Pd/C es más grandes que el valor correspondiente al Pd puro pero más pequeño que el valor correspondiente al Pt puro, esto es un indicativo de que se ha formado la aleación. En la Fig. 3 se muestra la dependencia del parámetro de red de la aleación de Pt-Pd soportado en carbón con el contenido de Pt en el catalizador, preparados por el método del poliol en una solución de etilenglicol. Lo que se observa en esta figura es que el parámetro de red de estos catalizadores se incrementa linealmente con el contenido de Pt en el catalizador, que está de acuerdo con los resultados que se obtienen para la aleación en volumen. La composición superficial de las aleaciones generalmente es diferente de la composición en el volumen debido a los procesos de segregación. Por consiguiente, la interacción metal-soporte puede influir en la segregación superficial por medio de anclajes preferenciales de uno de los constituyentes al soporte en la interfase cluster-soporte. El grado de aleación (definido como la masa de aleación formada dividido la suma de las masas totales iniciales de los dos

metales) de estos catalizadores de Pt-Pd soportados en carbón depende del método de preparación [24]. Las condiciones de preparación del catalizador afectan además el tamaño de partícula, la distribución sobre los materiales de soporte y la actividad catalítica del metal. Se han hecho muchos esfuerzos en el desarrollo de métodos alternativos para preparar electrocatalizadores de Pt y aleaciones base Pt [25], tales como el método de reducción química, síntesis electroquímica, proceso del poliol, etc. [26,27].

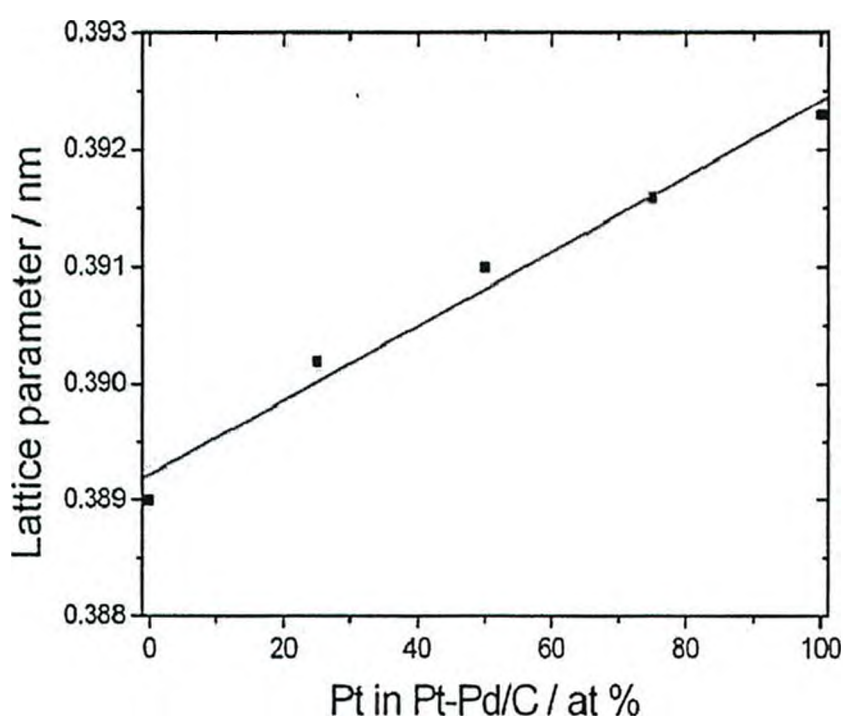


Figura 3. Dependencia del parámetro de red de catalizadores bimetálicos soportados del tipo Pt-Pd/C con porcentaje atómico de Pt en la aleación según [23].

Generalmente el tamaño de partícula de los metales soportados en carbón se incrementa con el aumento del contenido de Pd (i.e., $Pt < Pt-Pd < Pd$) [24]. La Fig. 4 muestra la dependencia del tamaño de partícula de los catalizadores de Pt-Pd soportados en carbón con el contenido de Pd. Independientemente del método de preparación, el tamaño de partícula se incrementa con el aumento del contenido de Pd en el catalizador. Este incremento es más significativo

para contenidos de Pd mayores al 50% atómico. A medida que se incrementa el tamaño de partícula disminuye el área superficial activa del catalizador, lo que puede influir negativamente sobre la actividad catalítica.

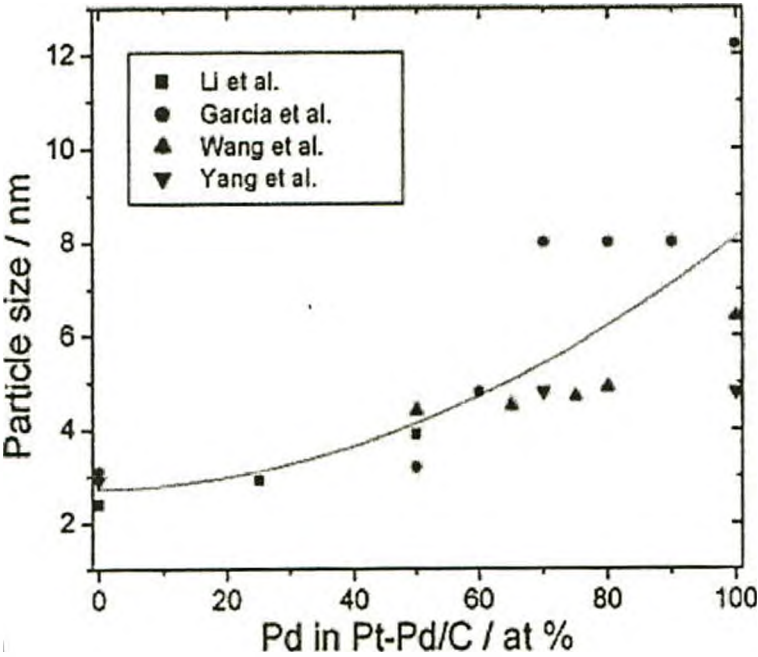


Figura 4. Dependencia del tamaño de partícula de catalizadores bimetálicos soportados del tipo Pt-Pd/C con porcentaje atómico de Pd en la aleación [23].

1.3 Las reacciones de transferencia de carga sobre electrodos

Las reacciones que se producen sobre los electrodos en las celdas de combustible son la oxidación del hidrógeno (HOR) y la reducción del oxígeno (ORR). De estas dos reacciones la que mayor interés suscita es la ORR, debido a que es la reacción que presenta una mayor impedancia y que tiene un mecanismo más complejo pues presenta dos reacciones de transferencia de carga en serie, a diferencia de la HOR. En lo que sigue se va a discutir la ORR y la HOR desde el punto de vista teórico.

1.3.1 La reducción electroquímica del oxígeno (ORR)

La reducción electroquímica del oxígeno (ORR) [28-41] es una de las reacciones más importante en electroquímica debido a su papel principal en las celdas de combustible, baterías de metal-aire y en la electrosíntesis del peróxido de hidrógeno. Estudios realizados sobre catalizadores de Pt [35,36], especialmente con electrodo rotante de disco y anillo (RRDE), han demostrado que el oxígeno adsorbido sobre la superficie metálica O^* puede proceder por dos vías en medio alcalino: una de que lleva directamente a la formación de OH^- , y otra de dos pasos consecutivos con un intermediario adsorbido, i.e., el anión peróxido de hidrógeno (HO_2^- en medio alcalino). La ORR, según estos intermediarios, es una reacción triangular, la del paso directo:



y las dos reacciones consecutivas con un intermediario adsorbido:



Sumado a estas reacciones electroquímicas se tiene que considerar la descomposición no electroquímica del anión peróxido, que es bien irreversible:



Donde v_i es la velocidad de la reacción i , θ_{O^*} es la fracción de recubrimiento sobre el metal del oxígeno atómico, c_X la concentración en la solución de la especie X , E el potencial

eléctrico y p_{O_2} la presión parcial de oxígeno. Esta última reacción en paralelo con la reacción (iii) son las únicas reacciones que consumen anión peróxido. Las reacciones importantes son la (ii) y (iii) dado que en éstas se produce la transferencia de carga, carga que será aprovechada por la celda de combustible. En este sentido, la reacción (iv) es perjudicial porque es la descomposición química del anión peróxido, sin que haya transferencia de electrones. Además, en el estado estacionario esta reacción disminuye la concentración de anión peróxido disminuyendo la velocidad de reacción de la reacción (iii) que depende de la concentración de esta especie.

Desde el punto de vista de la teoría fenomenológica de las reacciones químicas [42,43], para cualquier mecanismo el número de reacciones químicas involucradas, iguales a $n(n-1)/2$, dependen de los posibles n potenciales químicos variables bien definidos, siendo el número de reacciones independientes igual a $n-1$. El número de reacciones independientes permiten definir $n-1$ flujos o balances de masa. En el caso del modelo general para la ORR estos potenciales son cinco y están relacionados a las especies reaccionantes variables a través de sus potenciales químicos: 1) la concentración de electrones, cuya única variable asociada es el potencial eléctrico E , 2) el oxígeno molecular, cuya variable asociada es su presión, p_{O_2} , 3) la concentración del anión peróxido, ($c_{HO_2^-}$), 4) la concentración de los oxidrilos (c_{OH^-}) y 5) la fracción de oxígeno atómico O^* adsorbido sobre la superficie de metal θ_{O^*} .

Esto genera diez posibles reacciones, donde cuatro son las ya planteadas (reacciones i-iv), dos que dependen del oxígeno adsorbido, que se consideraran despreciables para simplificar el esquema:



Y otras cuatro que dependen de p_{O_2} , de las cuales se considerará una sola de ellas, la que tiene en cuenta la adsorción de oxígeno gaseoso sobre la superficie del metal como oxígeno adsorbido, o sea:



Se va a considerar que esta reacción es rápida en los dos sentidos y por lo tanto se la puede considerar en equilibrio, siendo la constante que relaciona los reactantes la constante de Langmuir. O sea:

$$\theta_{O^*} = \frac{K_L p_{O_2}^{1/2}}{K_L p_{O_2}^{1/2} + 1} \quad (1)$$

Estas suposiciones se realizan basadas en los resultados experimentales hallados en esta tesis y que se mostrarán en la parte de Resultados y Discusión. Sumado a estas consideraciones, se supone que la reacción v_2 es muy rápida en ambos sentidos lo que nos permite decir que se encuentra siempre en equilibrio, siendo la reacción v_3 el paso limitante de la velocidad.

Según esta condición se tiene que:

$$\theta_{O^*} = K_2 (c_{HO_2^-})^{1/2} \quad (2)$$

Donde se consideró que θ_{O^*} es bajo.

Del balance de carga se tiene que la densidad de corriente medida es igual a:

$$\frac{i(t)}{-F} = 2v_1 + 2v_3 + 2v_4 = 2 \left[k_1 \theta_{O^*} \exp(-\alpha_1 E) + k_3 (c_{HO_2^-})^{1/2} \exp(-\alpha_3 E) + k_4 c_{HO_2^-} \right] \quad (3)$$

este balance de carga es propio de las medidas eléctricas y es consecuencia de una restricción que está relacionado con el cumplimiento de la condición de electroneutralidad en todo punto del sistema [44]. La reacción v_4 consume indirectamente electrones a través de la reacción v_2 , por esa razón aparece en el balance. Además la reacción v_3 también consume un electrón a través de la reacción v_2 y otro de ella misma, de allí el dos en el balance.

Teniendo en cuenta las ecs. (2) y la (3), la densidad de corriente se puede expresar como:

$$\frac{i(t)}{-F} = 2(v_1 + v_3 + v_4) = 2 \left[k_1 \exp(-\alpha_1 E) + \frac{k_3}{K_2} \exp(-\alpha_3 E) + \frac{k_4}{K_2^2} \theta_{O^*} \right] K_L p_{O_2}^{1/2} \quad (4)$$

Donde se ha supuesto que $K_L p_{O_2}^{1/2} \ll 1$. Si se considera despreciable la reacción de descomposición del anión (HO_2^-) se puede despreciar la reacción v_4 y finalmente teniendo en cuenta la ec. (1), la ec. (4) se puede escribir como:

$$\frac{i(t)}{-F} = 2(v_1 + v_3) = 2 \left[k_1 \exp(-\alpha_1 E) + \frac{k_3}{K_2} \exp(-\alpha_3 E) \right] K_L p_{O_2}^{1/2} \quad (5)$$

Además, si se considera que la reacción directa es casi improbable (i.e., $k_1 \rightarrow 0$) se obtiene finalmente una relación, válida para altas corrientes, mucho más simple que nos será de utilidad para analizar los resultados experimentales y que es igual a:

$$i(t) = -2Fv_3 = -2F \frac{k_3 K_L}{K_2} \exp(-\alpha_3 E) p_{O_2}^{1/2} \quad (6)$$

Esta ecuación muestra que la corriente medida es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial de oxígeno [45]. Además, a altas corrientes y a presión constante se puede calcular el valor de α_3 y la constante $k_3 K_L / K_2$.

1.3.2 La oxidación electroquímica del hidrógeno (HOR)

El hidrógeno empleado como materia prima y producto en la industria química es una de las fuentes de energía limpia que se ha estudiado y aplicado por mucho tiempo. Con el desarrollo de la tecnología de la celda de combustible de H_2/O_2 , la energía química almacenada en el H_2 se puede convertir electroquímicamente en energía eléctrica sin ninguna o baja emisión de contaminantes del aire y con una alta eficiencia. *En el apéndice A se presenta una breve reseña sobre los distintos métodos de producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno. Esta reseña es una pequeña monografía que tiene un carácter informativo para los futuros trabajos de las personas que continúen trabajando en este tema.*

En relación a la catálisis de las celdas de combustible [46,47], la investigación se ha direccionado en el desarrollo de catalizadores para la ORR del cátodo debido a que la cinética de la ORR es mucho más lenta que la cinética de la HOR en el ánodo, como se ha explicado en la sección 1.3.1, i.e., la caída de tensión global de una celda de combustible se debe principalmente al sobrepotencial en el cátodo, por la ORR. Existen algunos casos en el que el sobrepotencial en el ánodo debido a la HOR representa en una proporción considerable sobre la caída del potencial global de la celda de combustible [48]. Por esta razón, la actividad de la HOR del catalizador utilizado en el ánodo también se debe analizar cuidadosamente a través del conocimiento del mecanismo y la cinética de esta reacción, como se describe a continuación:

1.3.2.1 Mecanismos de la HOR

La reacción global de la HOR anódica tanto en medio ácido como básico se puede expresar por las siguientes expresiones:





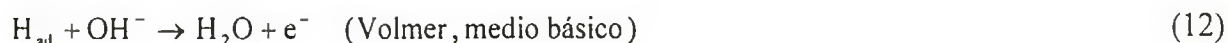
La HOR se puede llevar a cabo a través de tres etapas secuenciales:

Etapas 1) Adsorción: Las moléculas de H_2 difunden desde el electrolito al electrodo donde se adsorben sobre la superficie del electrodo para formar la especie $\text{H}_{2,\text{ad}}$, como se expresa en la siguiente reacción:

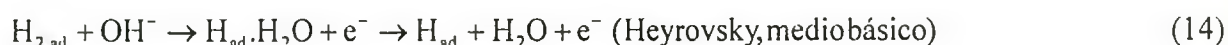


Etapas 2) Hidratación y/o ionización: el H_2 adsorbido forma hidrógeno atómico adsorbido, H_{ad} , a través de la ruta de Tafel-Volmer o por medio de la ruta de Heyrovsky-Volmer:

- Ruta de Tafel-Volmer



- Ruta de Heyrovsky-Volmer



Etapas 3) Desorción: los productos como el H^+ y el H_2O se desorben y son transportados al electrolito.

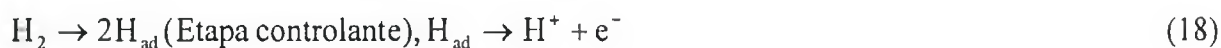
En cada etapa de las rutas anteriormente descritas, la velocidad de reacción global puede ser controlada por una etapa que sea suficientemente lento comparado a las demás etapas. Esto es lo que se denomina la etapa controlante de la velocidad de reacción. Se ha identificado a

través de varios mecanismos a las etapas que controlan la velocidad global. Algunos de estos mecanismos se pueden expresar a partir de las siguientes reacciones:

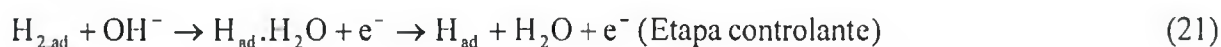
- a) mecanismo de Volmer lento-Tafel rápido



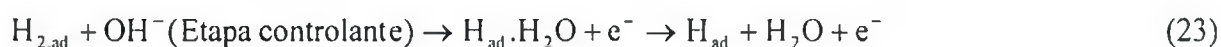
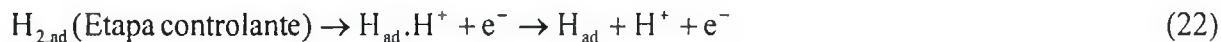
- b) mecanismo de Volmer rápido-Tafel lento



- c) mecanismo de Volmer lento-Heyrovsky rápido



- d) mecanismo de Volmer rápido- Heyrovsky lento



Tanto los mecanismos de Tafel-Volmer como el de Volmer-Heyrovsky son bien conocidos y validados experimentalmente para explicar los conceptos básicos (como la cinética del electrodo) de la HOR.

1.3.2.2 Cinética de la HOR

Debido a que la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno en el ánodo es muy rápida en comparación a la cinética de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo de una celda de combustible, no se hará mucho énfasis en el estudio detallado de las ecuaciones y los parámetros que describan la HOR, ya que no es el paso que limita la velocidad de reacción global de la celda. En el capítulo de resultados y discusión se realizará un breve estudio de la

resistencia de la HOR (por medio de técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica).

1.4 Envenenamiento del catalizador por CO

Uno de los principales requerimientos de las celdas de combustible PEM es que necesitan ser alimentados con hidrógeno de muy alta pureza, con contenidos de CO inferiores a 5 ppm [49], debido a que el Pt se envenena seriamente con trazas del CO que acompaña al H_2 que se alimenta en el ánodo de la celda de combustible, i.e., las moléculas de CO se adsorben fuertemente sobre los sitios activos del Pt y bloquean la reacción de oxidación del H_2 [50]. El envenenamiento del catalizador de Pt por el CO implica una disminución considerable en las eficiencias energéticas y de la potencia de salida entregada por la celda de combustible. Actualmente, se ha direccionado la resolución de este problema a través del aumento de la temperatura de operación de la celda [51,52]. A una temperatura cercana a los 200°C, el Pt puede tolerar hasta 20.000-30.000 ppm de CO. Otra manera de resolver el problema del envenenamiento de los catalizadores es a partir del desarrollo de nuevos catalizadores anódicos tolerables al CO [53]. Para esta razón, las aleaciones bimetálicas se utilizan como material de electrodo en las celdas de combustible, principalmente por la electrooxidación del CO [54]. Se han propuesto dos mecanismos por medio del que las aleaciones bimetálicas son más tolerables al CO. En uno de estos mecanismos se atribuye al hecho de que en presencia de un segundo metal se facilita la oxidación del $Pt-CO_{ads}$ mediante el suministro de los átomos de oxígeno. En el otro mecanismo, que se conoce con el nombre de mecanismo de ligando, la estructura electrónica del Pt se modifica por la formación de una aleación con un segundo metal. El resultado de esto es una débil adsorción del CO sobre la superficie de Pt. Se han logrado mejoramientos notables sobre la actividad electrocatalítica con la

introducción, en forma de aleación, de un segundo metal al Pt. Algunos ejemplos prácticos de ello son las aleaciones bimetálicas de Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Pd, Pt-Rh, Pt-Mo [55-61]

1.5 Métodos de síntesis de catalizadores para celdas de combustible

Se han desarrollado numerosos métodos de síntesis de catalizadores para celdas de combustible. En esta sección se describen las principales rutas de fabricación, así como las ventajas y desventajas de los distintos métodos.

Método de precipitación química a baja temperatura: Los nanocatalizadores de Pt, Ru y aquellos basados en aleaciones base Pt se sintetizan por medio de la precipitación química a baja temperatura [62]. Con esta técnica se pueden hacer ya sea catalizadores soportados como no soportados, donde el principio básico para generar los nanocatalizadores es el simple hecho que implica la adición de un agente reductor (borohidruro de sodio, hidrato de hidracina, etilenglicol, etc.) a la solución precursora del metal catalítico, e.g., H_2PtCl_6 , RuCl_3 , PdCl_2 . En el caso de los nanocatalizadores bimetálicos, la técnica consiste en la co-precipitación de una solución de las dos sales precursoras. Desde el punto de vista teórico, la solución de precursor se reduce al estado metálico y precipita, formando así el catalizador no soportado que se puede filtrar y lavar posteriormente. Otra vía de síntesis es el empleo de precursores carbonilos [63] que se descomponen a baja temperatura, evitándose así la contaminación por cloruros.

Para obtener el catalizador soportado se agrega el carbón de alta área superficial, e.g., carbón Vulcan, antes de la reducción del metal catalítico. Una observación importante que se ha encontrado en la práctica al utilizar precursores carbonilos es que los catalizadores no

soportados crecen más rápidamente que los soportados, por lo que el tamaño de partícula de estos catalizadores es al menos el doble que el de los catalizados soportados [64].

Método coloidal: El método coloidal para la fabricación de nanocatalizadores es similar al método químico de precipitación. La diferencia está en el hecho de que en este método se agrega un agente protector que permite el control de tamaño y previene la aglomeración de las nanopartículas. La técnica consiste en mezclar la solución de precursor, el agente reductor y el agente protector. En el caso de los catalizadores bimetálicos se puede fabricar por medio de la co-reducción de los distintos precursores utilizados.

Para fabricar catalizadores soportados, el soporte de carbón se puede agregar antes o después de la formación de las partículas de metal catalítico. Este método de síntesis también se ha adaptado para permitir el control de tamaño de partícula y la composición, además del control de forma de las nanopartículas basados en Pt.

Método sol-gel: La técnica de sol-gel consiste en la formación de una suspensión de partículas sólidas en un líquido en fase continua, i.e., un sol, que se deja envejecer y posteriormente se seca para formar una suspensión de partículas sólidas en un líquido en fase dispersa, i.e., un gel, que finalmente se calcina y se obtiene un sólido mesoporoso o bien un polvo.

Los nanocatalizadores metálicos se pueden incorporar dentro de la estructura mesoporosa preformada, agregando las partículas dentro de la mezcla sol-gel, si las partículas se forman a partir del método de microemulsión. También las sales del metal precursor se pueden agregar durante el proceso de formación del gel o después de que la estructura mesoporosa se haya formado [65].

Método de impregnación directa: El método de impregnación es uno de los métodos más usados para fabricar catalizadores debido a lo sencillo que es la técnica de fabricación. El soporte de carbón de alta área superficial se impregna directamente con el precursor del catalizador a partir de la mezcla de ambos en una solución acuosa. También se puede impregnar el sustrato a través de la deposición de una alícuota de una solución que contiene el precursor del catalizador sobre un sustrato y dejar que se seque al aire. Para reducir el precursor a su estado metálico se requiere de un proceso de reducción una vez que se completa el proceso de impregnación. Normalmente se utilizan como agentes reductores en soluciones líquidas: NaBH_4 , N_2H_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, HCOOH , etc., y en fase gaseosa se emplea H_2 . Cuando se produce la reducción del precursor es de vital importancia la naturaleza del soporte en el control del tamaño de partícula [66].

Método de microemulsiones: Los métodos de microemulsiones se usan en la síntesis de semiconductores, metal y aleaciones de nanocristales. También se han utilizado en la síntesis de nanocristales de Ag y Cu [67,68].

Algunos trabajos recientes han utilizado esta técnica para la síntesis de nanopartículas de Pt y Pt-Ru [69-73] utilizado como catalizadores en celdas de combustible. A altas concentraciones de agua, una emulsión consiste de pequeñas gotitas de aceite rodeadas de surfactantes en una fase acuosa continua. Por otra parte, a altas concentraciones de aceite una emulsión consiste de pequeñas gotitas de agua rodeadas de surfactantes en una fase continua de aceite. Las emulsiones con altas concentraciones de aceite y bajas concentraciones de agua se usan mayormente porque la mayoría de los precursores de metal catalítico, que son sales inorgánicas, son solubles en agua y no en aceite. Las micelas inversas son aquellas que están formadas por pequeñas gotitas de agua rodeadas de aceite y estabilizadas por un surfactante.

Para producir las nanopartículas catalizadoras, las sales del precursor de metal se reducen por la adición de un agente reductor dentro del sistema de microemulsión. Otra alternativa es mezclar el sistema de microemulsión que contiene al agente reductor con el sistema que contiene la sal de precursor del metal. Luego de que se haya formado el nanocatalizador se puede depositar sobre un soporte, a partir del agregado de un solvente (THF) junto con el soporte a la microemulsión. Este solvente desestabiliza la microemulsión al competir con el surfactante para adsorberse sobre las partículas. En este sistema desestabilizado lo que se consigue es que las partículas se adsorban sobre el soporte.

Método electroquímico: El método de deposición electroquímica se utiliza para depositar nanopartículas de Pt y como base de Pt sobre una gran variedad de sustratos, e.g., carbón vítreo, grafito pirolítico altamente ordenado, negro de carbón dentro de Nafión, nanotubos y nanofibras de carbono [74-76]. La deposición electroquímica se produce en la interface entre un sustrato conductor electrónico y un electrolito que contiene la sal precursora del metal catalítico que se quiera depositar. Esta deposición electroquímica se lleva a cabo a través de cinco etapas [77]: La primera etapa consiste en el transporte de los iones metálicos de la solución a la superficie del electrodo, en la segunda se produce la transferencia de carga, en la tercera la adsorción de los ad-átomos metálicos, en la cuarta la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas y en la quinta se desarrolla el crecimiento en volumen de la fase metálica. Si el proceso de crecimiento se corta después de la cuarta etapa se obtienen catalizadores de tamaños nanométricos, pero si se dejan crecer aún más se obtienen películas del metal sobre la superficie del electrodo.

Método de spray-pirólisis: El procedimiento experimental del método de spray-pirólisis consiste en que, en una primera instancia, una solución acuosa que contiene el precursor de

metal se atomiza dentro de un gas portador que se hace pasar a través de un horno. Luego, la solución de precursor atomizada se deposita sobre un sustrato, en donde se produce la reacción y la formación del producto final [78].

Aunque el método de spray-pirólisis se suele usar normalmente para formar películas delgadas, también se utiliza para la formación de nanopartículas, e.g., los catalizadores de Pt-Ru/C se han sintetizados por este método; la técnica consiste en disolver los precursores de metal catalítico, i.e., H_2PtCl_6 y RuCl_3 , en una solución acuosa que contiene el soporte de negro de carbón y polietilenglicol que cumple la función de estabilizar las partículas al evitar la aglomeración de las mismas. Una vez que se ha atomizado la mezcla, las gotitas de solución de precursor que se encuentran en el gas portador se hacen pasar a través de un horno tubular de cuarzo a 180°C . Como resultado de la evaporación del solvente y descomposición del precursor se obtiene las nanopartículas de Pt-Ru soportadas sobre el negro de carbón.

Método de deposición de vapor: El método de deposición química de vapor se utiliza también como el caso del método de spray-pirólisis para la formación de películas delgadas. Un procedimiento típico de este método se inicia con la vaporización de la sal de precursor del metal catalítico que se quiere obtener. Luego el sustrato se coloca en una cámara de reacción, en el que tanto el precursor vaporizado mezclado con el gas portador como cualquier otro gas reactante son introducidos en esta cámara. El precursor difunde o se transporta y se adsorbe sobre la superficie del sustrato, donde se descompone térmicamente y se produce así la película metálica. El precursor se elige de manera tal que todos los subproductos de la reacción sean gaseosos y que se desorban en la fase gaseosa.

Experimentalmente se han sintetizado nanopartículas de Pt-Ru de 2 nm de diámetro por este método [79], empleando como precursores sales de platino (II) acetilacetato y rutenio (III)

acetilacetato. El precursor se adsorbe sobre negro de carbón por sublimación y posteriormente se descompone a 320°C en atmósfera de H_2 o N_2 .

Método del molino de bolas de alta energía: El método del molino de bolas de alta energía es un proceso mecánico que permite alear, moler y mezclar materiales en presencia o ausencia de un líquido. Este método se ha usado para preparar catalizadores para celdas de combustible tolerantes al CO [80]. Un procedimiento típico consiste en realizar la molienda de los polvos de Pt y Ru, junto con un agente dispersante (Al) y un agente de control de proceso orgánico (ácido esteárico, hexano, ácido oxálico, polivinilpirrolidona, etc.).

Después de realizar la molienda, las muestras de polvos normalmente contienen impurezas (i.e., los agentes dispersantes y de control de proceso, además de partes del equipamiento del molino). Para lixiviar el Al, luego de realizar la molienda, se han hecho ensayos con soluciones 1M de NaOH. Los agentes de control de proceso actúan como agentes activos de superficie interactuando con el sólido mediante la disminución de la tensión superficial. Estos agentes de control orgánicos, se descomponen durante la molienda en el molino de bolas y se mezclan con el catalizador en forma de carburos y óxidos.

1.6 Mecanismo de síntesis de catalizadores de nanopartículas de metales de transición

El conocimiento fundamental y la comprensión de las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas son de gran importancia científica y tecnológica. Una de sus principales características es que una fracción apreciable de los átomos metálicos está localizada en la superficie, donde pueden participar directamente en las reacciones catalíticas. Uno de los problemas centrales en la catálisis es investigar la influencia del diámetro de las nanopartículas en las reacciones catalíticas. Este problema puede abordarse mejor mediante el

estudio de partículas de catalizador pequeñas y de tamaño uniforme. Además, dentro de este objetivo es importante entender de qué parámetros depende la síntesis con el fin de poder definir y diseñar las propiedades definitiva del producto. Las dispersiones de nanopartículas metálicas pueden obtenerse a través de dos métodos principales: (a) físicos, subdivisión mecánica de los agregados metálicos o (b) reacciones químicas: de nucleación y crecimiento para formar nanopartículas, partiendo de sales precursoras. Los métodos físicos producen dispersiones donde la distribución del tamaño de las nanopartículas es amplia. Los coloides obtenidos por métodos físicos tradicionales son típicamente más grandes (>10 nm) y al no ser muy reproducibles generan una actividad catalítica irreproducible [81]. Los métodos químicos, tales como la reducción de sales de metales de transición, son las formas más convenientes para controlar el tamaño de las nanopartículas. En los métodos químicos una buena separación en el tiempo entre la nucleación y el crecimiento es el requisito previo para la formación de nanopartículas "cuasi"-monodispersas [82-89]. El proceso de nucleación inicial genera una cierta cantidad de núcleo en un período de tiempo llamado tiempo de inducción [82]. Después de este lapso de tiempo, la formación de nuevos núcleos de metal es insignificante y el precursor metálico es utilizado para el proceso de crecimiento. Esta es la razón por la cual se habla de una reacción rápida autocatalítica de crecimiento, comparada con la de nucleación que es varios órdenes de magnitud más lenta. Dado que las condiciones en el período de crecimiento son las mismas para todas las partículas es de esperar la formación de partículas monodispersas. Por el contrario, si los procesos de nucleación y crecimiento se solapan, entonces la duración del período de crecimiento será diferente entre los núcleos viejos y nuevos, lo que resulta en el hecho no deseado de una distribución amplia del tamaño.

1.6.1 Producción de nanopartículas por métodos químicos

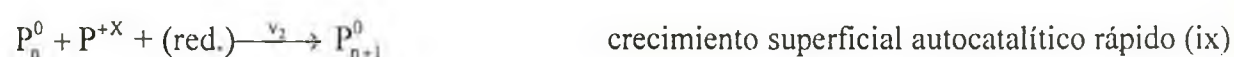
La producción de nanopartículas por métodos químicos es un proceso altamente complejo y muy fuera del equilibrio. Sin embargo, en estos sistemas tan irreversibles se sabe bien que durante el proceso pueden aparecer diferentes estados estacionarios sucesivos que generan una disminución en la producción de entropía interna generando un cierto orden, o sea, una disminución de la entropía interna del sistema [43]. Esta disminución suele verse reflejada, en el resultado final.

En lo que sigue se describirá el mecanismo de nucleación y crecimiento que se genera durante las síntesis químicas y la capacidad reductora del electrolito, mecanismos que en forma sinérgica conllevan al resultado final y a definir las propiedades de las nanopartículas.

1.6.1.1 El mecanismo de Walsky-Finke sobre los procesos de nucleación y crecimiento

Durante más de 60 años, el mecanismo que se usó para explicar los procesos de nucleación y crecimiento fue el de La Mer y Dinegar [90]. Sin embargo, algunos autores están desacuerdo con el mecanismo de La Mer et al., encontrando cinéticas de formación de soles de oro que no son compatibles con la hipótesis de sobresaturación planteada por este último [91]. Por otra parte, hasta 1997, no había datos experimentales que permitieran elucidar el mecanismo de formación de las nanopartículas de metales de transición. Sólo recientemente en una serie de trabajos de Finke y colaboradores [82-89] han mostrado los primeros ejemplos de síntesis composicionalmente definidas, las adecuadas para profundizar los estudios mecanicistas.

En el caso de varias nanopartículas de metales de transición, el mecanismo de Walsky-Finke consiste en cuatro pasos (llamado también como mecanismo de doble paso autocatalítico):





Una de las condiciones para la síntesis de nanopartículas “cuasi” monodispersas es la separación entre nucleación y crecimiento en el tiempo. En este sentido los mecanismos de La Mer et al [90] y el de Finke et al [82] tienen en cuenta este concepto, la diferencia está en que uno supone una nucleación inicial debida a la sobresaturación seguida de un crecimiento por difusión, en cambio Finke et al demuestran experimentalmente que en ciertos casos se tiene una nucleación lenta seguida de un proceso auto catalítico de reducción de metal sobre la superficie.

Las diferencias entre las modernas nanopartículas “cuasi” monodispersas y los coloides clásicos, fueron señaladas por Finke [92]. Típicamente los coloides se diferencian porque: (a) tienen tamaños más grandes (>10 nm), (b) las desviaciones estándar de los diámetros son mucho más grandes, (c) una composición química no bien definida, (d) no son aislables ni redisolubles, (e) no presentan una gran reproducibilidad, (f) presentan actividades catalíticas irreproducibles, (g) contienen especies unidas a la superficie, especies inhibidoras tales como: X^- , O^{2-} , OH^- , and H_2O , (h) históricamente han sido solubilizados en agua, pero no en solventes orgánicos.

1.7 El Etilenglicol como reductor y estabilizante

El etilenglicol es un alcohol y un ácido muy débil ($pK_a \approx 15$) que puede oxidarse a aldehído, ácido carboxílico y CO_2 como se muestra en el esquema de reacción siguiente [94]:

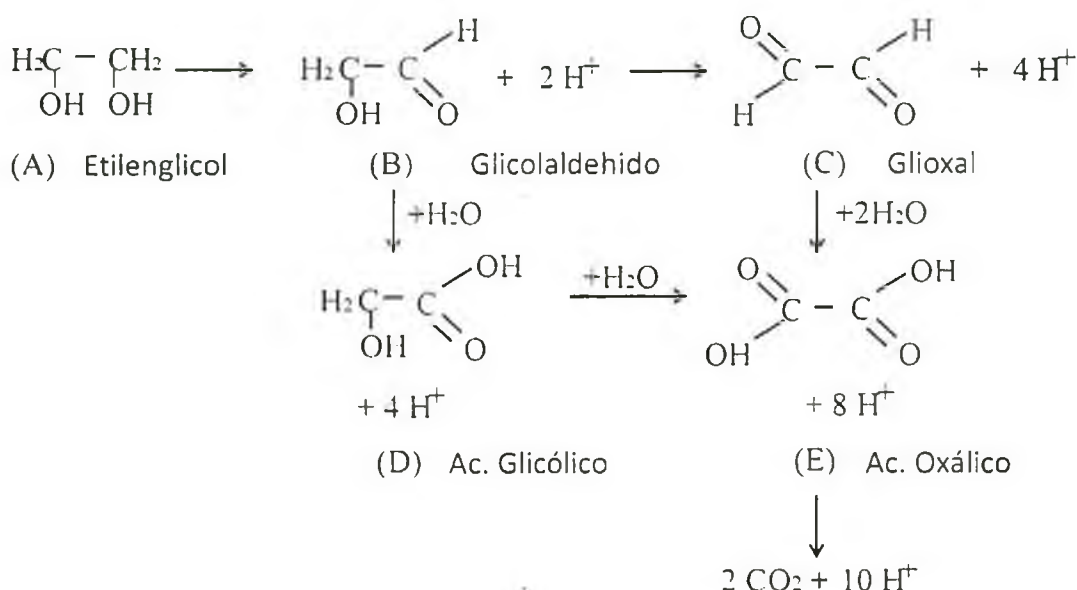


Figura 5. Mecanismo de oxidación del etilenglicol, camino al glicolato-oxalato.

Para que éste camino de reacción tenga lugar, el grupo oxidrilo del etilenglicol (A) interacciona con el ion del precursor resultando la oxidación del alcohol a un aldehído (B) y en un paso posterior al dialdehído (C), generándose dos protones al medio en cada una de estas reacciones. Los aldehídos no son muy estables por lo tanto son fácilmente oxidables a ácido glicólico (D) y ácido oxálico (E) respectivamente. Estos a su vez son posteriormente oxidados a CO₂ o carbonato en medio alcalino. Los electrones donados por estas moléculas son finalmente usados para la reducción del ion del metal precursor.

Por otro lado es bien conocido que el Pt es excelente para extraer el hidrógeno de los átomos de carbono [93], por lo tanto, la oxidación del etilenglicol pueden tener lugar a través de una vía de reacción alternativa o paralela que implique la substracción de átomos de hidrógeno del carbono del etilenglicol por el platino, como se muestra en el siguiente esquema:



Figura 6. Mecanismo de oxidación del etilenglicol, camino al monóxido de carbono.

Esta vía de reacción resulta en la adsorción de CO sobre el Pt que pueden ser posteriormente oxidados a CO₂. Experimentalmente se ha detectado, luego de la síntesis, por espectroscopía infrarroja la presencia de CO y de los ácidos carboxílicos. Esto sugiere que la oxidación de etilenglicol se lleva a cabo a través de los caminos planteados en las Figs. (5) y (6). Cabe aquí destacar que estas reacciones son las que se dan tanto durante el proceso de nucleación como el de crecimiento.

El análisis cuantitativo de las soluciones [94] indica que el ácido glicólico es el producto dominante de la reacción de oxidación de etilenglicol en un 60%. Esto sugiere que la mayoría de los electrones necesarios para la reducción de la sal de metal noble son proporcionados por la oxidación de etilenglicol en el ácido glicólico (Fig. (5), ruta $A \rightarrow B \rightarrow D$).

El pKa de ácido glicólico es 3,83 a 25°C, es decir, el ácido glicólico se presenta en su forma desprotonada como el anión glicolato, A⁻, en soluciones alcalinas y en su forma protonada, HA, en soluciones ácidas. Los cambios en la concentración del glicolato y del ácido glicólico se producen en la zona de pH entre 6 y 2. A un pH superior a 6 se alcanza una concentración de glicolato constante, mientras que por debajo de un pH 2 el glicolato es esencialmente inexistente. En la literatura [94] se ha planteado que el ion glicolato estabiliza las nanopartículas posiblemente formando complejos a través de sus grupos carboxilo, del tipo quelatos. Sobre la base de estos datos, y suponiendo que los glicolato actúan como estabilizadores, las nanopartículas aumentan de tamaño en forma continua en el intervalo entre pH de 6 a 2, mientras que el tamaño de las nanopartículas es independiente del pH de la solución fuera de este intervalo.

1.8 Referencias

1. J.J. Acosta. “*Caracterización eléctrica y electroquímica de celdas de litio-ion*” Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto J. Sabato. (2009).
2. Larminie J., Dicks D. “Fuel Cell Systems Explained”, Third ed., Wiley & Sons, Chichester, (2000).
3. Kirk-Othmer. Vol. 12. “Encyclopedia of Chemical Technology”. John Wiley & Sons, Inc. (2007).
4. Srinivasan S. Chapter 4. “Fuel cells: From Fundamentals to Applications”. Springer Science, Business Media, LLC (2006).
5. T.B. Reddy. Chapter 37. “Linden’s Handbook of batteries”, Fourth ed., McGraw Hill Professional (2010).
6. V.S. Bagotsky, “Fuel Cells: Problems and Solutions”. Second ed., John Wiley & Sons, Inc. (2009).
7. “Gestión de la energía y ambiente. Fuentes convencionales y alternativas” Eds. M.C. Galloni, G.E. Magaz, J.R. Collet Lacoste. UCES. (2008).
8. P.C. Favilla. Tesis doctoral en desarrollo.
9. Huang R., Wen Y-H., Zhu Z-Z., Sun S-G. “Pt-Pd bimetallic catalysts: structural and thermal stabilities of core-shell and alloyed nanoparticles”. J. Phys. Chem. C 116, (2012) 8664–8671.
10. Qi J, Jiang L, Jing M, Tang Q, Sun G. “Preparation of Pt/C via a polyol process e Investigation on carbon support adding sequence”. Int. J Hydrogen Energ. 36(2011) 10490-10501.
11. Wu F, Yanhong Liu Y, Wu C. “Preparation of Pt/C Nanocatalysts by Ethylene Glycol Method in Weakly Acidic Solutions”. J. Mater. Sci. Technol., 26(8)(2010) 705-710.

12. Wang C, Daimon H, Lee Y, Kim J, Sun S. "Synthesis of monodisperse Pt nanocubes and their enhanced catalysis for oxygen reduction". *J. Am. Chem. Soc.*, 129(2007) 6974-5.
13. Chen M, Xing Y. "Polymer-mediated synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles on carbon black", *Langmuir*, 21(2005) 9334-9338.
14. Oh HS, Oh JeG, Kim H. "Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinumecarbon catalysts for fuel cells". *J Power Sources*; 183(2008) 600-3.
15. Liang Y., Zhu M., Ma J., Tang Y., Chen Y., Lu T. "Highly dispersed carbon-supported Pd nanoparticles catalyst synthesized by novel precipitation–reduction method for formic acid electrooxidation". *Electrochim. Acta* 56 (2011) 4696–4702.
16. Li H, Sun G., Jiang Q., Zhu M., Sun S., Xin Q. "Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation". *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1410-1415.
17. Tang Y., Zhang H., Zhong H., Ma Y. "A facile synthesis of Pd/C cathode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells". *Int. J Hydrogen Energ.* 36(2011) 725-731.
18. Maghsodi A., Milani Hoseini M.R., Dehghani Mobarakehb M., Kheirmand M., Samiee L., Shoghi F., Kameli M. "Exploration of bimetallic Pt-Pd/C nanoparticles as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction". *Applied Surface Science* 257(2011) 6353-6357.
19. Lim B., Wang J., Camargo PHR, Majiong Jiang M., Kim MJ., Xia Y. "Facile synthesis of bimetallic nanoplates consisting of Pd cores and Pt shells through seeded epitaxial growth". *Nano Letters*, 8(2008) 2535-40.
20. Slanac DA., Li L., Mayoral A., Yacaman MJ., Manthiram A., Stevenson KJ., Johnston KP. "Atomic resolution structural insights into PdPt nanoparticle–carbon interactions for the design of highly active and stable electrocatalysts". *Electrochim. Acta*, 64 (2012), 35– 45.

21. Golikand AN, Lohrasbi E, Ghannadi Maragheh M, Asgari M. Enhancement of electrocatalytic O₂ reduction on carbon nanotube-supported Pt alloys nanoparticles in gas diffusion electrodes. *J. Appl. Electrochem.*; 39(2009), 1443-9.
22. Golikand AN, Asgari M, Lohrasbi E, Yari M. "Electrocatalytic oxygen reduction on single-walled carbon nanotubes supported Pt alloys nanoparticles in acidic and alkaline conditions". *J Appl. Electrochem.*; 39(2009) 1369-77.
23. Antolini E. "Palladium in fuel cell catalysis". *Energy Environ. Sci.*, 2(2009) 915-931.
24. Li H., Sun G., Li N., Sun S., Su D., Xin Q. "Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction". *J. Phys. Chem. C*; 111(2007) 5605-5617.
25. Golikand A.N., Lohrasbi E., Asgari M. "Enhancing the durability of multi-walled carbon nanotube supported by Pt and Pt-Pd nanoparticles in gas diffusion electrodes". *Int. J Hydrogen Energ.* 35/17(2010) 9233-9240.
26. F. Fievet, J.P. Lagier, L.B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles". *Solid State Ionics* 32/33(1989) 198-205.
27. Lee K-S, Park H-Y, Cho Y-H, Park I-S, Yoo SJ., Sung Y-E. "Modified polyol synthesis of PtRu/C for high metal loading and effect of post-treatment". *J. Power Sources*, 195 (2010) 1031–1037.
28. Maillard F., Martin M., Gloaguen F., Léger J-M. "Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition". *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3431–3440.
29. Geniès, L., Faure, R., Durand, R., "Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media". *Electrochim. Acta* 44 (8-9)(1998) 1317–1327.
30. Shao, M., Peles, A., Shoemaker, K. "Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity". *Nano Lett.* 11(2011) 3714-3719.

31. Kinoshita, K. "Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes". *J. Electrochem. Soc.*, 137(3)(1990) 845–848.
32. Takasu, Y., Ohashi, N., Zhang, X. G., Murakami, Y., Minagawa, H., Sato, S., Yahikozawa, K.,. "Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen". *Electrochim. Acta*, 41(16)(1996) 2595–2600.
33. Markovic, N.M., Gasteiger, H. A., Ross, P.N.J. "Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts". *J. Electrochem. Soc.*, 144(5)(1997) 1591-1597.
34. Maryrhofer, K.J.J., Blizanac, B.B., Arenz, M., Stamenkovic, V.R., Ross, P.N., Markovic N.M. "The impact of geometric and surface electronics properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis". *J. Phys. Chem. B*, 109(2005) 14433-14440.
35. M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E.B. Yeager, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E.B. Yeager, R.E. White (Eds.), "Comprehensive treatise of electrochemistry", vol. 7, Plenum Press, New York, p. 301 (1983).
36. E. Yeager. "Electrocatalysts for O₂ reduction", *Electrochim. Acta* 29(11)(1984) 1527-37.
37. Genies, L., Bultel Y., Faure, R., Durand, R. "Impedance study of the oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles in alkaline media". *Electrochim. Acta* 48(2003) 3879-3890.
38. Appleby A.J., Savy M. "Kinetics of oxygen reduction reactions involving catalytic decomposition of hydrogen peroxide: Application to porous and rotating ring-disk electrodes". *J. Electroanal. Chem.* 92(1)(1978) 15-30.
39. Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O'M. "The mechanism of oxygen reduction at platinum in alkaline solutions with special reference to H₂O₂". *J. Electrochem. Soc.*, 114(1967) 1107-12.

40. Markovic N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N (Jr). "Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: Rotating ring disk_{Pt(hkl)} studies" J. Phys. Chem. 100(1996) 6715-21.
41. Lee Y-W., Ko A-R., Kim D-Y., Han S-B., Park K-W. "Octahedral Pt-Pd alloy catalysts with enhanced oxygen reduction activity and stability in proton exchange membrane fuel cells". RSC Adv., 2(2012) 1119–1125.
42. A. Munster. "Thermodynamique des processus irréversibles". Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires. Saclay. France. (1966).
43. S.R. de Groot and P. Mazur. "Non-equilibrium Thermodynamics". Dover Publications, Inc., New York. (1984).
44. J.R. Collet-Lacoste. "The electrochemical impedance spectroscopy and associated transfer functions. Non-equilibrium thermodynamics consideration" Electrochim. Acta, 49(2004) 4967-4977.
45. Rak-Hyun Song, Dong Ryul Shin. "Influence of CO concentration and reactant gas pressure on cell performance in PAFC". Int. J Hydrogen Energ. 26 (2001) 1259–1262.
46. Markovic NM. Chapter 26. "Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications". Vielstich W, Lamm A, Gasteiger H, editors. New York: John Wiley & Sons, (2003).
47. Conway BE. Chapter 9. "Interfacial electrochemistry: theory, experiment, and Applications". Wieckowski A, editor. New York: Marcel Dekker, (1999).
48. Song C, Tang Y, Zhang JL, Zhang J. PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120°C. Electrochim. Acta, 52(7)(2007) 2552–61.
49. Kadirgan F., Kannan A.M., Atilam T., Beyhan S., Ozenler S.S., Suzer S., Yörür A. "Carbon supported nano-sized Pt–Pd and Pt–Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells". Int. J Hydrogen Energ., 4(2009) 9450-60.

50. Igarashi H, Fujino T, Watanabe M. "Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide". *J. Electroanal. Chem.*, 391(1993) 119–123.
51. Xu H, Song Y, Kunz HR, Fenton JM. "Operation of PEM fuel cells at 120–150°C to improve CO tolerance". *J. Power Sources*, 159(2)(2006) 979–86.
52. Zhang JL, Xie Z, Zhang JJ, Tang Y, Song C, Navessin T, et al. "High temperature PEM fuel cells". *J. Power Sources*, 160(2)(2006) 872–91.
53. Tang Y., Zhang H., Zhong H., Xu Z. In-situ investigation on the CO tolerance of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts with low Pt content by electrochemical impedance spectroscopy". *Int. J Hydrogen Energ.*, 37(2012) 2129-2136.
54. Lamy C, Lima A, LeRhun V, Delime F, Coutanceau C, Leger J-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *J. Power Sources* 105(2)(2002) 283-96.
55. Gasteiger HA, Markovic NM, Ross Jr PN. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum–ruthenium bulk alloys. *J. Phys. Chem.*; 97(46)(1993) 12020–9.
56. Hoster H, Iwasita T, Baumgastuer H, Vielstich W. Pt–Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: influence of structure and composition on the reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(3)(2001) 337–46.
57. Jansenn MMP, Moolhuysen J. Platinum and tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying. *Electrochim. Acta*, 21(11)(1976) 861–8.
58. Frelink T, Visscher W, Cox AP, JAR van Veen. Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at Pt and Ru- and Sn-promoted Pt. *Electrochim. Acta*, 40(10)(1995) 1537–43.
59. Lopes T, Antolini E, Gonzalez ER. Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *Int. J Hydrogen Energ.* 33(20)(2008), 5563–70.

60. Koch DFA, Rand DAG, Woods R. Binary electrocatalysts for organic oxidations. *J. Electroanal. Chem.*, 70(1)(1976) 73–86.
61. Neto AO, Perez J, Napporn WT, Ticlanelli EA, Gonzalez ER. Electrocatalytic oxidation of methanol: study with Pt:Mo dispersed catalysts. *J. of Brazilian Chem. Soc.*, 11(1)(2000) 39–43.
62. McKee DW, Norton JF. “Catalytic exchange of methane and deuterium on platinum, ruthenium, and platinum-ruthenium alloys”. *J. Phys. Chem.*; 68(3)(1964)481-486.
63. Dickinson AJ, Carrette LPL, Collins JA, Friedrich KA, Stimming U. “Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications”. *Electrochim. Acta*; 47(2002)3733-3739.
64. Alonso-Vante N. “Carbonyl tailored electrocatalysts”. *Fuel Cells* 6(2006) 182-187.
65. Bronstein LM. “Nanoparticles made in mesoporous solids”. *Top Curr. Chem.* 226(2003) 55-60.
66. Liu H, Song C, Zhang L, Zhang J, Wang H, Wilkinson D. “A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell”. *J. Power Sources*;155(2006) 95.
67. Courty A, Lisiecki I, Pileni MP. “Vibration of self-organized silver nanocrystals”. *J. Chem. Phys.* 116(2002) 8074.
68. Salzemann C, Lisiecki I, Brioude A, Urban J, Pileni MP. “Collections of copper nanocrystals characterized by different sizes and shapes: optical response of these nanoobjects”. *J. Phys. Chem. B*; 108(2004) 13242.
69. Sanchez-Dominguez M., Pemartin K., Boutonnet M. “Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 17(2012) 297-305.

70. Stubenrauch C., Wielputz T., Sottmann T., Roychowdhury C., DiSalvo FJ. "Microemulsions as templates for the synthesis of metallic nanoparticles". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317(2008) 328–338.
71. Rojas S., García-García FJ., Jāras S., Martínez-Huerta MV, García Fierro JL, Boutonnet M. "Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion. Electrocatalysts for fuel cell applications". *Applied Catalysis A: General*, 285(2005) 24–35.
72. Xiong L., Manthiram A. "Catalytic activity of Pt–Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells". *Solid State Ionics*, 176(2005) 385–392.
73. Godoi DRM, Perez J, Villullas HM. "Influence of particle size on the properties of Pt–Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method". *J. Electrochem. Soc.* 154(5) (2007) B474–B479.
74. Shimazu K, Weisshaar D, Kuwana T. Electrochemical dispersion of Pt microparticles on glassy carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.*; 223(1987) 223–34.
75. Lu G, Zangari G. Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite. Part I: electrochemical characterization. *J. Phys. Chem. B*; 109(2005) 7998.
76. He Z, Chen J, Liu D, Tang H, Deng W, Kuang Y. Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation. *Mater. Chem. Phys.*; 85(2004) 396.
77. Budevski E, Staikov G, Lorenz WJ. "Fundamentals of electrocrystallization of metals". In: *Electrochemical phase formation and growth. An introduction to the initial stages of metal deposition*. New York: Wiley-VCH, (1996).
78. Xue X, Liu C, Xing W, Lu T. "Physical and electrochemical characterizations of PtRu/C catalysts by spray pyrolysis for electrocatalytic oxidation of methanol". *J. Electrochem. Soc.*; 153(5)(2006) E79.

79. Sivakumar P, Ishak R, Tricoli V. "Novel Pt–Ru nanoparticles formed by vapour deposition as efficient electrocatalyst for methanol oxidation: Part I Preparation and physical characterization". *Electrochim. Acta*, 50(2005) 3312.
80. Denis MC, Gouerec P, Guay D, Dodelet JP, Lalande G, Schulz R. "Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells". *J Appl. Electrochem.* 30(11)(2000) 1243.
81. Willner, I., Mandler, D. "Characterization of Pd- β -cyclodextrin colloids as catalysts in the photosensitized reduction of bicarbonate to formate". *J. Am. Chem. Soc.*, 111(4), (1989) 1330-1336.
82. Watzky, M.A., Finke, R.G.,. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface growth. *J. Am. Chem. Soc.* 119(43)(1997) 10382-10400.
83. Watzky, M.A., Finney, E.E., Finke, R.G.,. Transition-metal nanocluster size vs formation time and the catalytically effective nucleus number: a mechanism-based treatment. *J. Am. Chem. Soc.* 130(36)(2008) 11959-11969.
84. Hornstein, B.J., Finke, R.G.,. Transition-Metal Nanocluster Kinetic and Mechanistic Studies Emphasizing Nanocluster Agglomeration: Demonstration of a Kinetic Method That Allows Monitoring of All Three Phases of Nanocluster Formation and Aging. *Chem. Mater.* , 16(2004) 139-150.
85. Widegren, J.A., Aiken, J.D. III, Özkar S., Finke R.G., Additional investigations of a new kinetic method to follow transition-metal nanocluster formation, including the discovery of heterolytic hydrogen activation in nanocluster nucleation reactions. *Chem. Mater.*, 13 (2)(2001) 312-324.

86. Aiken, J.D., III, Lin, Y., Finke, R.G.. A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ stabilized Ir(0)(~300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. *J. Mol. Catal.* 114(1-3)(1996) 29-51.
87. Özkar, S., Finke, R.G., Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies: Ranking Commonly Employed Anionic Stabilizers via the Development, Then Application, of Five Comparative Criteria. *J. Am. Chem. Soc.* 124(20)(2002) 5796-5810.
88. Özkar, S., Finke, R.G., Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies. 2. Proton Sponge as an Effective H^+ Scavenger and Expansion of the Anion Stabilization Ability Series. *Langmuir* 18(2002) 7653-7672.
89. Besson, C., Finney, E.E. and Finke, R.G., A mechanism for transition-metal nanoparticle self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* 127(22)(2005), 8179–8184.
90. La Mer, V.K., Dinegar, R.H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (11)(1950) 4847-4854.
91. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Disc. Farad. Soc.* 11(1951) 55-75.
92. Finke, R.G., In *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, Feldheim D.L., Foss C.A., Jr., Eds., Marcel Dekker: New York, Chapter 2, pp 17-54. (2002).
93. Bagotsky, V. S.; Vassiliev, Y. B. *Electrochim. Acta.*, 12(1967) 1323-1343.
94. C. Bock, Ch. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(2004) 8028-8037.

2 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los equipamientos, materiales y métodos para la síntesis y caracterización de catalizadores y electrodos. Además, se discuten los problemas que se presentaron durante el desarrollo del trabajo experimental y las soluciones encontradas.

2.1 Síntesis de catalizadores

Las nanopartículas de metal catalítico se prepararon utilizando el método poliol modificado. *Este método de síntesis fue adaptado y puesta a punto por nosotros a partir de las experiencias desarrolladas por Chen et al [1].* Tanto el disolvente como el agente reductor estaban formados por una solución de etilenglicol/agua (en relación 3:1 en volumen). El volumen de reacción fue del orden de los 500 mL y su valor es importante pues entra en juego para definir la cantidad de catalizador y el tamaño medio de las nanopartículas según Favilla et al. [2,3]. El etilenglicol utilizado era de grado “puro” y fue previamente destilado para eliminarle el agua y posibles impurezas.

Los catalizadores se prepararon en presencia del agente protector PVP (Poli Vinil Pirrolidona) para evitar la posterior agregación de las nanopartículas (reacciones (iii) y (iv) del mecanismo de Finke et al, pág. 31). La cantidad agregada de PVP a la solución se calculó en relación con la masa de metal utilizado, con una relación molar de PVP/metál igual a 0,1 (referido a la unidad de monómero de PVP). Esta proporción se estableció teniendo en cuenta el trabajo de Chen et al. [1], en el que se demuestra que usando esta relación el área superficial activa del catalizador es la más alta y reproducible, incluso si la carga de metal llega a 35% en peso.

El soporte de los catalizadores fue de carbón Vulcan XC-72R (Cabot internacional) con un área de BET de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y formado por la agregación de partículas con un tamaño entre 30 y

60 nm. El precursor fue una sal del metal a reducir, por ejemplo: H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , etc. En el caso de aleaciones bimetálicas, como precursor de las nanopartículas aleadas se utilizaron una mezcla de las sales de los dos metales en la proporción deseada (i.e., relación atómica entre los metales en la aleación).

El procedimiento empleado para la fabricación del catalizador consiste en disolver el precursor en la solución de etilenglicol/agua y PVP, donde se ajusta el pH inicial deseado por medio del agregado de una solución de NaOH 1M y controlándolo con un peachímetro marca Sanxin (PHS – 3D). Una vez ajustado el pH de la solución inicial se agrega la cantidad necesaria del soporte de negro de carbón. *Para un mismo procedimiento de síntesis, el resultado final (i.e., el porcentaje en peso de metal catalítico en el carbón y el tamaño de las nanopartículas) queda definido por medio de tres parámetros: la concentración de precursor, el volumen de solución etilenglicol/agua y la masa de carbón (como se explica en el Apéndice B), este es uno de nuestros aportes a la racionalización del tema para la explicación de ciertos resultados experimentales que se obtienen de la bibliografía. La cantidad de precursor utilizado se determinó por la carga de metal catalítico en el catalizador que se define como el porcentaje en peso de metal y del carbón.*

En la Figura 1 se muestra un esquema del equipamiento utilizado para realizar la síntesis. El mismo consta de un balón de vidrio donde se produce la reacción de formación de las nanopartículas metálicas, un recipiente contenedor con un baño de aceite de siliconas que se utiliza para termostatar el sistema, un sistema de calentamiento y agitación magnética controlado por medio de un controlador de temperatura (provisto de una termocupla tipo K que controla la temperatura del baño) y un refrigerante en la parte superior para mantener el reflujo de la solución.

La reducción del precursor se realiza con diferentes perfiles de temperatura que empiezan, por ejemplo, con un calentamiento a 2°C min^{-1} hasta la temperatura máxima de 140°C

manteniéndola en reflujo durante un tiempo prefijado bajo agitación continua con un agitador magnético revestido en PTFE. Una vez terminado este período se corta el calentamiento y la solución de poliol se deja enfriar hasta temperatura ambiente, los catalizadores se filtran en Buchner, con una trampa de vacío, en papel de filtro banda azul, se lavan dos veces con agua caliente Milli-Q (Millipore) 18,2 MΩ cm y se secan en un horno al vacío a 80°C durante 3 hs. La síntesis de catalizadores finales (metal+carbón) se hace de dos maneras diferentes como se explica en el Apéndice B.

Las mediciones de porcentaje en peso (wt.%) se realizaron por duplicado por el método gravimétrico. Aproximadamente 0,1 g de la muestra, se lava previamente en agua destilada y se seca en un crisol cerámico tarado en una balanza analítica ($\pm 0,01$ mg). Las muestras se secan en un horno con N₂ de alta pureza a 100°C, se enfrían y se pesan nuevamente. Luego se calcinan en el mismo horno con circulación de oxígeno a 600°C durante 3 horas (tiempo suficiente para garantizar la oxidación total del carbono). El enfriamiento se realiza dentro del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente, haciendo pasar una corriente de N₂ puro. El crisol que contiene el metal es nuevamente pesado, calculándose el porcentaje en peso por diferencia. Este valor se compara con el teórico definido antes de comenzar la síntesis, que es llamado por nosotros “nominal”. Las diferencias entre los valores nominales y los medidos experimentalmente deben ser inferiores al 1,5% en peso, teniendo en cuenta el error calculado de la propagación de errores, i.e., errores en los volúmenes, la masa de la sal del metal, la masa del soporte, etc.

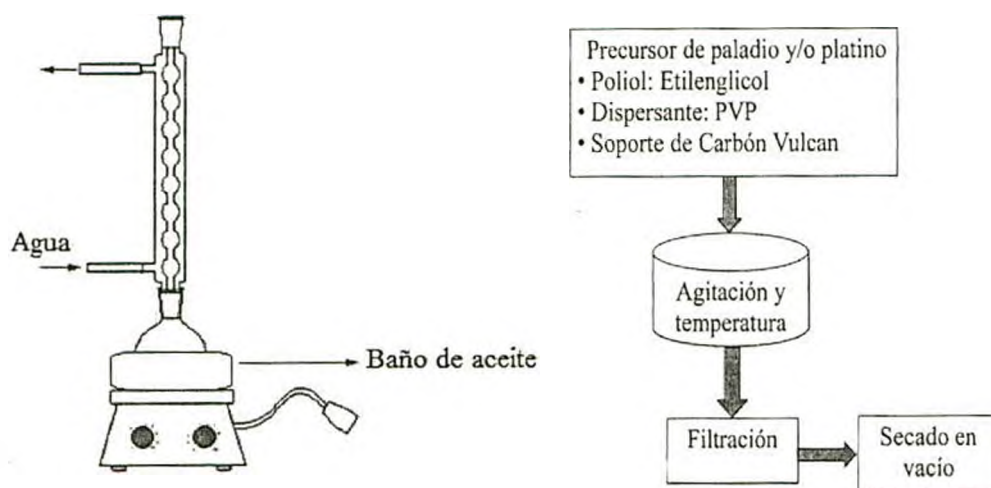


Figura 1. Dispositivo químico para la síntesis y diagrama de flujo de la síntesis.

2.2 Preparación de muestras

La preparación de muestras está separada en dos secciones: las muestras para ensayos físicos de caracterización de las nanopartículas (i.e., diámetros medios, desviaciones estándar, distribución, etc.) y las muestras para ensayos electroquímicos que se corresponden con los electrodos de trabajo (i.e. determinación del ECSA, stripping de CO, eficiencia electroquímica, etc.)

2.2.1 Preparación de muestras para ensayos físicos

2.2.1.1 Preparación de muestras para DRX

Para realizar las medidas de DRX (Difracción de Rayos X) se necesitó 1 g de catalizador soportado en carbón Vulcan, por esta razón los reactivos empleados en la síntesis se calcularon para esta cantidad de catalizador. Como el volumen de reacción estaba limitado por el volumen de balón empleado, en algunos casos (bajas concentraciones de precursor) se realizaron más de una síntesis para completar la masa total necesaria para ser analizada por

DRX. En otros casos (altas concentraciones de precursor y altas cargas de catalizador) se redujo el volumen total de la reacción.

2.2.1.2 Preparación de muestras para TEM

Las muestras para TEM se prepararon de la siguiente manera: primero se prepararon 2 ml de una tinta de catalizador compuesta de una mezcla de alcohol isopropílico y agua (relación volumétrica 1:1) y de 4 mg de catalizador soportado, mezclándose en un baño ultrasónico durante 30 minutos. Se tomó con una micropipeta un volumen de 20 μL de esta tinta y se depositó sobre una grilla de Cu con film de carbón/Formvar circular de 3 mm de diámetro (malla 300), que previamente fue colocada sobre una placa de PTFE. La razón de esta placa hidrófoba es para garantizar que la gota depositada sólo moje la grilla. La gota de tinta catalizadora se fue secando con una lámpara infrarroja para disminuir su volumen. De tanto en tanto y en forma alternada, por medio de un papel de filtro, se fueron absorbiendo partes del material depositado. La razón de este proceso tiene que ver con el hecho de que al ser un microscopio de transmisión, si la cantidad de catalizador depositada es alta, las nanopartículas se superponen unas con otras siendo imposible aislarlas y determinar su diámetro. Al final del procedimiento, del material de catalizador de la gota solo resta una pequeña fracción que suelen verse en el microscopio como grumos separados entre sí como islas.

2.2.2 Preparación de muestras para ensayos electroquímicos

Las caracterizaciones electroquímicas son muy importantes porque están más relacionadas al proceso electroquímico que se genera en una celda de combustible. Estas medidas se pueden clasificar en dos grandes grupos, dependiendo de las condiciones de contorno del electrodo:

(i) Medidas en condiciones de impermeabilidad o reflectiva. Por ejemplo, medidas en depósitos de catalizador sobre electrodos de oro o carbón vítreo. VC (Voltametría Cíclica), stripping de CO, etc.

(ii) Medidas en condiciones de permeabilidad o transmisiva. Depósito de catalizador sobre membranas permeables a los gases, electrodos difusores de gases.

2.2.2.1 *Preparación de electrodos en condiciones de impermeabilidad*

El electrodo de trabajo fue diseñado y construido por nosotros y estaba constituido de un disco de oro de $0,196\text{ cm}^2$ de área insertado en una vaina cilíndrica de PTFE sobre el cual se depositó $20\text{ }\mu\text{L}$ de una tinta preparada a partir de una mezcla de 2 ml de alcohol isopropílico y agua (1:1) y 4 mg de catalizador que se mezclaron en ultrasonido durante 30 minutos . Esta alícuota de tinta catalizadora depositada sobre el electrodo de oro se secó por medio de una lámpara infrarroja. Luego se depositó $20\text{ }\mu\text{L}$ de una solución de Nafion[®] al 5% volviéndose a secar. Esta película de polímero conductora evita que el material depositado se desprenda del disco de oro. Con este procedimiento se conoce la masa total de catalizador depositada que es del orden de los $40\text{ }\mu\text{g}$ de catalizador (metal + carbón), que multiplicada por el wt.% da la masa total de metal catalítico. En este tipo de electrodo que es tridimensional, la normalización de la corriente se debe hacer dividiendo por la masa total de metal catalítico. Para un dado catalizador esta densidad de corriente másica es independiente del área geométrica del electrodo y del wt.%. Además esta normalización permite comparar dos catalizadores fabricados de diferente manera.

2.2.2.2 *Preparación de electrodos en condiciones de permeabilidad. Electrodos difusores de gases*

Estos electrodos son los que se utilizan en las celdas de combustible, existiendo diferentes métodos para fabricarlos. *El método que se ha empleado para la preparación de los*

electrodos difusores de gases y que fue desarrollado en nuestro laboratorio consiste en los siguientes pasos:

a) Preparación de tinta de carbón Vulcan con PTFE.

La preparación de la tinta se llevó a cabo en dos partes. Por un lado se preparó una mezcla de carbón Vulcan XC 72R con agua miliQ y alcohol isopropílico y por otro lado una mezcla de una emulsión de PTFE al 60% con agua ultrapura miliQ.

Mezcla de carbón, agua y alcohol isopropílico, mezcla (1):

- Se pesó 1 g de carbón Vulcan XC 72R, se secó en estufa a 100°C por una hora y se molió en mortero de porcelana.
- Se agregó 32 ml de agua miliQ.
- Se agregó 2 ml de alcohol isopropílico.
- La mezcla se agitó en un baño ultrasónico durante 10 minutos.

Mezcla de emulsión de PTFE y agua, mezcla (2):

- Se pesó 1,56 g de una emulsión de PTFE-30 con un 60% de contenido de PTFE.
- Se agregó 9 ml de agua miliQ
- La mezcla se agitó en un baño ultrasónico durante 10 minutos.

Tinta de carbón Vulcan y PTFE:

La mezcla (2) se agregó por goteo a la mezcla (1), luego se agregó 3 ml de agua miliQ y se mezclaron en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Esta mezcla final es la tinta que se utiliza para “pintar” la tela de carbón grafitizada (también suele utilizarse carbón paper) por el método de aerografía, screen printing, etc.

b) Deposición del catalizador sobre la tela de carbón:

En nuestro caso se utilizó un aerógrafo para depositar las tintas preparadas sobre la tela de carbón. Inicialmente se realizó un depósito de carbón (sin catalizador) con PTFE

relativamente grueso (fabricado por método más arriba) sobre la tela de carbón. A este depósito se le realizó un tratamiento térmico de sinterizado para obtener las propiedades deseadas para el electrodo difusor de gas (estabilidad, hidrofobicidad al electrolito, etc.). Luego se depositó, sobre la capa anteriormente sinterizada, una fina película de una tinta fabricada por el mismo método pero esta vez con el catalizador soportado en el carbón Vulcan XC 72R hasta alcanzarse una densidad másica superficial equivalente a $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de metal activo.

2.3 Dispositivos para las medidas electroquímicas

2.3.1 Celdas y porta probetas

Se trabajo con dos tipos de celdas:

- Electroquímica con camisa termostática.
- Doble para electrodos difusores de gases.

En la Figura 2 se muestra una fotografía de la celda electroquímica con camisa termostática. Está instrumentada por la tapa y es una celda comercial a la que fue adaptado por nosotros un sistema especial de montaje para el electrodo de trabajo de oro (WE) de la misma.



Figura 2. Fotografía de celda electroquímica con camisa termostática. En el centro, el electrodo de trabajo (WE). Cable rojo, contra electrodo (CE). Cable negro, electrodo de referencia (ER).

En la Figura 3 se muestra una fotografía de la celda doble para electrodos difusores de gases que fue diseñada y construida en nuestro laboratorio y que se explica a continuación. Una de las celdas posee una camisa termostática externa y una salida lateral de esmeril hembra de vidrio cónico (45/50). En la parte superior, la celda posee una tapa hermética de policloruro de vinilo (PVC) con orificios que permiten el ingreso de los electrodos de referencia, contraelectrodos, burbujeadores de nitrógeno y termómetros. La otra es una celda en borosilicato simple, sin camisa, con una entrada (capilar de PTFE) que se coloca sobre la superficie del electrodo, una salida de gas y un esmeril hembra de vidrio cónico (45/50) conectado al porta probeta, cerrando la celda.

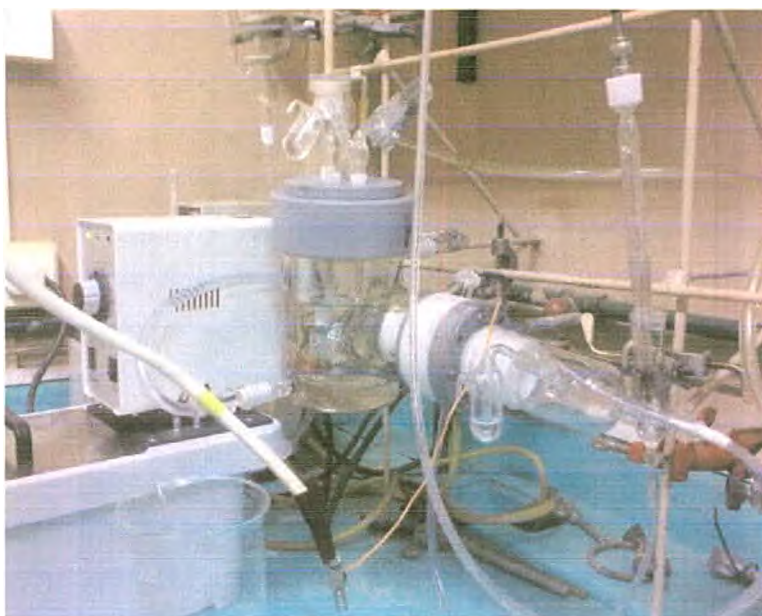


Figura 3. Fotografía de la celda para electrodos difusores de gases.

El porta probeta (Fig. 4) permite que cada una de las caras del electrodo de flujo esté en contacto con el interior de una u otra celda a través de los esmeriles hembras de vidrio cónico (45/50). Este dispositivo fue construido en politetrafluoroetileno (PTFE) debido a que es un polímero limpio (no contamina las soluciones) y es un material fácil de maquinar. El electrodo de flujo se monta sobre un porta electrodo cilíndrico de PTFE con O'ring de silicona del lado de la solución, que se acopla a una pieza que tiene un contacto eléctrico que es una chapa de Pd y una perforación en una de las mitades a menos de un milímetro del electrodo de donde sale un tubo que se llena de solución de trabajo y el cual se utiliza como Luggin (ver fotografía en la Fig 4). Debido a que los electrodos de flujo están diseñados para obtener altas densidades de corriente el área de trabajo del electrodo es de $0,07 \text{ cm}^2$. Considerando que los catalizadores tienen áreas específicas del orden de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y que los depósitos de catalizador son de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ (sección 2.2.2.2), esto equivale, en área, a tener un electrodo de Pt de un área equivalente de entre $2 \text{ a } 8 \text{ cm}^2$ o visto de otra forma, un depósito de catalizador de 1 cm^2 en el electrodo de flujo representa un área equivalente de Pt de entre $30 \text{ a } 120 \text{ cm}^2$.

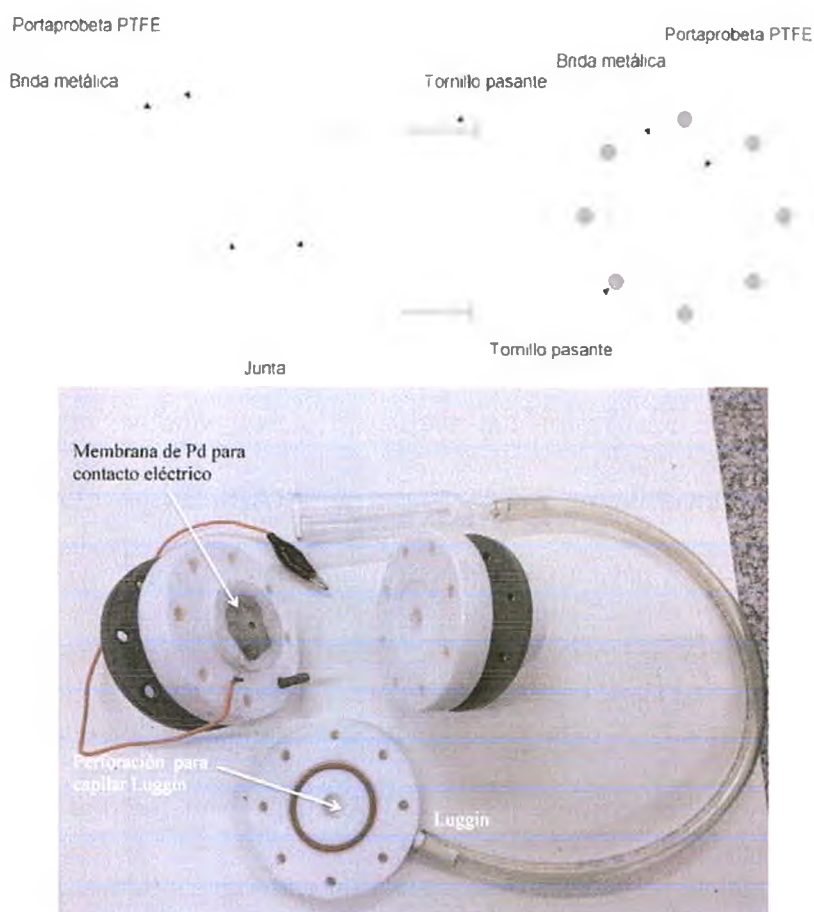


Figura 4. Arriba: esquema del porta probeta. Abajo: porta electrodo de flujo.

2.3.2 *Contra-electrodos (CE) y electrodos de referencia (ER)*

Como CE se utilizaron electrodos de Pt, ya sea en forma de alambre enrollado o en placa. Los ER empleados para los ensayos fueron el electrodo de sulfato saturado (ESS), el electrodo normal de hidrógeno (NHE) y el electrodo de hidrógeno reversible (RHE), este último utiliza una solución con el mismo pH que la solución de trabajo. *Tanto los electrodos de referencia de ESS como los de RHE fueron contruidos en el laboratorio.*

2.3.3 *Equipamiento electrónico para las medidas electroquímicas*

Los potenciales y corrientes de todas las celdas se aplicaron o se midieron a través de un potenciostato LyP (M5). El potencial y la corriente fueron tomados por un adquisidor de datos

NI USB-6212 con un módulo USB de adquisición de datos (DAQ) energizados por bus y optimizado a velocidades de muestreo altas. Este adquisidor de datos tiene 32 entradas analógicas y velocidades de muestreo de hasta 400 kS/s (un solo canal y acumulado); hasta dos salidas analógicas; hasta 32 líneas de E/S digital; cuatro rangos de entrada programable ($\pm 0,2$ V a ± 10 V) por canal. *Una de las salidas analógicas se utilizó para controlar el potencial externo del potencióstato y los datos obtenidos se procesaron a través de un programa realizado en MATLAB y que fue enteramente desarrollado en nuestro laboratorio.*

Las medidas de impedancia fueron realizadas con un FRA Solartron 1254, que genera una señal de perturbación (cuadrada, triangular o sinusoidal) y permite fijar la amplitud y la frecuencia entre 60kHz y 0,1mHz. Todas las señales se pasaron por un multiplicador, seguidor y restador fabricado en el laboratorio, que tiene como función el acondicionamiento de las señales para obtener mejores resultados. Además, para mejorar la calidad de los diagramas experimentales, las señales de corriente de entrada y salida se filtraron utilizando un filtro gemelo (Kemo®). Se utilizó como filtro pasa bajo, de manera de eliminar los ruidos de alta frecuencia propios de estos sistemas electroquímicos (ruido electroquímico no correlacionado). Esto permite un mejor análisis de las señales con la consiguiente disminución del error. Este filtro permite aumentar optativamente la ganancia en 20 dB, lo que disminuye el error en la integración de las señales. En paralelo con el FRA se dispuso un osciloscopio Tektronix TDS 210 que permite la observación directa de las señales. Este instrumento tiene sólo un carácter de seguimiento y control.

La adquisición de los datos se realiza a través de la PC, donde también se representan los resultados en tiempo real mediante un software desarrollado en nuestro laboratorio. El programa permite:

- modificar en forma automática las frecuencias máxima y mínima de medición.
- determinar el número de frecuencias a medir por década.

- fijar la amplitud de la perturbación aplicada.
- mostrar en pantalla los diagramas de Nyquist (parte real vs parte imaginaria) y de Bode (logaritmo del módulo y ángulo de desfase vs logaritmo de la frecuencia) de la función de transferencia de permeación y de la impedancia.
- guardar en un archivo las partes real e imaginaria para su posterior análisis.

La termostatación de las celdas se realizó mediante la circulación de agua por la camisa termostática externa con un termostato marca M3 Lauda. Las mediciones se realizaron a temperatura constante ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$).

2.4 Caracterizaciones

2.4.1 Caracterizaciones físicas

Las caracterizaciones físicas que se llevaron a cabo sobre los catalizadores sintetizados en esta tesis fueron:

- Difracción de rayos X (DRX).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM)

Las dos primeras técnicas se utilizaron principalmente para evaluar los diámetros de las nanopartículas. La DRX se utiliza para verificar la existencia del metal, midiéndose los picos correspondientes a los planos cristalinos. El TEM y el HRTEM resultan ser las mejores técnicas para determinar el diámetro medio de las nanopartículas y la existencia de aglomerados. Además permite medir por estadística su desviación estándar (parámetro que es de gran importancia, por la información que el mismo guarda, como se demostrará en estas tesis).

2.4.1.1 DRX

Las medidas de difracción de rayos X de todas las muestras fueron llevadas a cabo con un equipo *X-3000 Philips powder X-ray diffractometer* usando la radiación Co K α . El tamaño de cristalita se determinó usando el pico (111) según la ecuación de Scherrer:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{k \lambda}{\beta \sin \theta} \quad (1)$$

Donde d_{XRD} es el diámetro de cristalita definido como la raíz cúbica del volumen de cristalita, λ la longitud de onda del Co K α , β el ancho de pico a mitad de altura (FWHM) en radianes, θ el ángulo del pico de Bragg y k , la constante de Scherrer que se tomó igual a 0,9 para partículas esféricas [4]. El barrido en θ se realizó entre 10°-110° y fue programado con un paso de 0,033° con un tiempo de 2 s por paso.

2.4.1.2 TEM, HRTEM y STEM

Las caracterizaciones por TEM fueron llevados a cabo en un equipo Philips EM 301 y Philips CM 200 UT operado a 60 kV y 200 kV respectivamente. La caracterización por HRTEM fue llevada a cabo en el equipo Philips CM 200 UT y las medidas de STEM en un equipo FEI TECNAI G2 F20.

El TEM permite observar la morfología del catalizador que consiste en dos estructuras básicas: el soporte de carbón Vulcan XC-72R y las nanopartículas. Estas estructuras se pueden diferenciar debido a la diferencia en contraste electrónico que presenta cada material. Las nanopartículas se muestran más oscuras debido a la alta densidad del metal catalítico respecto al soporte. En realidad, la estructura del catalizador es más compleja ya que el soporte es un negro de carbón que tiene tres grados de estructura: partícula, agregado y aglomerado. Las nanopartículas de catalizador suelen considerarse esféricas por lo que el parámetro principal que se obtiene con TEM es su diámetro.

Para cada catalizador se midieron los diámetros de más de 300 partículas con el fin de construir el histograma. El diámetro medio y su desviación estándar fueron calculadas según:

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_i^n d_i \quad (2)$$

$$\sigma_d = \left(\frac{1}{n-1} \sum_i^n (d_i - \bar{d})^2 \right)^{1/2} \quad (3)$$

2.4.2 Caracterizaciones electroquímicas

Las caracterizaciones electroquímicas utilizadas en esta tesis fueron:

- Voltametría cíclica (VC).
- Stripping de monóxido de carbono (CO).
- Medición de curvas corriente-potencial en una celda de flujo.
- Impedancia faradaica.

2.4.2.1 Voltametría cíclica (VC)

Se realizaron voltagramas entre -0,080 V y +1,230 V (RHE) con una velocidad de barrido de 0,040 V s⁻¹ en una solución de 0,5 M H₂SO₄ para los catalizadores base Pt y bimetalicos (Pt-Pd, Pt-Sn) y en una solución de 0,05M de HClO₄ para los catalizadores base Pd, con los electrodos preparados como se indicó en la *sección 2.2.2.1*.

Lo más importante de estos ensayos es la determinación del área electroquímicamente activa (ECSA , en m² g⁻¹) que se mide por tres métodos diferentes: a) los picos de desorción/adsorción de hidrógeno (usados para Pt), b) el pico de reducción del óxido de Pd y c) el pico de oxidación de CO (Pt y Pd). Teniendo en cuenta estos métodos las medidas se diferencian por el subíndice X en el ECSA_X (i.e., ECSA_H: picos de hidrógeno, ECSA_{Ox}: pico de oxígeno o ECSA_{CO}: pico de monóxido de carbono).

En el caso del Pt (Fig. 5) el área electroactiva se determina a partir del área Q (Coul $V\ s^{-1}$) del pico de desorción de hidrógeno, tomando como línea de base la corriente de la doble capa electrolítica, usando la ecuación:

$$ECSA_H = \frac{Q_H}{n\Gamma^0 v_s m_{Pt}} \tag{4}$$

Donde: Γ^0 es la carga específica de una monocapa de átomos adsorbidos (típicamente $210\ \mu C\ cm^{-2}$), n el número de electrones intercambiados por átomo adsorbido, v_s la velocidad de barrido y m_{Pt} la masa de platino depositada sobre el electrodo de oro. Para determinar el valor de $ECSA_H$ se midieron tres electrodos por cada catalizador, determinándose un valor medio del $ECSA_H$ y su correspondiente dispersión.

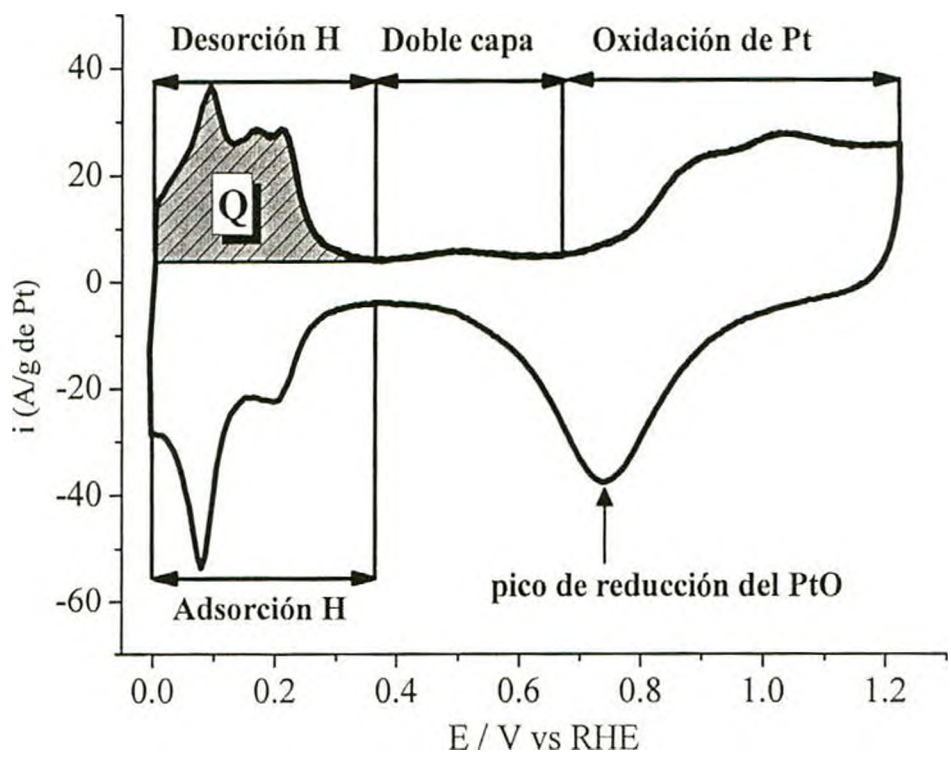


Figura 5. Cálculo del área de pico de reducción Pt (Q_{Ht})

Para las medidas de Pd no se puede utilizar el pico de adsorción de hidrógeno dado que en este metal el hidrógeno es muy soluble, penetrando en el volumen. Por lo tanto; el área

electroactiva se calcula a partir del área del pico de reducción del PdO (Q_O en $C V s^{-1}$), tomando como línea de base la corriente de la doble capa (Fig. 6) por medio de la siguiente ecuación:

$$ECSA_{Ox} = \frac{Q_O}{n \Gamma^0 v_s m_{Pd}} \quad (5)$$

Donde v_s es la velocidad de barrido, Γ^0 la carga de una monocapa ($210 \mu C cm^{-2}$), n igual a 2 para el oxígeno y m_{Pd} es la masa de Pd.

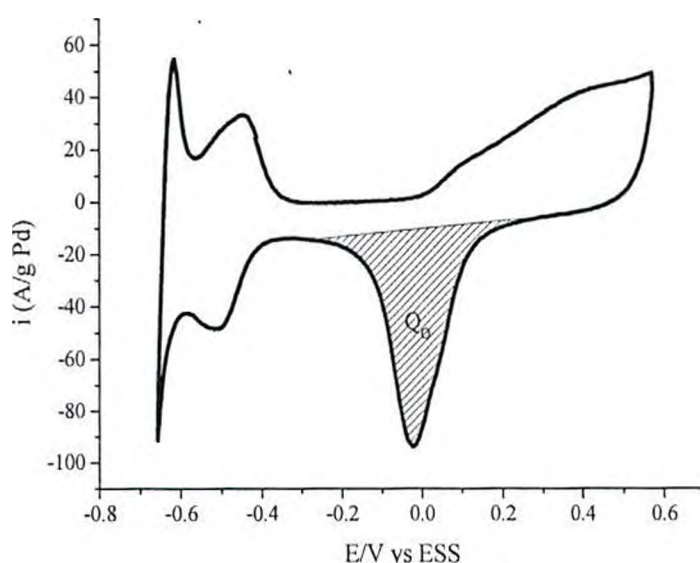


Figura 6. Cálculo del área de pico de reducción PdO (Q_O)

2.4.2.2 Stripping de Monóxido de Carbono.

Las soluciones de trabajo son las mismas que se utilizaron para realizar los voltagramas (sección 2.4.2.1). En las medidas de stripping de monóxido de carbono (CO) primero se envenenó al catalizador con CO durante 30 minutos para permitir su adsorción completa sobre la superficie activa del catalizador. Este proceso de adsorción se favorece manteniendo una tensión constante de $-0,340 V_{ESS}$, un potencial al cual no hay adsorción de hidrógeno y que favorece la adsorción de CO (ver Fig. 7).

El CO se generó químicamente a través de la descomposición del ácido fórmico catalizada por medio de H_2SO_4 concentrado, para el cual fue diseñado por nosotros un dispositivo especial que consiste de un frasco lavador modificado, en el que se inyecta con una jeringa la cantidad necesaria de ácido fórmico por medio de un septum, controlando así la cantidad de CO producida. El CO producido se hace burbujear, en agua, en un frasco lavador y luego este gas es conducido a la celda electroquímica por arrastre con nitrógeno y posteriormente eliminado. Estas medidas fueron siempre realizadas bajo campana, en forma preventiva, por su toxicidad. Luego del envenenamiento se purgó el exceso de CO burbujearando N_2 gaseoso en la celda electroquímica durante otros 30 minutos. Finalmente, se aplicó una barrido triangular a una velocidad de $0,020 \text{ V s}^{-1}$, entre los potenciales de $-0,660 \text{ V}_{\text{ESS}}$ y $+0,570 \text{ V}_{\text{ESS}}$. El ECSA_{CO} se calcula a partir del área del pico de desorción o stripping de CO (Q_{CO} en Coul V s^{-1}), como se muestra en la Fig. 7, por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{ECSA}_{\text{CO}} = \frac{Q_{\text{CO}}}{n \Gamma^0 v_s m_M} \quad (6)$$

Donde v_s es la velocidad de barrido, Γ^0 la carga de una monocapa ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$), n igual a 2 para el CO y m_M es la masa de metal catalítico (Pd, Pt).

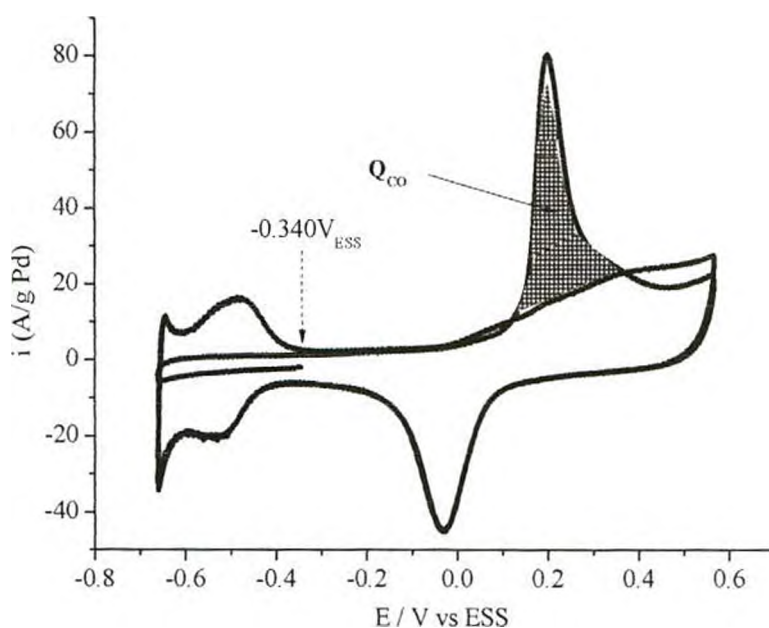


Figura 7. Cálculo del área de pico de Stripping de CO (Q_{CO})

2.4.3 Medición de curvas corriente-potencial en una celda de flujo.

La solución utilizada en estas medidas fue 0,05 M $HClO_4$. La medida consiste en purgar, del lado de la fase gaseosa, el gas a medir como si fuera una celda de combustible. El gas puede ser hidrógeno u oxígeno puro o mezclas con otros gases como nitrógeno. Durante la purga se mide el potencial a circuito abierto hasta que este llegue a un valor estacionario. Con respecto al electrodo RHE (la solución del ER es la misma que la del ensayo) el potencial con hidrógeno a una atmósfera es igual a 0 V, mientras que con oxígeno a la misma presión el valor teórico debe ser 1,23 V. En general se observa para el oxígeno una diferencia con respecto a los valores teóricos.

2.4.4 Impedancia faradaica

Las medidas de impedancia fueron realizadas con el acoplamiento de diferentes equipamientos. En la Figura 8 se muestra el conjunto utilizado. A la izquierda de la fotografía

se encuentra la PC que maneja el sistema a través de una interfase IEEE-GPIB 488.2 de National Instrument. En el centro, dentro del rack, en la parte inferior el FRA (Solartron 1254), encima de este el filtro gemelo Kemo que no se lo divisa claramente por ser de color negro y sobre este último el osciloscopio Tektronix TDS 210. A la derecha el potencióstato-galvanostato y a su lado el multímetro Agilent para control de la tensión de la celda. Tanto el osciloscopio como el multímetro son utilizados como elementos de seguimiento y control del experimento y no participan en la medida.



Figura 8. Conjunto de equipos agrupados para llevar a cabo las medidas de impedancia de las celdas electroquímicas.

El FRA utilizado fue un Solartron 1254. Este genera una señal de perturbación (cuadrada, triangular o sinusoidal) y permite fijar la amplitud y la frecuencia entre 60kHz y 0.1mHz. Este equipo permite manejar cuatro canales, sin embargo para estas experiencias sólo se utilizaron dos de los canales (Ch1 y Ch2). En el Ch1 se ingresa la tensión de la celda y en el Ch2 la corriente producida, con estas señales se calcula la impedancia de la celda a medir, realizando el cociente complejo entre estas dos señales en forma analógica, por medio de circuitos

electrónicos integradores, propios de la electrónica del FRA. En las experiencias realizadas, se sumó a una corriente de base, previamente aplicada sobre la celda a medir con un galvanostato de control, una señal sinusoidal de baja amplitud de corriente.

2.5 Hornos

En el caso de los electrodos difusores de gas es necesario realizar tratamientos térmicos controlados para el sinterizado del material sobre el electrodo. *Estos fueron realizados en un horno tubular de cuarzo, con atmosfera controlada, para realizar tratamientos térmicos en atmósfera de hidrógeno o nitrógeno, que fue modificado y adaptado en nuestro laboratorio y que se muestra en la fotografía en la Fig. 9.* En algunos casos donde se quiso calcinar el soporte carbonoso, el horno se alimenta con aire u oxígeno puro. El control térmico del horno se realiza con un controlador PID marca Dhacel CD 101.

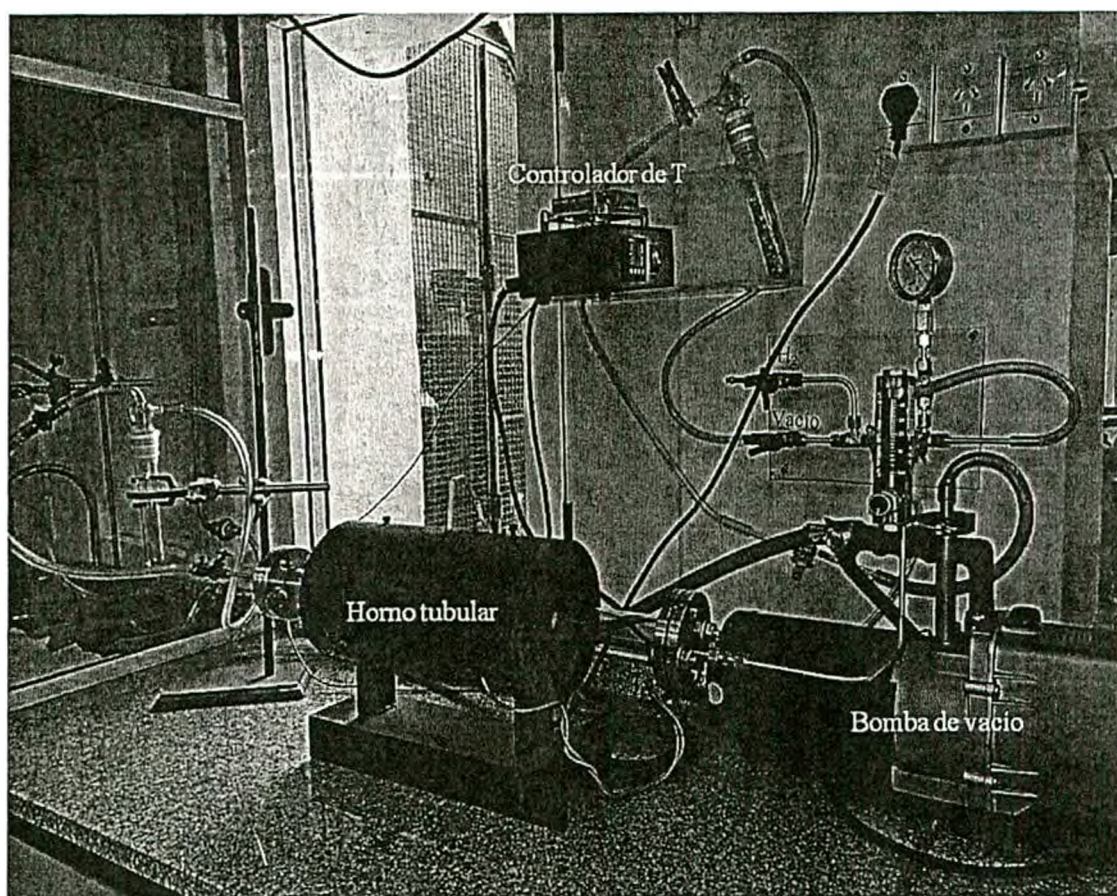


Figura 9. Horno tubular, bomba de vacío y controlador PID de temperatura.

2.6 Electrolizador

Para este trabajo de tesis, en nuestro laboratorio se ha realizado tanto el diseño, la fabricación y la puesta a punto de un electrolizador alcalino unipolar, que consta de un stack de 5 celdas conectadas en serie para una producción de $12 \text{ L de H}_2 \text{ h}^{-1}$ en condiciones normales, a una densidad de corriente de 200 mA cm^{-2} . El stack se conecta internamente de tal forma de coleccionar los gases de salidas separadamente, para ello se dispone de membranas separadoras. Este diseño permite obtener gases de alta pureza.

Las celdas se construyeron en polietileno de alta densidad debido a que este material es resistente a la corrosión, tiene buena maquinabilidad y además puede soportar temperaturas de trabajo hasta 150°C . Cada celda está formada por dos electrodos de malla de níquel 201 de un área de 26 cm^2 . Entre los electrodos se interpone una membrana separadora de gases (Zirfon®

Perl). Se realiza un sello mecánico de las celdas mediante juntas de polietileno y las membranas separadoras de gases. En la Figura 10 se muestran los esquemas de flujo del electrolito, oxígeno e hidrógeno dentro del stack del electrolizador. En la Fig. 11 se muestra una fotografía del dispositivo.

El hidrógeno y el oxígeno se utilizan para llevar a cabo los experimentos en la celda de flujo o alimentar el horno de tratamientos térmicos. Además, se utiliza este hidrógeno para alimentar el electrodo de referencia de hidrógeno. Este electrodo fue diseñado en el laboratorio y utiliza una membrana de celda de combustible con nanopartículas de Pt. Es un electrodo de Pt con muy poca cantidad de Pt, i.e., con sólo 50 µg de Pt se tiene un área equivalente de 30 cm².

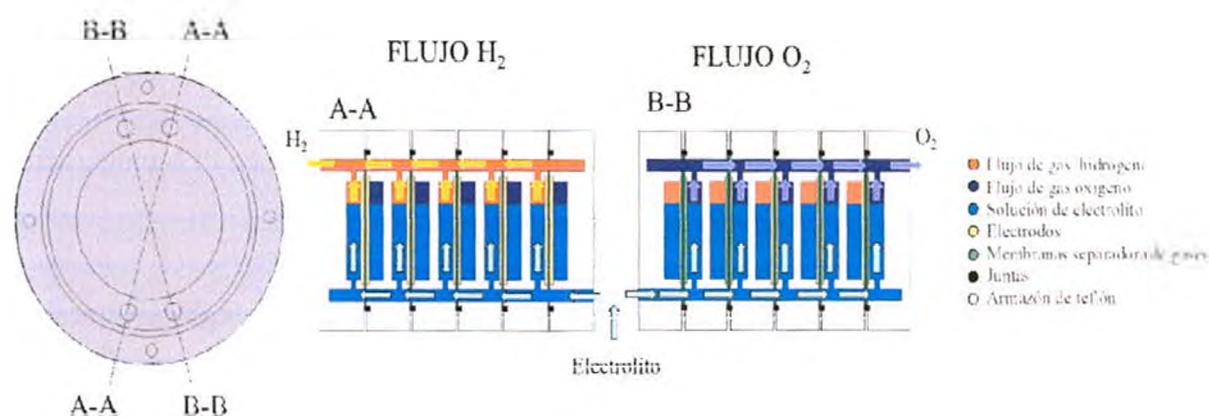


Figura 10. Esquema de flujos de materia dentro del electrolizador.

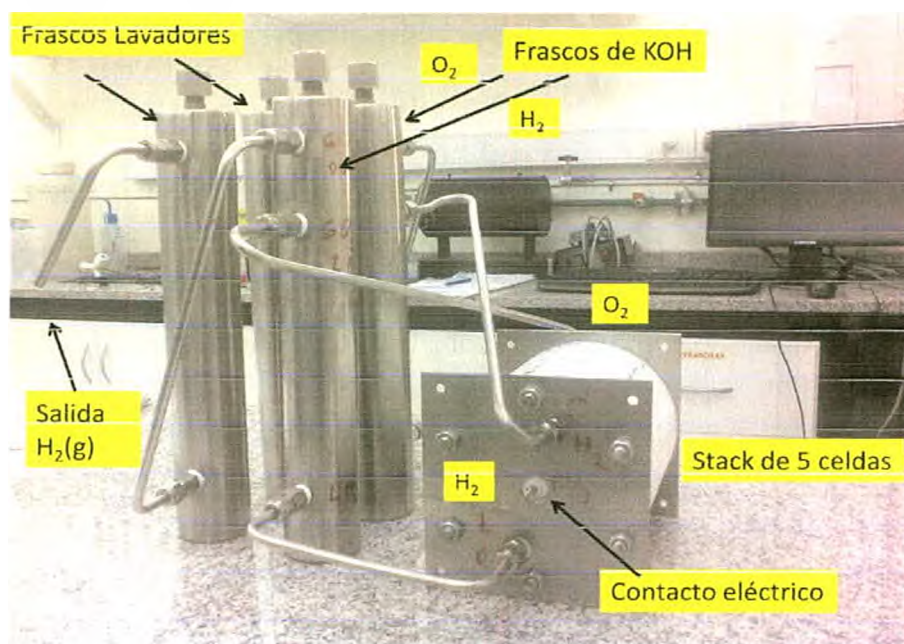


Figura 11. Fotografía del sistema de electrolizador alcalino.

2.7 Referencias

1. Chen, M. and Xing, Y., Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black. *Langmuir* 21(20)(2005) 9334-9338.
2. Favilla, P.C., Acosta, J.J., Sercovich, D.J., Schvezov, C.E., Collet-Lacoste, Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells. *Chem. Eng. Sci.* 101(2013) 27-34.
3. P.C. Favilla. Tesis doctoral en desarrollo.
4. J.I. Langford, A.J.C. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J., Appl. Crys.* 11(1978) 102-113.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se realiza una descripción comparativa de los resultados obtenidos en las mediciones y su discusión a través de diferentes modelos. El trabajo fue dividido en seis grupos de resultados y discusiones, muchos de los cuales son complementarios unos con otros con el fin de llegar a asociarse con un modelo general sobre el proceso de síntesis y predecir el resultado final:

- 1) Caracterizaciones físicas. Resultados obtenidos por los métodos micrográficos como el TEM, HRTEM, STEM, EDS, DRX, etc. En ellas se muestran algunas características importantes de las nanopartículas que están relacionadas a los modelos y permiten ver la distribución de las nanopartículas en el soporte y su geometría. Además, estos métodos permiten verificar la composición de las nanopartículas.
- 2) Nuestros nuevos aportes al modelo general de los procesos de nucleación y crecimiento y el efecto de las fluctuaciones de concentración sobre la distribución de tamaño de las nanopartículas.
- 3) La exposición de los datos obtenidos para la síntesis de nanopartículas de Pd puro y su comparación con los obtenidos en Pt.
- 4) Resultados y discusión en la síntesis de materiales bimetálicos.
- 5) Pruebas con electrodos difusores de gases.
- 6) En el apéndice C se muestran los resultados obtenidos sobre mediciones de impedancia faradaica en celdas de litio ion.

3.1 Caracterizaciones físicas

En esta tesis, las caracterizaciones físicas incluyen observaciones por TEM, HRTEM, STEM, EDS y DRX. Las caracterizaciones por TEM, HRTEM y STEM son de gran importancia porque se utilizan para determinar experimentalmente el diámetro medio de las nanopartículas y su desviación estándar, que es necesaria para corroborar los desarrollos teóricos relacionados a la teoría de fluctuaciones de concentración. *Este es uno de nuestros principales objetivos: comprender y explicar por qué las nanopartículas presentan una “cuasi” mono dispersión y encontrar una relación entre éstas y los parámetros de síntesis.* Además, estas observaciones nos permiten ver la forma y la distribución de las nanopartículas en el soporte y la presencia de la aglomeración de nanopartículas, que es un problema para los catalizadores de celda de combustible por la disminución que este fenómeno produce en el área específica y la pérdida de eficiencia en las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno.

Los estudios de DRX son complementarios y son utilizados para verificar la presencia del metal catalítico y el diámetro medio de las cristalitas, al igual que los análisis por EDS.

En lo que sigue se mostrarán algunos de los resultados obtenidos en esta tesis y las discusiones que de ellas se desprenden.

TEM

En la Figura 1, a modo de ejemplo, se muestra una fotografía de una muestra de catalizador de Pd sintetizado a pH 12 con una concentración de precursor de 0,125 mM. Se observa un aglomerado del soporte carbonoso con partículas de carbón de entre 30 a 60 nm de color gris y gris oscuro. Sobre estas partículas se observan las nanopartículas de Pd como puntos relativamente redondos más oscuros (gris oscuro a negro). Se puede ver que estas partículas están depositadas, probablemente sobre la superficie en la matriz de carbón y además se

observa la distribución uniforme de las nanopartículas. De los análisis gravimétricos se ve que, a partir de los balances de materia dentro del error experimental, todas de las nanopartículas quedan adsorbidas sobre el carbón, lo que es importante desde el punto de vista de la síntesis de catalizadores.

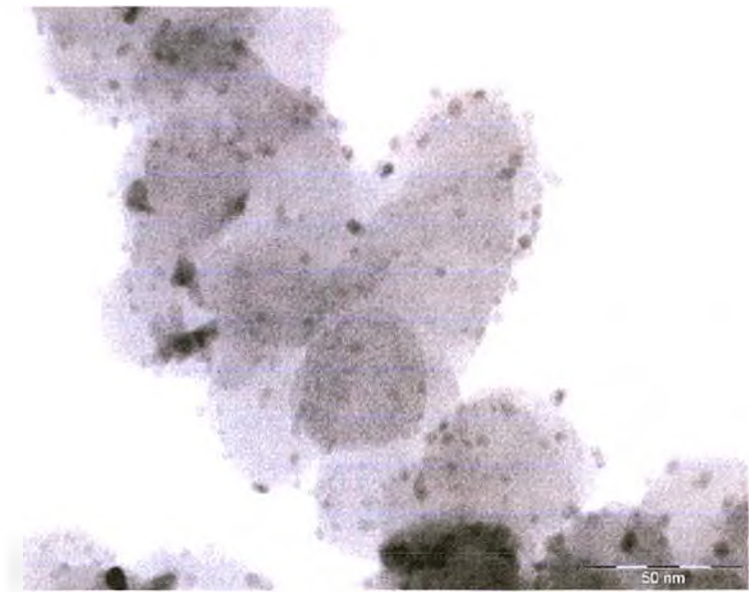


Figura 1. TEM del catalizador soportado de Pd/C, concentración de precursor de 0,125 mM.

En la Figura 2 se representa el histograma de distribución de las nanopartículas medidas con su respectivo ajuste Gaussiano.

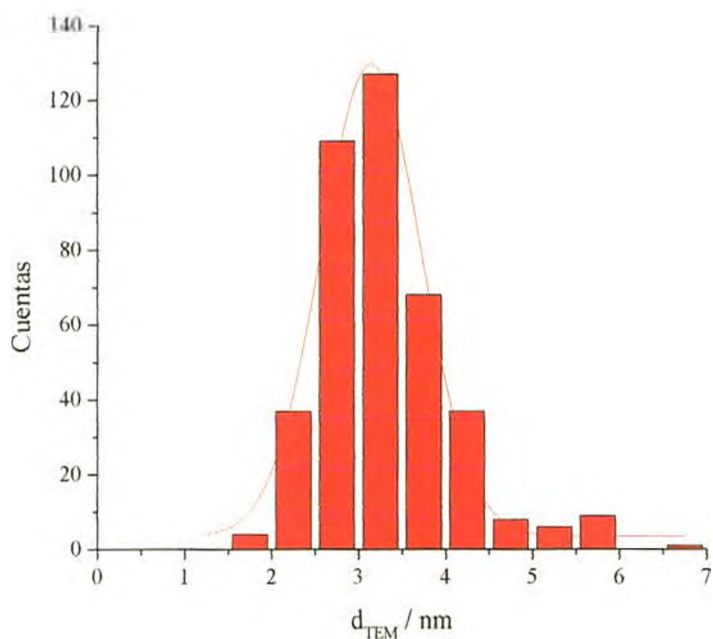


Figura 2. Distribución del tamaño de nanopartículas de Pd/C, concentración de precursor de 0,125 mM. $d_{TEM} = 3,31 \text{ nm}$, $\sigma_d = 0,76 \text{ nm}$, $\alpha = 23\%$.

En la Figura 3, correspondiente a una imagen en alta resolución, se observan varias nanopartículas de Pd adsorbidas sobre una partícula de carbón con su típica estructura tipo cebolla, que se diferencia del material de la grilla a la izquierda de la partícula de carbón. En las partículas se observan, como rayas, los planos cristalinos del Pd que suelen tener una orientación diferente de los planos de la cebolla del carbón y que se diferencian bien por conservar una distancia entre ellos menor.

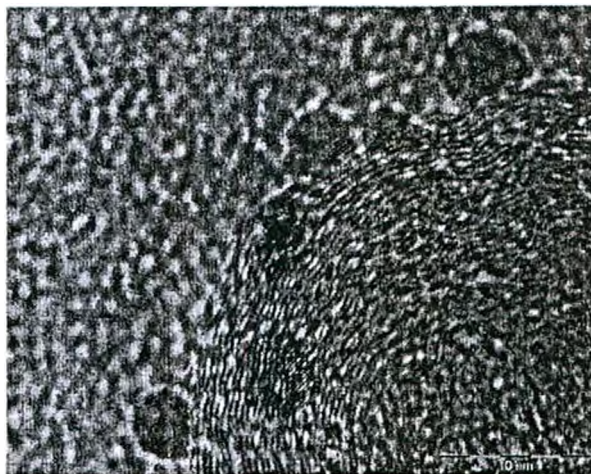


Figura 3. HRTEM del Pd/C, concentración de precursor de 0,125 mM.

En la Figura 4 se muestran dos fotografías de dos nanopartículas de Pd, la de la izquierda observada de frente (arriba o abajo del carbón) y la de la derecha observada de costado en un borde de la partícula de carbón. En los dos casos se observa la estructura típica, tipo cebolla, del carbón y sobre las nanopartículas los planos cristalinos. En todas las fotografías de alta resolución se observó claramente que las nanopartículas se encuentran adsorbidas sobre la superficie de las partículas de carbón y no dentro de ellas. Esta observación es importante porque permite entender un poco mejor la estructura tridimensional del catalizador y muestra que todas las nanopartículas suelen estar en contacto con la superficie del carbón.

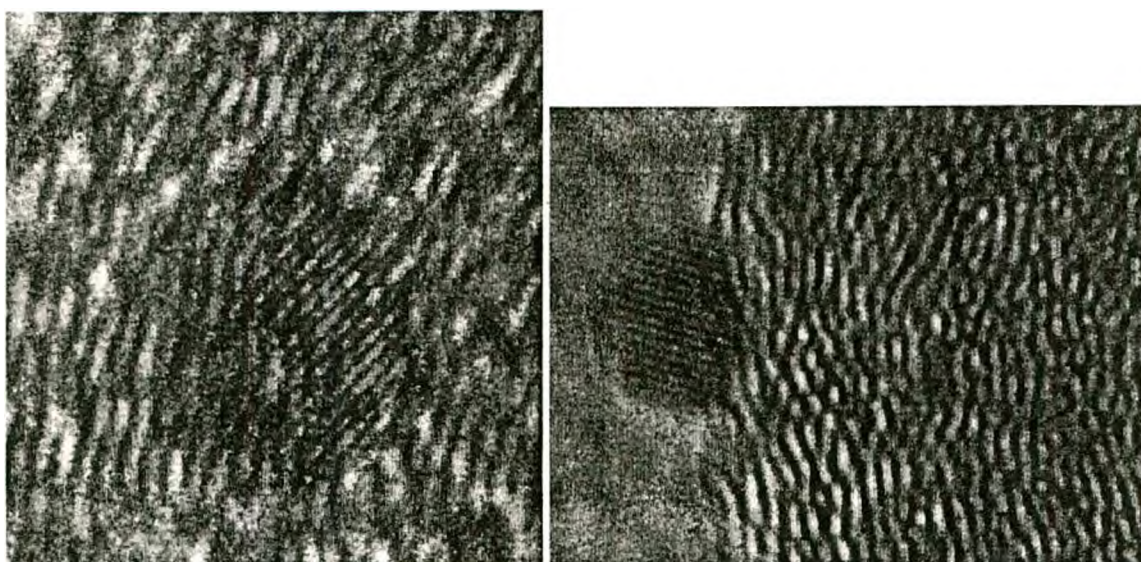


Figura 4. Detalle de dos nanopartículas de Pd adsorbidas. Izquierda: sobre o bajo el carbón, derecha: de costado en un borde. Distancia entre planos sobre las nanopartículas $\sim 0,25$ nm.

STEM

En este equipo se puede obtener un haz pequeño y brillante para capturar las imágenes en modo de barrido mediante un detector anular de alto ángulo. Este modo permite distinguir la ubicación de átomos de diferente peso (contraste de número atómico). En el modo de barrido del TEM en difracción se puede observar las nanopartículas de Pd con mejor contraste que en el modo normal (Fig. 5), además se puede observar que las nanopartículas son bien esféricas y que hay una distribución uniforme de tamaño. En la Figura 6 se muestra ampliificadas cuatro nanopartículas, donde se destaca la esfericidad de las mismas. La nanopartícula más grande tiene un diámetro de 6 nm y la más pequeña de 3,3 nm. Según estos valores la cantidad aproximada de átomos de una y otra es de 7690 y 1280 átomos respectivamente que se calcula aproximadamente por medio de la fórmula:

$$N^{\circ} \text{ de At.} = \frac{N_a \rho_M}{MW} \frac{\pi}{6} d^3 \quad (1)$$

Donde MW es el peso molecular del metal y ρ_M es su densidad.

El cálculo es para dar una idea más acabada del tamaño de las nanopartículas que incluyen de mil a varios miles de átomos. Esto muestra lo importante que son las fluctuaciones de los reactivos durante la síntesis por la cantidad de nanopartículas que se forman (del orden de 10^{14} - 10^{15} part. cm^{-3}) y la poca cantidad de átomos que la componen, i.e., cualquier perturbación del valor medio en las concentraciones de los reactivos alrededor de la nanopartícula tiene un gran impacto sobre su número final de átomos. Por esta razón, este sistema cobra un gran interés desde el punto de vista de la teoría de fluctuaciones como un sensor de éstas. El hecho que de una fase o estado uniforme, como es la solución del precursor se pase a otra fase, i.e., las nanopartículas metálicas, se lo puede considerar como el pasaje por un estado crítico de una fase a otra y por lo tanto las fluctuaciones de concentración pasan a ser de una gran importancia.

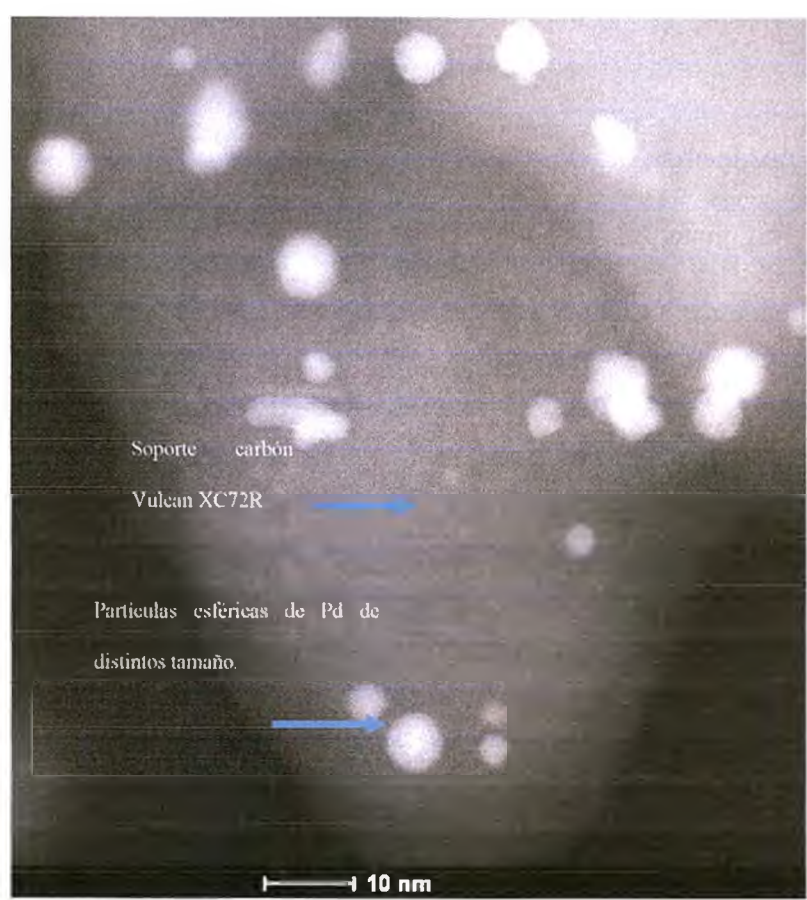


Figura 5. Modo barrido en STEM de las nanopartículas de Pd, concentración de precursor de 0,125 mM.

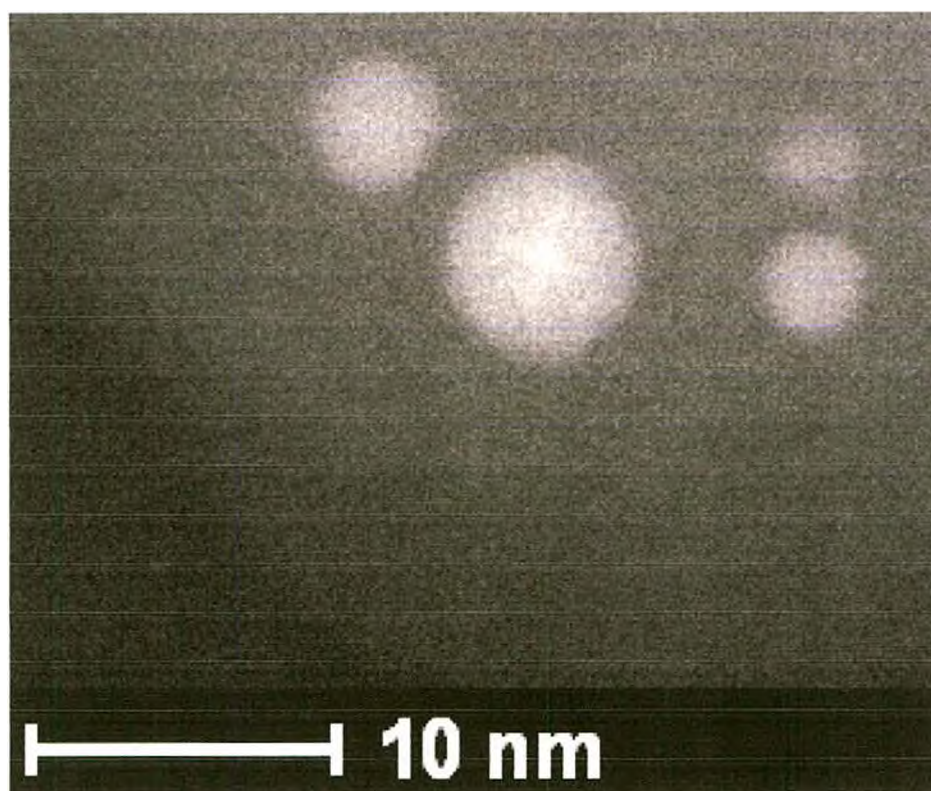


Figura 6. Amplificación de la fotografía de la Fig. 5 para cuatro nanopartículas de Pd.

En la Figura 7 se puede observar el espectro de EDS del Pd/C 0,125 mM. Aparecen los picos característicos correspondientes al Pd y al C de las muestras analizadas, además de los del Cu y el O que corresponden a la grilla empleada para depositar dichas muestras.

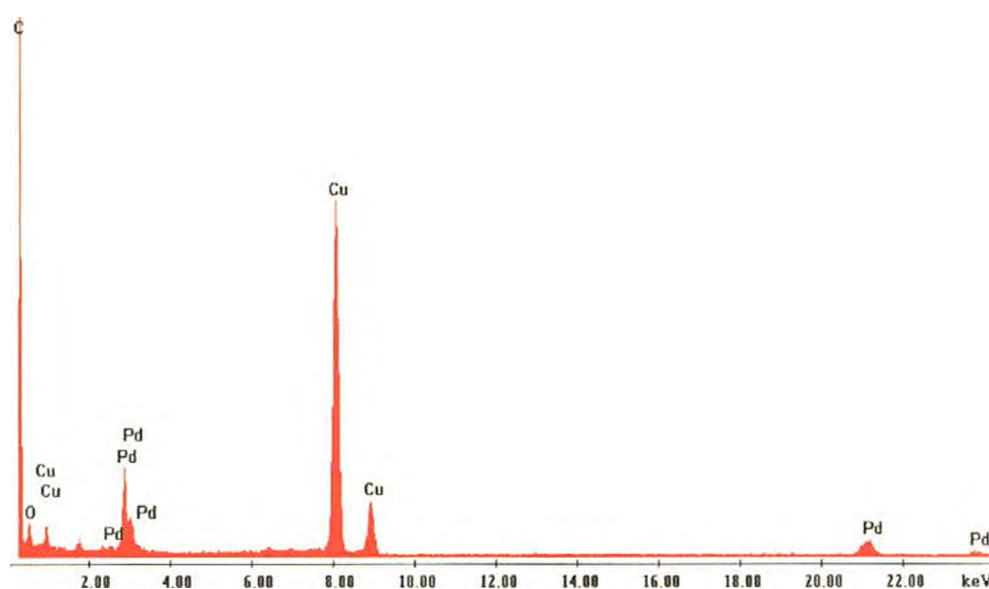


Figura 7. EDS del Pd/C, concentración de precursor de 0,125 mM.

En la Figura 8 se muestra una imagen TEM de un grano de carbón en donde se han adsorbido una serie de nanopartículas de Pd. En la misma se han marcado, con un círculo aproximado, la presencia de las nanopartículas y una flecha para indicar la dirección del plano (111).

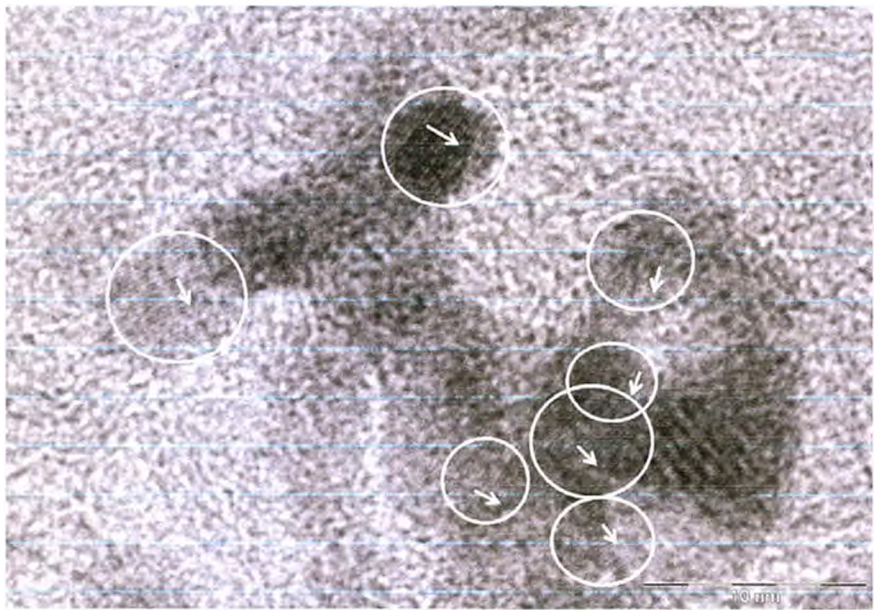


Figura 8. Conjunto de nanopartículas en un grano de carbón con distintas orientaciones. Flecha blanca dirección perpendicular a los planos (111).

En la figura 9 se muestran en forma comparativa las micrografías de TEM para la síntesis de seis concentraciones diferentes de precursor de Pd a pH 12. En todos los casos las nanopartículas se encuentran adsorbidas al carbón. Para las síntesis en 6 y 8 mM se observa la aglomeración de las nanopartículas, y en el caso particular de 8 mM se tiene también el crecimiento ramificado de las partículas y mayor aglomeración que para la síntesis con una concentración de 6 mM. En el caso de 8 mM las medidas de los tamaños de partículas y el procesamiento estadístico de las mismas fue dificultoso debido a que existía demasiada aglomeración y se observaba muy pocas partículas aisladas para realizar la medición.

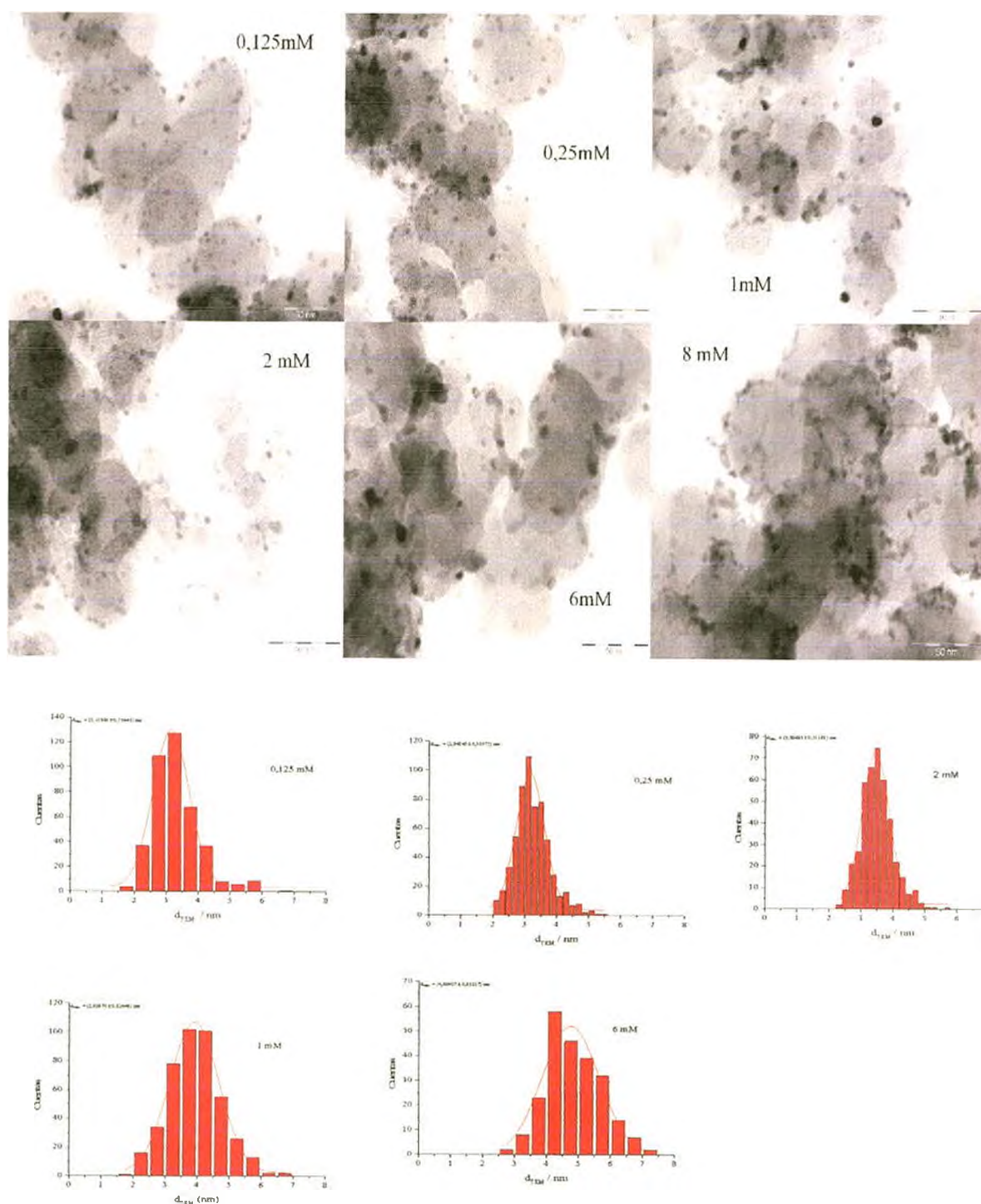


Figura 9. Fotografías de TEM de catalizadores de Pd/C para diferentes concentraciones de precursor.

3.2 Nuevos aportes al proceso de nucleación y crecimiento. Efecto de las fluctuaciones

En un trabajo anterior [1,2] se demostró que el diámetro de las nanopartículas en los catalizadores de Pt depende mayormente de la concentración inicial de precursor, c_p^i . Además, se demostró que, al menos en el método del poliol modificado, la concentración de nanopartículas en la solución ρ_{np} después de la síntesis era la misma independientemente del valor de c_p^i y no estaba relacionada con la carga de Pt en el soporte como se proclama en la bibliografía [3].

A partir de estas consideraciones, en la sección siguiente se analizarán algunos trabajos de la bibliografía sobre catalizadores de Pt. La idea de este análisis es validar los resultados de otros autores con nuestro modelo (Favilla et al. [1]) y de cierta forma mostrar que estas características de los catalizadores de Pt es algo general del mecanismo que no solo se da para el método del poliol modificado.

3.2.1 Análisis de los resultados obtenidos en la bibliografía para catalizadores de Pt

En la bibliografía en general no se informan los parámetros de síntesis (i.e., c_p^i , m_s y V_r , como se describe en el Apéndice B), sólo se suele relacionar el valor del área medida con el valor de wt.% . Sin embargo existe una relación entre c_p^i y wt.% (ec. (B.3)) que depende del factor $f_c = m_s / V_r$ (ec. (B.4)), cuya variación puede ser inferida del tipo de relación entre el área media o cualquier parámetro proporcional a la misma y la relación experimental

$$\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%} \right)^{1/3}, \text{ como muestra la ec. (B.5).}$$

Léger et al [4] han usado catalizadores comerciales E-Tek para el estudio de la ORR. En este trabajo se realizó una medida del diámetro medio para los diferentes catalizadores por TEM.

En la Fig. 10 se muestra el área calculada, con estos diámetros, en función de la relación

$$\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%} \right)^{1/3}$$

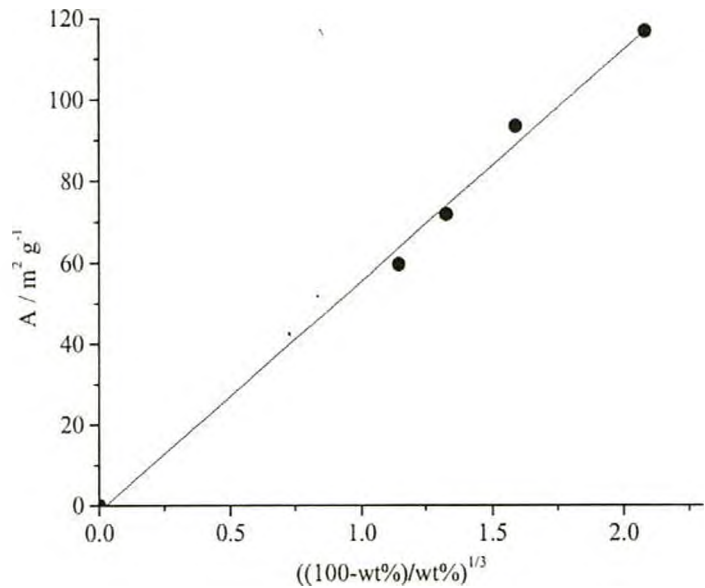


Figura 10. Área específica calculada según los datos de Léger et al [4] a partir de los valores de diámetros medios calculados por TEM vs $\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%} \right)^{1/3}$.

Como predice la ec. (B.5), la correlación lineal es muy buena demostrándose que los catalizadores de E-Tek son fabricados variando la cantidad de Pt y dejando constante el cociente entre la masa del carbón y el volumen de reacción (i.e., metodo iii del Apéndice B).

Sobre estos mismos catalizadores de Pt, para diferentes valores de wt.% , Geniès et al [5] calcularon la actividad másica MA (en A g^{-1} de Pt) usando las densidades de corriente corregidas con la transferencia de masa tanto en la solución como en la película activa [6] a un potencial de -0,06V (Hg/HgO). La MA es proporcional a la superficie específica, y es

proporcional a $\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%} \right)^{1/3}$, cómo predice la ec. (B.5), con $f_c = \text{Cst.}$ Esto muestra

indirectamente que la densidad volumétrica de las nanopartículas, para todas las soluciones de síntesis, es constante e independiente de C_p . En la Figura 11 se muestra un gráfico de estos parámetros calculados a partir de los datos de la Tabla 2 ref. [5].

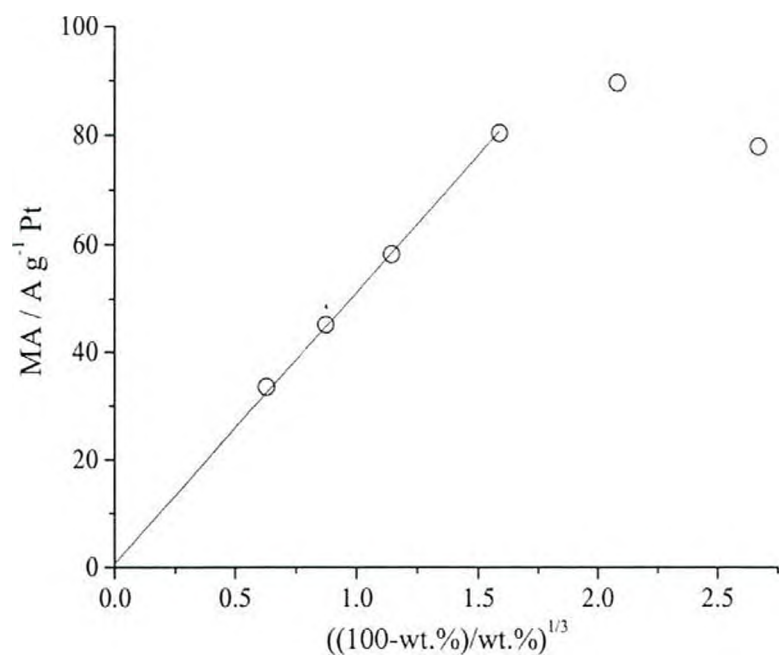


Figura 11. Datos obtenidos por Geniès et al [5] de la actividad másica calculada utilizando las densidades de corriente corregidas por transferencia de masa en la solución y en la capa activa a -0,060V (Hg-HgO) vs. $\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%}\right)^{1/3}$.

La disminución de los valores de ECSA con respecto al valor predicho por el modelo para valores de $\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%}\right)^{1/3}$ altos (i.e., nanopartículas de diámetros pequeños), fue también observada por Favilla et al [1] y supone una disminución de la HOR con el diámetro. Por otro lado, en la bibliografía [7] también se observa una disminución en la ORR para catalizadores con nanopartículas de diámetros pequeños. Este efecto sobre la ORR no ha sido

explicado en forma categórica, existiendo en la bibliografía diferentes especulaciones, incluyendo un cambio de la proporción de caras cristalinas en la superficie con el diámetro [8-10], interacciones fuertes entre las especies que contienen oxígeno y los átomos de Pt [11-13] y/o cambios en los potenciales de carga cero (pzc) [11]. La ORR parece depender del diámetro de las nanopartículas [14,15], pero esto sigue siendo debatido por otros autores [16] que postulan que las diferencias se deben a la forma de preparación de las muestras. Estas diferencias de la HOR y la ORR con el diámetro no son sólo una discusión académica sino que tienen importancia con el desarrollo de electrodos difusores de gases para celdas de combustible. Otra posible razón para estas diferencias podría estar en la estructura compleja y porosa del soporte y su interacción con las nanopartículas.

Tian et al. [17] realizaron una síntesis de catalizadores con diferentes cantidades de Pt por un método diferente al del poliol [1] de los llamados de impregnación y tratamiento térmico de reducción con un horno de microondas, preparándose catalizadores de 20% a 50% en peso. En la Figura. 12 se presenta la relación entre el área específica calculada a partir del valor

medio del diámetro de las partículas calculado por TEM y $\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%} \right)^{1/3}$, donde se observa una concordancia con lo que predice la ec. (B.5) con $f_c = \text{Cst.}$

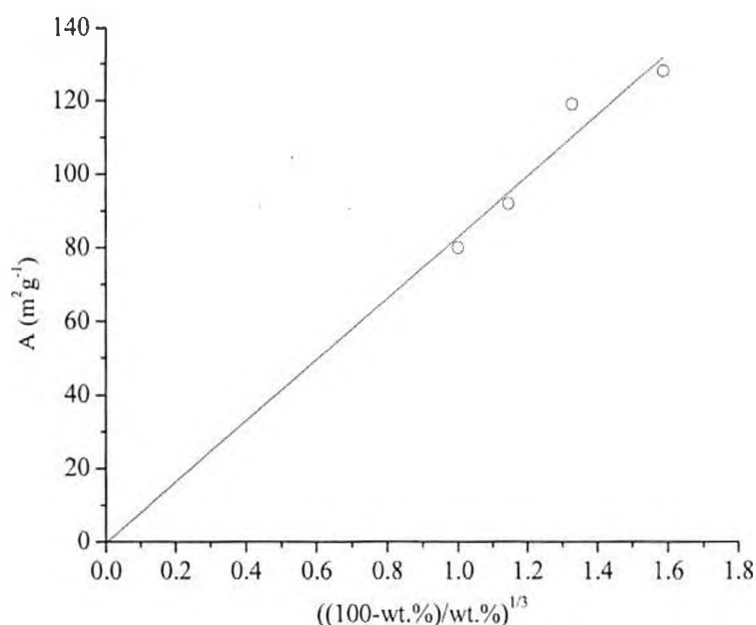


Figura 12. Área específica calculada según los datos de Tian et al [17] a partir de los valores de diámetros medios calculados por TEM vs $\left(\frac{100 - \text{wt. \%}}{\text{wt. \%}}\right)^{1/3}$.

Los resultados para la síntesis de catalizadores de Pt con distintos métodos lleva a pensar que el mecanismo de nucleación parece ser el mismo o al menos tienen cierta característica común, que implica como resultado final que ρ_{np} sea independiente de C_p . Sin embargo, esto no es así para todos los metales de transición. Por ejemplo, para las nanopartículas de Pd obtenidas en este trabajo de tesis por el método del poliol a pH 12, se observa una dependencia de ρ_{np} con C_p (como se explicará en la sección 3.3.2).

Analizando otro aspecto de las síntesis, los datos de Finke et al que se presentan en su Tabla 1 ref. [18], muestran que para nueve síntesis de nanopartículas de Ir con diferentes precursores, con la misma concentración inicial de precursor (i.e., 1,2 mM) y utilizando hidrógeno como reductor, se obtuvo el mismo diámetro medio dentro del error experimental (i.e., 2,1 nm).

Esto indica que las ρ_{np} de sus nueve síntesis son todas iguales y su valor [1,2] puede calcularse teniendo en cuenta que ρ_{np} es igual a:

$$\rho_{np} = \frac{6 \text{ MW } c_p^i}{(1 + 3\alpha^2) \pi \rho_M \bar{d}_f^3} \quad (2)$$

Donde $\alpha = \sigma_d / \bar{d}_f$, es la dispersión relativa de los diámetros. Aplicando esa fórmula a los datos de Finke et al [18] para Ir, con un $\alpha = 0,15$, se obtiene un valor de ρ_{np} de $(2,0 \pm 0,6)10^{15}$ nanopartículas cm^{-3} que es tres veces mayor que el obtenido por Favilla et al [1] en Pt (i.e., $(6,0 \pm 2,6)10^{14}$ nanopartículas cm^{-3}). La constancia en el valor de ρ_{np} en las síntesis de Finke et al, con diferentes precursores para Ir, es una peculiaridad que nuevamente muestra una característica común que debe ser tomada en cuenta para tratar de comprender como son los procesos cinéticos de nucleación.

3.2.2 El mecanismo general de Finke-Walsky

Para la formación de nanopartículas a partir de sales metálicas bajo condiciones reductoras, las únicas medidas experimentales de las constantes cinéticas k_1 y k_2 de las reacciones (i) y (ii) son las de Finke et al [18-26] para diferentes precursores de Ir. Estas medidas muestran ciertos aspectos que permiten definir condiciones que se deben cumplir para el control del tamaño y su dispersión. Una de las condiciones para la síntesis de nanopartículas “cuasi” mono dispersas es la separación en el tiempo entre los procesos de nucleación y de crecimiento, lo que requiere de una nucleación lenta seguida de un proceso de crecimiento rápido (auto catalítico) de reducción de metal sobre la superficie de las nanopartículas. Además esta es una condición necesaria para la optimización del área específica.

En este sentido, como propusiera Finke et al. [20], en esta tesis se genera un nuevo aporte para este mecanismo en lo que se refiere a las reacciones (i) y (ii), refinando ciertos aspectos de la termodinámica que refuerzan la validez general del mismo, permitiendo acercarse a un conocimiento más profundo de su naturaleza física. Estos hechos nos plantean nuevos interrogantes, claves para el control del tamaño y definir nuevos métodos de síntesis. En las secciones siguientes se va a dar una interpretación de la nucleación a partir de los datos de Finke et al y del mecanismo de crecimiento, que se unirán a partir de un modelo de fluctuaciones para explicar las dispersiones que se observan en los diámetros.

3.2.3 La nucleación

La dilucidación del proceso de nucleación es una tarea complicada porque es difícil acceder a una medida directa de parámetros cinéticos de los que depende (i.e., concentraciones de intermediarios, coeficientes de difusión, etc.) y que permitan reconstruir el mecanismo. Lo que se puede aseverar es que la nucleación es un proceso de carácter estocástico, activado térmicamente y que probablemente requiera de ciertas condiciones de simetría espacial entre los reactivos para minimizar la barrera de potencial de la reacción (esto es lo que explicaría que sea una reacción relativamente lenta). Nuestro aporte al tema se basa en un análisis de los resultados de Finke et al. según nuestro modelo.

Desde el punto de vista fenomenológico el único trabajo que nosotros conocemos que aporta datos sobre el proceso cinético es el de Finke et al. [18,20]. Bajo condiciones reductivas, como el H_2 , las constantes de velocidad globales de las reacciones (i) y (ii) para la nucleación y el crecimiento autocatalítico, respectivamente, fueron determinadas vía el método del establecimiento de pasos pseudoelementales usando la reacción de hidrogenación del ciclohexeno como una reacción catalítica rápida. Estos autores han observado que la

seudo-contante k_1 es proporcional a la inversa del tiempo de inducción (i.e., $k_1 \propto 1/t_{ind}$). Considerando la separación entre nucleación y crecimiento, el tiempo donde se forman los núcleos es igual al tiempo de inducción t_{ind} y por lo tanto la velocidad de formación de los núcleos es constante en el tiempo e igual a $k_1 c_p^1$ (i.e., c_p^1 casi no varía durante el proceso de nucleación, <1%). El producto $k_1 c_p^1 t_{ind}$ es igual a los moles de metal que forman los núcleos por centímetro cúbico de solución. Por otro lado, este número de moles por centímetro cúbico es igual a el número de átomos por núcleo $\bar{N}^*$ por ρ_{np} dividido por el número de Avogadro N_a , o sea:

$$k_1 c_p^1 t_{ind} = \frac{\bar{N}^* \rho_{np}}{N_a} \quad (3)$$

Teniendo en cuenta la ec. (2), de la expresión de ρ_{np} se puede reordenar la ec. (3) y escribir que:

$$t_{ind} = \frac{6 \bar{N}^* MW}{N_a \pi \rho_M (1 + 3\alpha^2)} \frac{1}{k_1 \bar{d}_r^3} \quad (4)$$

En la Figura 13 se muestra un gráfico de t_{ind} vs $(k_1 \bar{d}_r^3)^{-1}$ con los datos obtenidos por Finke et al a partir de la Tabla 1 en la ref. [20].

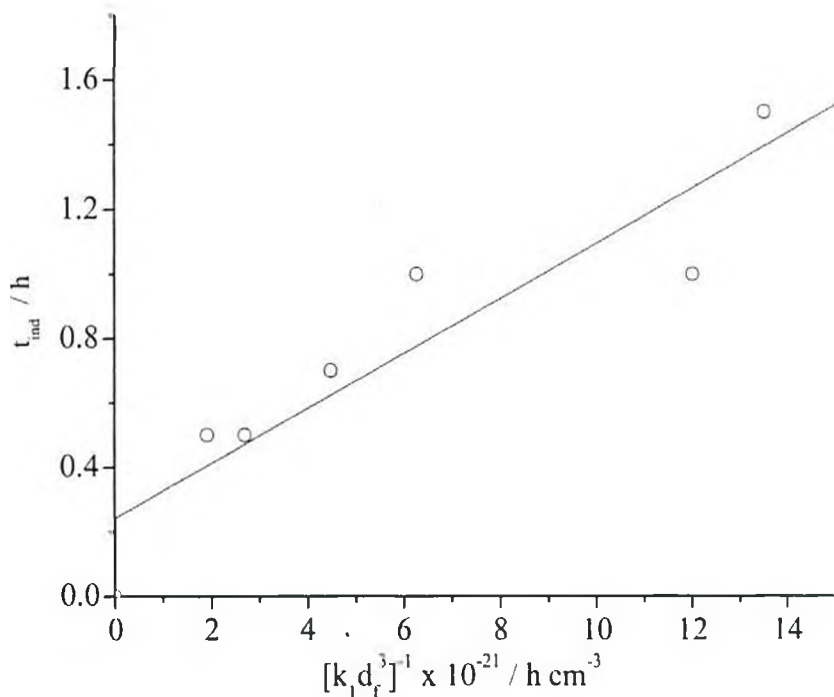


Figura 13. Relación lineal entre t_{ind} vs. $(k_l d_f^3)^{-1}$. Datos obtenidos y calculados a partir de la Tabla 1 en ref. [20].

Si bien se observa una importante dispersión de los datos, se tiene una correlación lineal importante. Uno de los orígenes de esta dispersión son los errores que se cometen en la determinación de t_{ind} y k_l , algunos de carácter sistemático como el criterio para definir el tiempo de inducción y otros relacionados a lo indirecta que es la medida de k_l . *Teniendo en cuenta el valor medio de α de 0,15 a 0,20, informado por Finke et al y del valor experimental de la pendiente de la Fig. 13 se puede evaluar el número medio de átomos que conforman el núcleo medio $\bar{N}^*$ que es igual a $(3,8 \pm 0,5)$ átomos por núcleo.* El error que se informa es el error de la determinación del $\bar{N}^*$ por la propagación de los errores de los

parámetros de los cuales depende $\bar{N}^*$ y no tiene que ver con la verdadera dispersión física de los núcleos medios, que será discutida más adelante a partir de la teoría de las fluctuaciones.

Este resultado es diferente al obtenido por Finke et al en el mismo trabajo con la ec. (20) en la ref. [20] y donde se calcula la existencia de núcleos de diferentes diámetros y más grandes. Si se produce la separación entre nucleación y crecimiento, su ecuación ya no es válida para estimar los núcleos porque sólo aplica para $t \geq t_{ind}$. De hecho, los diámetros de los núcleos que se generan por un proceso anterior y por lo tanto independiente del crecimiento, deben ser independientes de k_1 .

Estos cálculos muestran que la estabilidad mágica no es lo que prioriza la estabilidad del núcleo inicial ya que el primer número mágico es 13. La razón para la separación entre los procesos de nucleación y el crecimiento, así como de qué depende la cantidad de núcleos formados, son dos problemas a resolver.

3.2.4 El proceso de crecimiento

La reacción superficial autocatalítica de crecimiento (ii) es un proceso en fase heterogénea, bien estudiado y consta de varias etapas consecutivas: el suministro difusivo de la sustancia hacia la frontera interfacial de la nanopartícula, la reacción química de reducción y la posterior evacuación de los productos. Si el proceso ocurre en etapas sucesivas entonces la velocidad total del proceso viene definida por la etapa más lenta. En estado estacionario el flujo que llega por difusión es igual a la velocidad de reacción sobre la frontera interfacial de la nanopartícula.

Teniendo en cuenta que las nanopartículas son esféricas de un diámetro $d(t)$ y se considera una capa límite para la difusión en la solución igual a Δ , entonces se tiene que:

$$J_D(t) = \pi D \rho_{np} \frac{\bar{d}(t)(\bar{d}(t) + 2\Delta)}{\Delta} [\bar{c}_p(t) - c_p(d,t)] \quad (5)$$

Donde $J_D(t)$ es el flujo pseudo-estacionario medio de precursor por unidad de volumen hacia las nanopartículas. Por otro lado la velocidad de reacción v_2 es igual a:

$$v_2 = -\frac{d\bar{c}_p(t)}{dt} = k_2 \rho_{np} \pi \bar{d}^2(t) c_p(d,t) \quad (6)$$

Por otro lado en estado estacionario:

$$J_D(t) + v_2 = \pi D \rho_{np} \frac{\bar{d}(t)(\bar{d}(t) + 2\Delta)}{\Delta} [\bar{c}_p(t) - c_p(d,t)] - k_2 \rho_{np} \pi \bar{d}^2(t) c_p(d,t) \approx 0 \quad (7)$$

De esta última ecuación se puede calcular $c_p(d,t)$ que es igual a:

$$c_p(d,t) = \frac{D \bar{d}(t)(\bar{d}(t) + 2\Delta)}{k_2 \bar{d}^2(t) \Delta + D \bar{d}(t)(\bar{d}(t) + 2\Delta)} \bar{c}_p(t) \quad (8)$$

dado que el espesor de la capa límite es del orden de 0,02cm (para estos coeficientes de difusión en solución) se cumple siempre que $2\Delta \gg \bar{d}(t)$, con lo cual queda que:

$$c_p(d,t) = \frac{2D}{k_2 \bar{d} + 2D} \bar{c}_p(t) \quad (9)$$

Si $2D \gg k_2 \bar{d}$ entonces el proceso está controlado cinéticamente y se tiene que

$$c_p(d,t) = \bar{c}_p(t) .$$

Si se considera que $k_2 \bar{d} \gg 2D$ entonces el proceso está controlado por difusión y se tiene que $c_p(d,t) \rightarrow 0$.

Si el control es cinético, la velocidad de reacción será igual a:

$$v_2 = -\frac{dc_p(t)}{dt} = k_2 \rho_{np} \pi \bar{d}^2(t) c_p(d,t) \quad (10)$$

Si es difusivo, de la ec. (5) y considerando de nuevo que $2\Delta \gg \bar{d}(t)$, se tiene:

$$v_2 = -\frac{d\bar{c}_p(t)}{dt} = 2\pi D\rho_{np}\bar{d}(t)\bar{c}_p(t) \quad (11)$$

Por otro lado, desde el punto de vista de las nanopartículas se tiene que:

$$v_2 = \frac{\rho_M}{MW} \frac{dV_V(t)}{dt} \approx \frac{\pi\rho_M\rho_{np}}{2MW} (1+3\alpha^2) \bar{d}^2(t) \frac{d\bar{d}(t)}{dt} \quad (12)$$

Donde se utilizó para el valor de $V_V(t)$, de la última igualdad de la ec. (12), la ec. (A.10) en la ref. [1], siendo:

$$V_V(t) = \frac{\pi}{6} \rho_{np} (1+3\alpha^2) \bar{d}^3(t) \quad (13)$$

Considerando un control difusivo de la reacción de crecimiento, igualando las ecs. (11) y (12) se tiene que:

$$\frac{d\bar{d}(t)}{dt} = \frac{4DMW}{\rho_M \bar{d}(t)(1+3\alpha^2)} \bar{c}_p(t) \quad (14)$$

Esta relación muestra que la variación temporal del diámetro medio de las nanopartículas es proporcional a $\bar{c}_p(t)$ e inversamente proporcional a $\bar{d}(t)$, lo que significa que los procesos de crecimiento de las nanopartículas son independientes entre sí (i.e., no depende de ρ_{np}). La elección de la ec. (11) no fue arbitraria, mas adelante se mostrará que la dispersión en los diámetros durante el crecimiento solo se puede explicar si hay un control difusivo.

En sus formas locales las ec. (11) y (14) pueden ser reescritas aproximadamente como:

$$\left. \frac{\partial c_p(\mathbf{r},t)}{\partial t} \right|_{\delta r} = -2\pi D\rho_{np}(\mathbf{r})\bar{d}(\mathbf{r},t) c_p(\mathbf{r},t) \approx -2\pi D\rho_{np}\bar{d}(t) c_p(\mathbf{r},t) \quad \text{en } \delta r \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial d(\mathbf{r},t)}{\partial t} \right|_{\delta r} = \frac{4DMW}{\rho_M \bar{d}(\mathbf{r},t)(1+3\alpha^2)} c_p(\mathbf{r},t) \approx \frac{4DMW}{\rho_M \bar{d}(t)(1+3\alpha^2)} c_p(\mathbf{r},t) \quad \text{en } \delta r \quad (16)$$

donde $\bar{d}(\mathbf{r}, t)$ y $c_p(\mathbf{r}, t)$ son el diámetro medio de las nanopartículas y la concentración de precursor dentro del elemento de volumen $\delta\mathbf{r}$ en $\mathbf{r}$, respectivamente. El elemento de volumen $\delta\mathbf{r}$ es lo suficientemente grande como para hacer la aproximación de que, a un tiempo t , los valores de ρ_{np} y $\bar{d}(t)$ son los mismos en todos ellos, no dependiendo de $\mathbf{r}$. Sin embargo, esto no es así para $c_p(\mathbf{r}, t)$ debido a las fluctuaciones de largo alcance, como se discutirá en el próximo párrafo y que son las causantes de las dispersiones que se observan experimentalmente.

3.2.5 Procesos estocásticos

Las fluctuaciones son inherentes a la materia debido a su constitución molecular, entonces para comprender ciertas observaciones macroscópicas en el sistema se debe tener en cuenta su carácter molecular. En este contexto, la teoría de las fluctuaciones para las reacciones controladas por difusión se describe en términos de las ecuaciones cinéticas de velocidad con respecto a las densidades y concentraciones macroscópicas o medias junto con las ecuaciones estocásticas de la fluctuación de densidad. Esta última es obtenida por la linealización de las ecuaciones cinéticas macroscópicas adicionando términos estocásticos que mimetizan las creaciones espontaneas de fluctuaciones. La dinámica de las fluctuaciones está relacionada a los parámetros cinéticos a través de la función radial de distribución $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$.

En la teoría de los procesos estocásticos [27-30] existe una expresión que relaciona la función de correlación de densidades, la densidad media y la función radial de distribución, según:

$$\begin{aligned} \langle \delta c_p(\mathbf{r}, t) \delta c_p(\mathbf{r}', t) \rangle &= \sigma_{c_p}^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \\ &= \bar{c}_p(\mathbf{r}, t) \delta_D(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \bar{c}_p(\mathbf{r}, t) c_p(\mathbf{r}', t) [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) - 1] \end{aligned} \quad (17)$$

Donde δ_D es la delta de Dirac y $\delta c_p(\mathbf{r}, t)$ es el campo de fluctuaciones de la concentración igual a:

$$\delta c_p(\mathbf{r}, t) = c_p(\mathbf{r}, t) - \bar{c}_p(t) \quad (18)$$

Donde se toma a $\bar{c}_p(t)$ como el estado de referencia respecto del cual se miden las fluctuaciones. El segundo término, que relaciona las correlaciones de largo alcance a través de la función radial de distribución, es debido al acoplamiento en el sistema de la reacción química con la difusión.

Hay que tener en cuenta que las fluctuaciones de concentración se realizan a temperatura y presión constantes. Esto significa que las fluctuaciones de concentración, por un lado, y las fluctuaciones de temperatura y presión, por el otro, son estadísticamente independientes, esto implica que:

$$\langle \delta c_p(\mathbf{r}, t) \delta T(\mathbf{r}', t) \rangle = 0, \quad \langle \delta c_p(\mathbf{r}, t) \delta p(\mathbf{r}', t) \rangle = 0 \quad (19)$$

Estas condiciones son fundamentales para una aplicación rigurosa de la ec. (17) [31].

Debido a que las fluctuaciones locales de la concentración de precursor difieren de una posición a otra, es de esperar que las nanopartículas no crezcan en forma pareja ya que sus entornos no son necesariamente los mismos. La coalescencia irreversible sobre los núcleos es un proceso muy irreversible cuyo estado final es la reducción total del precursor y por lo tanto no es posible definir un estado de referencia sobre el cual evaluar las fluctuaciones. Sin embargo, si la variación de $\bar{c}_p(t)$ es lo suficientemente lenta con respecto a la difusión se puede considerar un estado no estacionario, también llamado como estado pseudo-estacionario, alrededor de $\bar{c}_p(t_n) = \bar{c}_p^{ss}$. Esta suposición es muy probable dado que la densidad de nanopartículas es del orden de 10^{14} partículas/cm³ (i.e., una distancia λ entre partículas de 10^{-5} cm) y considerando un coeficiente de difusión en solución para el precursor

de 10^{-6} cm²/s se tiene una constante de tiempo para el proceso de difusión (λ^2/D) del orden de 10^{-5} s, varios órdenes de magnitud menor que el tiempo global que tarda el proceso de crecimiento (i.e., entre 5 a 7 órdenes de magnitud mayor, ver valores de $1/(k_2 c_p')$ en ref. [20]). Si las ecuaciones de los valores medios son lineales alrededor del estado no estacionario, entonces la función de correlación de densidades puede ser expresada analíticamente en términos de las trayectorias medias, que también dependen de las condiciones iniciales y de los tiempos de relajación. En estas condiciones, la ec. (17) puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} \langle \delta c_p(\mathbf{r}, t_n) \delta c_p(\mathbf{r}', t_n) \rangle &= \sigma_{c_p}^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t_n) = \\ &= \bar{c}_p^{ss} \delta_D(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + (\bar{c}_p^{ss})^2 [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] \end{aligned} \quad (20)$$

Donde la función de distribución radial $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ depende de los coeficientes fenomenológicos, a través de la parte simétrica de la matriz de acoplamiento de los coeficientes fenomenológicos $\mathbf{L}$ [27]. En esta matriz está contenido el teorema de fluctuación-disipación, que es una generalización de la relación entre las fuerzas al azar y los coeficientes de fricción para el movimiento Browniano vía una relación tipo Langevin.

En el caso de una reacción química con difusión, la expresión de la función de distribución radial $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ estacionaria [27], es igual a:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 = - \frac{k_2 \bar{d}^2 \exp(-\xi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{2\pi D |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (21)$$

Donde el parámetro ξ^{-1} es la correlación de longitud y está definida por:

$$\xi^{-1} = \left(\frac{D}{2k_2 \bar{d}} \right)^{1/2} \quad (22)$$

3.2.5.1 Relación entre la dispersión de los diámetros y las fluctuaciones de la concentración

Para un tiempo t_n en el elemento de volumen δr , la ec. (16) puede ser reescrita como:

$$\delta d(\mathbf{r}, t_n) = \frac{4DMW}{\rho_M \bar{d}(t_n)(1+3\alpha^2)} c_p(\mathbf{r}, t_n) \delta t \quad \text{en } \delta r \quad (23)$$

Estas variaciones de los diámetros no serán iguales para $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ debido a las fluctuaciones de $c_p(\mathbf{r}, t)$, que vienen dadas por la ec. (20). Dado que las fluctuaciones $c_p(\mathbf{r}, t)$ alrededor de $\bar{c}_p(t_n)$ son estacionarias, Gaussianas y Markovianas, entonces los valores de $\delta d(\mathbf{r}, t_n)$ también estarán distribuidos en forma Gaussiana, dado que la distribución de las nanopartículas en la solución se la considera regular y que su crecimiento depende directamente de la concentración local alrededor de la nanopartícula.

De la misma forma, la ec. (15) puede ser escrita como:

$$\delta c_p(\mathbf{r}, t_n) = -2\pi D \rho_{np} \bar{d}(t_n) c_p(\mathbf{r}, t_n) \delta t \quad (24)$$

Uniendo las ecs. (23) y (24) se tiene que:

$$\delta d(\mathbf{r}, t_n) = -\frac{2MW}{\rho_M \rho_{np} (1+3\alpha^2) A(t_n)} \delta c_p(\mathbf{r}, t_n) \quad (25)$$

Esta expresión muestra que, en el estado pseudo-estacionario $\bar{c}_p^{ss} = \bar{c}_p(t_n)$, las desviaciones locales de los diámetros medios son proporcionales a las variaciones locales de concentración de precursor.

A partir de las ecs. (20) y (25), considerando sólo las correlaciones de largo alcance que son las causantes de las fluctuaciones para $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$, queda que:

$$\langle \delta d(\mathbf{r}, t_n) \delta d(\mathbf{r}', t_n) \rangle = \left(\frac{2MW \bar{c}_p(t_n)}{\rho_M \rho_{np} (1+3\alpha^2) A(t_n)} \right)^2 [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] \quad (26)$$

Por otro lado, la solución media de la ec. (11) es igual a:

$$\bar{c}_p(t_n) = \bar{c}_p^{ss} = c_p^i \exp[-2\pi D \rho_{np} \int_{t=0}^{t_n} \bar{d}(t) dt] = c_p^i h(t_n) \quad (27)$$

Donde siempre $1 > h(t_n) > 0$.

Suplantando esta última ecuación en la ec. (26) se tiene:

$$\langle \delta d(\mathbf{r}, t_n) \delta d(\mathbf{r}', t_n) \rangle = \left(\frac{c_p^i}{\rho_{np}} \right)^2 \left(\frac{2 MW h(t_n)}{\rho_M (1 + 3\alpha^2) A(t_n)} \right)^2 [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] \quad (28)$$

Esta ecuación muestra que la varianza de los diámetros es el producto de dos términos: la constante $(c_p^i / \rho_{np})^2$ que depende de variables estadísticas y otra que siempre es positiva y tiende a cero para $t \rightarrow \infty$ y que depende de variables intrínsecas como el área $A(t_n)$ de las nanopartículas, la función $h(t_n)$ y la función de distribución radial $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, estas dos últimas que son función de los parámetros de transporte (ecs. (21) y (27)).

Por su forma particular de variación, dependiente de la exponencial de la integral de $\int \bar{d}(t) dt$ (ec. (27)), la función $h(t)$ varía rápidamente hasta un tiempo t_F a partir del cual su variación es mucho más lenta. A este tiempo t_F las nanopartículas tendrán un diámetro medio $\bar{d}_F$ el cual es independiente de c_p^i por la definición de la función $h(t)$. Se puede suponer que la covarianza final de los diámetros es aproximadamente igual a la covarianza en el pseudo estado estacionario a t_F , por lo tanto, la ec. (28) se puede escribir como:

$$\langle \delta d(\mathbf{r}, t_F) \delta d(\mathbf{r}', t_F) \rangle \cong - \left(\frac{c_p^i}{\rho_{np}} \right)^2 \left(\frac{2 MW h(t_F)}{\rho_M (1 + 3\alpha^2) A(t_F)} \right)^2 \frac{k_2 \bar{d}_F^2 \exp(-\xi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{2\pi D |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (29)$$

Esta función disminuye rápidamente en el tiempo con lo cual la mayor parte de la varianza de los diámetros se produce cuando las partículas empiezan a crecer hasta el tiempo t_F . Para el tiempo t_F y todo $\mathbf{r}$ distinto de $\mathbf{r}'$ la varianza de los diámetros es proporcional a la constante $(c_p^i / \rho_{np})^2$, o sea que ésta depende de las condiciones iniciales antes de comenzar el

crecimiento. Teniendo en cuenta esta proporcionalidad, la desviación estándar de los diámetros durante el crecimiento será proporcional a:

$$\sigma_d^G = \sqrt{\langle \delta d(\mathbf{r}, t_f) \delta d(\mathbf{r}', t_f) \rangle} = \sqrt{\langle \delta d(\mathbf{r}) \delta d(\mathbf{r}') \rangle} \propto \frac{c_p^i}{\rho_{np}} \propto \bar{V} \quad (30)$$

Donde se utilizó la siguiente ecuación [1,2]:

$$\frac{c_p^i}{\rho_{np}} = \frac{(1 + 3\alpha^2)\rho_M}{MW} \bar{V} \quad (31)$$

Para mostrar la proporcionalidad de σ_d^G con $\bar{V}$.

3.2.5.2 Desviación estándar de los diámetros: resultados experimentales

La separación en tiempo entre los procesos de nucleación y crecimiento genera una separación también en tiempo para la desviación estándar de los diámetros en dos partes de diferente carácter, una debida a la nucleación (σ_d^N) y otra al crecimiento (σ_d^G), o sea:

$$\sigma_d = \sigma_d^N + \sigma_d^G \quad (32)$$

El carácter de σ_d^N está íntimamente ligado a la naturaleza de la reacción de nucleación que se desarrolla durante el período de inducción y de la cual no se conoce su mecanismo. Turkevich et al. [32] discuten el mecanismo “*organizado*”, basado en la teoría de las fluctuaciones que describe la producción de fluctuaciones locales de concentraciones grandes como un evento raro, pero significativo, que supone que los agentes de nucleación (llamados “*organizadores*”) construyen gradualmente una compleja estructura química entre ellos y los iones del metal. La reorganización de esta última sería una macromolécula precursora del núcleo. Cuando el tamaño de este polímero macromolecular orgánico-inorgánico es lo suficientemente grande, se produce un reordenamiento molecular para producir el núcleo de metal y productos de oxidación de los “*organizadores*”.

Otro posible mecanismo es el presentado por nosotros llamado de "estabilización electrostática" basado en la formación de una pantalla electrostática, que es compatible con mecanismo "organizado". Esta pantalla electrostática se formaría y crecería con los ligandos y productos adsorbidos sobre la superficie, que se generan durante las sucesivas reducciones del precursor, hasta un cierto potencial superficial, luego del cual el núcleo se estabiliza dejando de crecer. El hecho de formarse en un solvente con una alta constante dieléctrica la estabiliza, haciendo más lenta la dispersión en el medio de los iones que la integran a causa de la fuerza de adsorción de los iones a la superficie y su mutua atracción electrostática. Desde el punto de vista termodinámico, esta distribución no homogénea de iones en la solución genera una disminución de la entropía del sistema al ordenarse. Esta disminución de la entropía u orden interno genera un gran aumento del ΔG que impediría la reacción de crecimiento. Parte de las moléculas de precursor quedarían encerradas dentro de esta pantalla electrostática atrapadas, no pudiendo formar nuevos núcleos. La posterior dispersión de la pantalla iónica en el solvente por difusión se incrementaría a medida que aumenta la conductividad en el solvente al autogenerarse un electrolito soporte, lo que permitiría el inicio del proceso autocatalítico rápido de crecimiento sobre los núcleos ya formados. Este tema se volverá a discutir en la sección siguiente con los datos de Pd que aportan nuevos hechos sobre el mecanismo de nucleación.

El carácter de σ_d^G está ligado a la naturaleza del proceso de crecimiento que es un proceso combinado de reacción química controlado por difusión y que es proporcional al $\bar{V}$. Desde el punto de vista de la teoría de fluctuaciones, analizando la expresión de la ec. (21), para obtener una dispersión de los diámetros durante el crecimiento se debe cumplir que $k_d \bar{d} \gg D$, de manera que $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1$ sea bastante diferente de cero. Esta condición sólo es válida si el sistema está controlado por difusión. Si el control fuera cinético entonces no existirían

correlaciones de largo alcance y se tendría que $c_p(d,t) = \overline{c_p}(t)$. Las fluctuaciones serían sólo locales (i.e., ruido blanco), por lo tanto la desviación estándar de los diámetros sería constante e independiente del volumen de la nanopartícula.

En la Figura 14 se muestra la relaciones experimentales que se obtuvieron de los datos calculados de σ_d a partir de los resultados del TEM para más de 300 nanopartículas, para diferentes c_p^i de Pt [1] y Pd, medidos por nosotros y de los datos para Pd de Teranishi et al. [33], sobre 200 partículas. Se observa en todos los casos una relación lineal entre σ_d y $\overline{V}$, como predicen las ecs.(30) y (32). En la Tabla I se dan los valores obtenidos de las pendientes y las ordenadas al origen correspondientes. El valor de σ_d de la ordenada al origen es el valor extrapolado para $c_p^i \rightarrow 0$ y se los puede asociar con σ_d^N . Los valores de σ_d^N obtenidos son del orden que los parámetros de red del Pt y el Pd (i.e., $\approx 0,39\text{nm}$), o sea, del orden de la dimensión de los núcleos.

	Pendiente (nm ⁻²)	O.O. (nm)	factor de correlación
Pt (Favilla et al. ref. [1])	1,04±0,06	0,45±0,04	0,988
Pd, esta tesis	1,06±0,14	0,30±0,04	0,983
Pd (Teranishi et al. [33])	1,17±0,02	0,36±0,01	0,999

Tabla I. Valores obtenidos de las pendientes, las ordenadas al origen y factores de correlación de las relaciones experimentales entre σ_d vs. $\overline{V}$ para Pt y Pd y Pd del trabajo de Teranishi et al. [33].

Es importante remarcar que el trabajo de Teranishi et al. [33] muestra los alcances y las ventajas del método de crecimiento en escalones, proveyendo también una importante información desde el punto de vista del mecanismo. El método empleado es la realización de la síntesis de nanopartículas de Pd partiendo de un precursor de H_2PdCl_4 con una concentración de 0,6 mM en etanol/agua (2/3, v/v) y con una relación PVP/Pd=10. Posteriormente, se realizaron crecimientos en PVP/Pd en pasos sucesivos, tomando la mitad de la solución de síntesis del paso anterior (i.e., la mitad de las nanopartículas) y mezclándolas con el mismo volumen de una solución de 0,6mM de H_2PdCl_4 en etanol/agua (2/3, v/v) (i.e., una concentración final 0,3 mM en Pd) con la misma relación PVP/Pd, seguida de un reflujo de 3 horas. A partir de imágenes de TEM en cada paso se calculó el diámetro medio y su desviación estándar. Experimentalmente se obtienen dos importantes resultados: a) el volumen medio en la etapa “n+1” es el doble de la de la etapa “n”, b) a medida que aumenta el volumen medio se observa una expansión gradual de la desviación estándar de los diámetros (el dato de la desviación estándar del segundo paso, triángulo relleno, se lo descartó del ajuste por considerarlo erróneo). El primer resultado muestra que durante la segunda síntesis casi no se formaron nuevos núcleos, sólo se produce el crecimiento de las nanopartículas preexistentes. Esto apoya fuertemente la hipótesis de Finke et al de que la reacción de nucleación es mucho más lenta que la de crecimiento, probablemente varios órdenes de magnitud. Además, esta diferencia de velocidades está de acuerdo con una separación entre los procesos de nucleación y crecimiento, que está corroborado por la baja dispersión de los diámetros de las nanopartículas (i.e., en todos los casos se observa una “cuasi” mono dispersión).

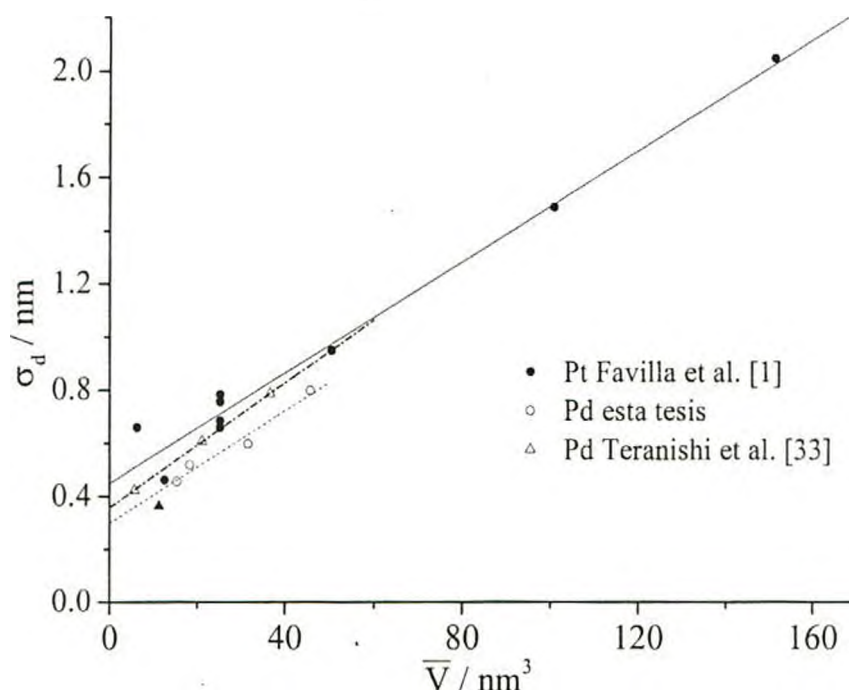


Figura 14. Relación experimental entre σ_d vs. $\bar{V}$ para Pt [1], Pd (esta tesis) y Pd [33].

Se observa una relación lineal entre σ_d y $\bar{V}$, con una pendiente de $(1,04 \pm 0,06)10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ para Pt y de $(1,06 \pm 0,14)10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ para Pd, como predice la ec. (30), con una ordenada al origen con un valor de $(0,45 \pm 0,04) \text{ nm}$ para Pt y de $(0,30 \pm 0,04) \text{ nm}$ para Pd. Este valor de σ_d de la ordenada al origen es el valor extrapolado para $c_p^i \rightarrow 0$ y se los puede asociar con σ_d^N . Los valores de σ_d^N obtenidos son del mismo orden que los parámetros de red del Pt y el Pd (i.e., $\approx 0,39 \text{ nm}$), o sea, del orden de la dimensión de los núcleos.

3.3 Síntesis de nanopartículas de Pd puro

En la presente sección se va a discutir los resultados que se obtuvieron en esta tesis sobre la síntesis de nanopartículas de Pd puro por el método del poliol a pH 12.

En la sección anterior se discutió algunos aspectos sobre el proceso de nucleación a partir de datos sobre I_r obtenidos por Finke et al. [18,20] y el efecto de las fluctuaciones de concentración en el proceso de crecimiento para Pt y Pd de la bibliografía, donde además se presentaron los datos de las dispersiones de los diámetros de Pd obtenidos en esta tesis. La razón de la separación entre estas dos secciones está relacionada al hecho de que la síntesis de nanopartículas de Pd presenta una característica muy diferente al Pt. Este hecho ha sido observado en la bibliografía [34-42] donde se ha demostrado que el tamaño de las partículas se incrementa desde el Pt al Pd puros ($Pt < Pt/Pd < Pd$). En la bibliografía se plantea que esta diferencia es mayormente debida a una diferencia en el mecanismo de nucleación-crecimiento [34] para Pt y Pd. Sin embargo, en esta tesis se va a demostrar que la diferencia principal en la síntesis de estos dos precursores se encuentra en el mecanismo de nucleación. En este sentido se puede decir que la estructura del proceso de crecimiento es similar en los dos metales, o sea, un proceso superficial de reducción controlado por difusión, salvando la diferencia en los valores del coeficiente de difusión del precursor y la constante intrínseca de velocidad de la reacción de crecimiento (v_2). Esta afirmación se desprende indirectamente en la sección anterior del hecho experimental de que las fluctuaciones de concentración tienen una tendencia similar para los dos metales (i.e., una dependencia lineal con el $\bar{V}$).

3.3.1 Comparación de la variación del $\bar{V}$ con c_p^i entre Pd y Pt

Sobre la base en los resultados finales de la síntesis [1,2], se demostró que para nanopartículas esféricas, con una distribución Gaussiana estrecha en los diámetros, el volumen medio $\bar{V}$ es

proporcional a la concentración inicial de precursor c_p^i e inversamente proporcional a la densidad de las nanopartículas en el solvente ρ_{np} , según la ecuación:

$$\bar{V} = \frac{\pi}{6} \bar{d}^3 = \frac{V_r MW}{(1 + 3\alpha^2)\rho_M N_{np}^T} c_p^i = \frac{MW}{(1 + 3\alpha^2)\rho_M} \frac{c_p^i}{\rho_{np}} \quad (33)$$

Donde $\alpha = \sigma_d/\bar{d}$ es la dispersión relativa de los diámetros.

Esta relación es necesaria para explicar la proporcionalidad experimental observada entre la ECSA y la inversa de la raíz cúbica de c_p^i para el Pt [1,2], siendo igual a:

$$ECSA = \eta_A F(\alpha) \left(\frac{36\pi\rho_{np}}{MW\rho_M^2} \right)^{1/3} c_p^i^{-1/3} \quad (34)$$

Donde $F(\alpha) = (1 + \alpha^2)/(1 + 3\alpha^2)^{2/3}$ es una función que tiene en cuenta la influencia sobre el área geométrica de la dispersión relativa de los diámetros α .

En la Figura 15 se muestra en forma comparativa el $\bar{V}$ calculado a partir de los valores de diámetros medios, que fueron determinados a partir de las micrografías del TEM para Pd de esta tesis y Pt [1,2], en función de la concentración de precursor inicial c_p^i . Se observa que para c_p^i bajos, hasta 3 mM, los valores del volumen medio y por lo tanto los diámetros medios de Pd eran superiores a los de Pt y para valores más altos de esta concentración la tendencia se invertía. Además, en el Pd la regresión lineal no pasa por cero a diferencia de lo que se observa en Pt. Esta diferente tendencia en la forma de las curvas muestra un cambio notable que implica de hecho una diferencia en el mecanismo de formación, como se va a demostrar cuantitativamente en estas secciones en forma rigurosa.

Por otro lado, analizando la ec. (33) el cociente MW/ρ_M es casi el mismo para el Pd y el Pt, 8,85 y 9,09 cm³mol⁻¹ respectivamente (o sea una diferencia de solo 2,7%). Este cociente es proporcional al cubo del parámetro de red según la ecuación:

$$\frac{MW}{\rho_M} = \frac{1}{4} N_a a_0^3 \quad (35)$$

Teniendo en cuenta esta última ecuación, la ec. (33) se puede escribir también como:

$$\bar{V} = \frac{\pi}{6} \bar{d}^3 = \frac{N_a a_0^3}{4(1+3\alpha^2)} \frac{c_p^i}{\rho_{np}} \quad (36)$$

Dado que el parámetro de red a_0 es casi el mismo para los dos metales (i.e. 0,389 y 0,392 nm para Pd y Pt respectivamente), para un mismo valor de c_p^i , de la diferencia en las pendientes de la Fig. 15 esta ecuación muestra que ρ_{np} en el caso del Pd no es constante, a diferencia de lo que se observa para Pt.

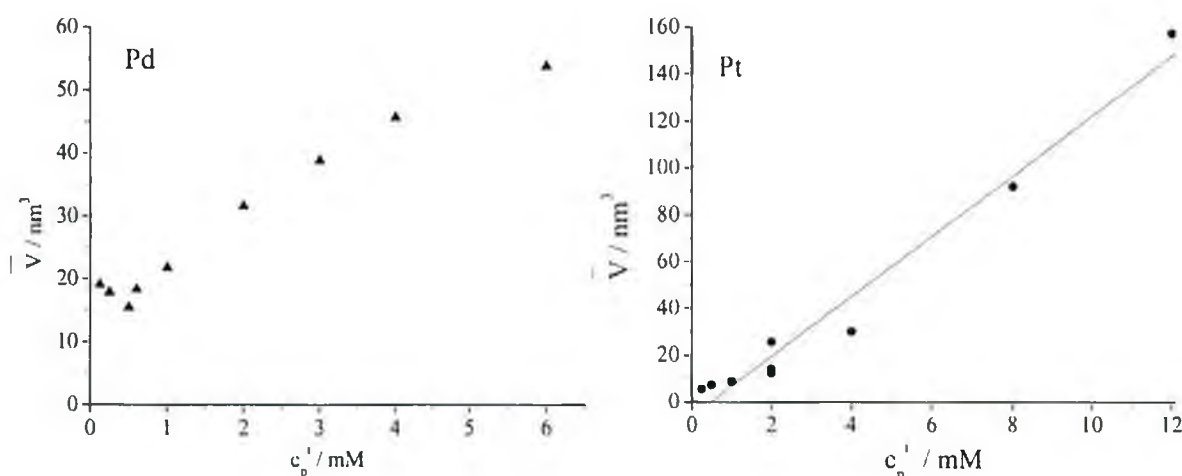


Figura 15. Relación experimental entre $\bar{V}$ vs c_p^i para Pd (este trabajo) y Pt según [1,2].

3.3.2 Variación de ρ_{np} con c_p^i en el Pd

A partir de la ec. (36) se puede calcular, para cada par de $\bar{V}$ - c_p^i , el valor de ρ_{np} cuyos cálculos se presentan en la Tabla II. En la Figura 16 se representa el cuadrado de ρ_{np} en función de c_p^i para Pd de este trabajo, en que se observa que presenta una clara proporcionalidad del tipo:

$$\rho_{np} = k_{np} (c_P^i)^{1/2} \quad (37)$$

Además, se sabe que el valor de ρ_{np} queda determinado durante el tiempo de inducción relacionado sólo con el proceso cinético de nucleación, entonces el carácter de esta proporcionalidad es una información característica del mecanismo de nucleación.

c_P^i (mM)	d (nm)	V (nm ³)	A_{TEM} (m ² g ⁻¹)	$\rho_{np} \times 10^{-14}$ (part. cm ⁻³)	$ECSA_{Ox}$ (m ² g ⁻¹)	$ECSA_{CO}$ (m ² g ⁻¹)	σ_d (nm)
0,125	3,31	19,1	136,8	0,50	80,3	87,1	0,76
0,25	3,24	17,8	145,5	1,14	82,2	92,2	0,56
0,5	3,09	15,5	154,7	2,68	78,9	111,4	0,46
0,6	3,27	18,4	145,2	2,68	74,7	99,4	0,52
1	3,46	21,8	137,2	3,77	69,0	99,4	0,55
2	3,92	31,6	121,6	5,23	63,2	80,2	0,60
3	4,20	38,8	113,4	6,37	61,0	75,3	0,65
4	4,43	45,6	105,8	7,05	55,1	70,1	0,80
6	4,68	53,7	100,1	8,97	49,6	69,0	0,85

Tabla II. Resumen de los datos medidos en la síntesis de nanopartículas de Pd, carga nominal: 10 wt%.

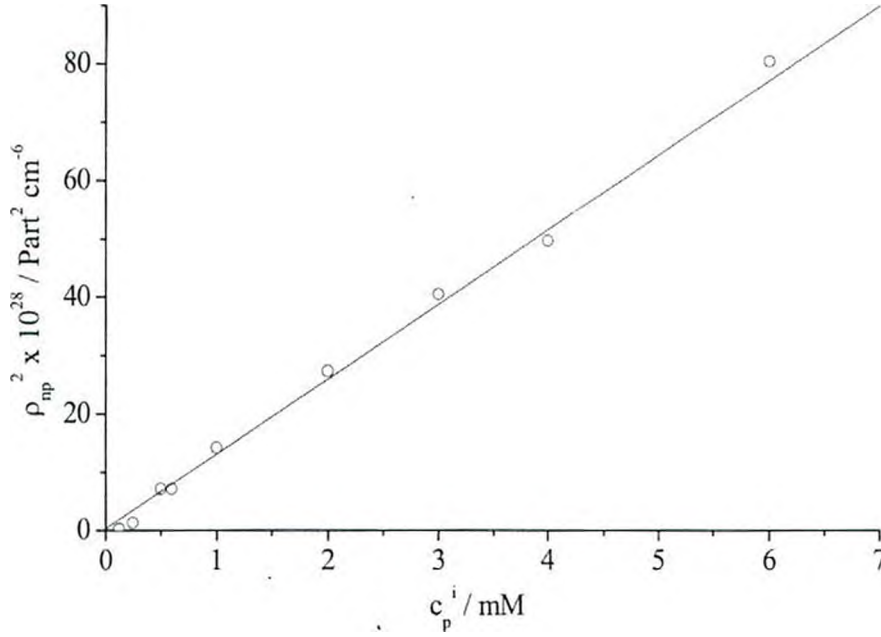


Figura 16. Relación lineal entre el cuadrado de ρ_{np} vs c_p^i .

El resultado experimental de la ec. (37) se justifica a través de la teoría de las fluctuaciones de concentración pero haciendo ciertas suposiciones que serían:

- i) Teniendo en cuenta el mecanismo “*organizado*” discutido por Turkevich et al. [32], la génesis de los núcleos estaría conectada íntimamente con las fluctuaciones locales de concentración. Esto es muy probable teniendo en cuenta esta teoría [31].
- ii) Las fluctuaciones que se transforman en núcleos son mucho menores que las totales, existiendo cierta restricción estérica o energética en su formación. Estas transformaciones en núcleos son procesos irreversibles, siendo estadísticamente independiente entre sí.
- iii) La probabilidad de formar un núcleo es proporcional al número de átomos que conforman la fluctuación que es proporcional a la raíz cuadrada de la covarianza de la concentración durante el período de inducción.

Dado que las fluctuaciones tienen una naturaleza Gaussiana, en un sistema ideal diluido con una reacción homogénea lenta (o sea, al sistema se lo puede considerar en equilibrio, de concentración media constante igual a c_p^i) [31], la covarianza es igual a:

$$\sigma_c = \sqrt{\langle \delta c_p(\mathbf{r}) \delta c_p(\mathbf{r}') \rangle} \approx \sqrt{c_p^i} \delta_D(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (38)$$

Esta ecuación estocástica nos dice que la raíz cuadrada de la covarianza de las fluctuaciones de concentración es igual a la raíz cuadrada de la concentración media de precursor en la solución y por la hipótesis iii) la probabilidad de las fluctuaciones que forman núcleos por unidad de volumen es proporcional a la raíz cuadrada de esta covarianza, o sea, a la raíz cuadrada de la concentración de precursor inicial media. *Especulando en base a estas consideraciones*, si se produce la separación bien definida entre los procesos de nucleación y crecimiento se puede plantear para la velocidad de formación de los núcleos una cinética de orden cero respecto de la densidad de los núcleos instantánea $\rho_N(t)$, teniendo en cuenta la hipótesis ii) de la naturaleza estocástica de las fluctuaciones y la homogeneidad del sistema. De acuerdo a lo anterior la velocidad de formación de núcleos sería constante e igual a:

$$v_N = \frac{d\rho_N}{dt} = \frac{\rho_{np}}{t_{ind}} = \frac{k_{np} \sqrt{c_p^i}}{t_{ind}} \quad (39)$$

Con lo que para explicar la validez experimental de la ec. (37) para distintos c_p^i , los tiempos de inducción t_{ind} deberían ser constantes e independientes de c_p^i para un método de síntesis dado. A su vez esta constancia de t_{ind} estaría de acuerdo con el mecanismo de “*estabilización electrostática*” dado que t_{ind} sólo dependería de las propiedades de adsorción y de transporte de los iones de la pantalla electrostática sobre los núcleos, que son independientes de c_p^i .

3.3.3 Variación de $\bar{V}$ con la raíz cuadrada de c_p^i en el Pd

Para encontrar una expresión de la variación del volumen medio $\bar{V}$ con la concentración inicial de precursor c_p^i se debe suplantar la ec. (37) en la ec. (36) quedando:

$$\bar{V} = \frac{\pi}{6} d^3 = \frac{MW}{(1+3\alpha^2)\rho_M k_{np}} \sqrt{c_p^i} = \frac{N_a a_0^3}{4(1+3\alpha^2)k_{np}} \sqrt{c_p^i} \quad (40)$$

$$\bar{V} = \frac{\pi}{6} d^3 = \frac{MW}{(1+3\alpha^2)\rho_M k_{np}} \sqrt{c_p^i}$$

En la Figura 17 se muestra un gráfico de $\bar{V}$ vs $\sqrt{c_p^i}$ para los datos experimentales obtenidos en esta tesis y que se informan en la Tabla II. El volumen medio $\bar{V}$ se calculó con los diámetros medios calculados por TEM. Se observa una muy buena correlación, calculándose una constante $k_{np} = 3,71 \cdot 10^{17} \text{ moles}^{-1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, teniendo en cuenta un valor promedio experimental de α de 0,15.

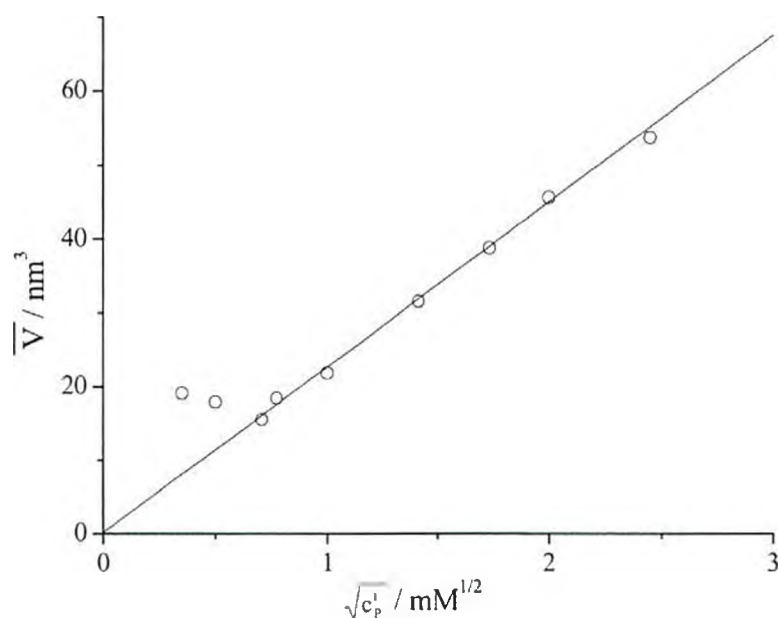


Figura 17. Relación entre el volumen medio de las nanopartículas $\bar{V}$ de Pd con la raíz cuadrada de la concentración inicial de precursor $\sqrt{c_p^i}$.

Sin embargo, por debajo de concentraciones iniciales de precursor de 0,5 mM se observa que el volumen medio comienza a aumentar a medida que disminuye la concentración inicial de precursor c_p^i . Este aumento del volumen medio, a pesar de la disminución de la concentración de precursor, implica necesariamente la formación de una menor cantidad de núcleos por unidad de volumen de lo que predice la ec. (40), o sea, a partir del balance de materia, la masa de estos núcleos que no se forman se distribuye entre los formados aumentando su volumen.

La explicación de este comportamiento podría estar relacionada a que a bajas concentraciones iniciales de precursor no se logra una separación neta entre la nucleación y el crecimiento. Un argumento a favor de esta suposición es que se observa también un aumento desmedido en el valor de σ_d , además de un aumento del $\bar{V}$, como se señaló en el párrafo anterior (ver Fig. 18). En efecto, al superponerse los procesos de nucleación y crecimiento ya no se lograrían nanopartículas cuasi monodispersas, sino nanopartículas de una gran variedad de tamaños. *Este hecho podría estar relacionado a la adsorción de glicolato como protector de los núcleos y se discute más adelante al final de la sección 3.3.5, donde se realiza un estudio del pH de la solución inicial precursor sobre el tamaño medio de las nanopartículas de Pd, influenciada por la presencia de iones glicolato en el medio.*

Uno de los hechos notables es la diferencia de comportamiento del Pd y el Pt durante la nucleación, como se muestra en las Fig. 15. Mientras que en el Pd el valor de ρ_{np} depende de c_p^i , en el Pt el valor de ρ_{np} es independiente de c_p^i [1,2]. La independencia de ρ_{np} con c_p^i para el Pt podría deberse a un problema estérico debido a la pantalla electrostática, que alrededor del núcleo formaría un volumen de iones cuyo volumen total por unidad de volumen de solución sería constante y por lo tanto independiente de c_p^i .

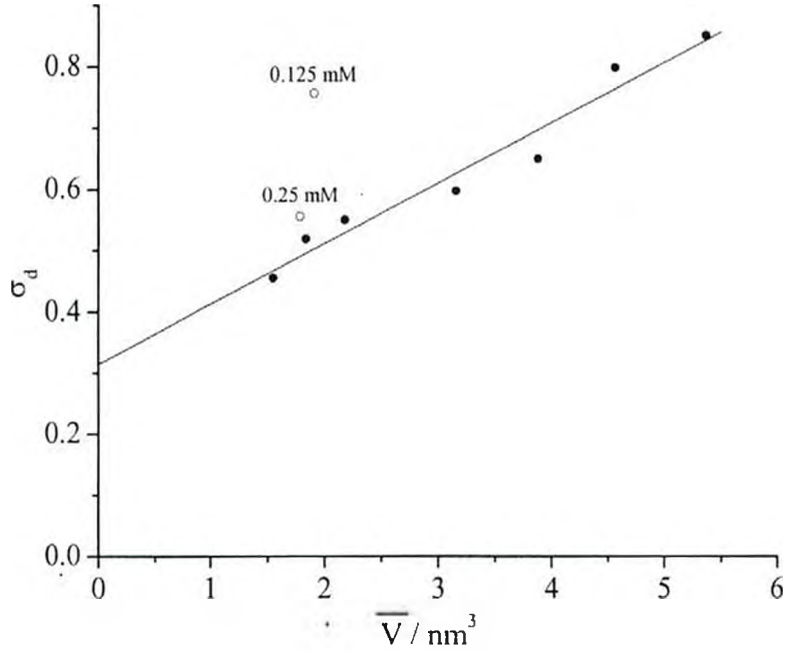


Figura 18. Variación de σ_d en función de $\bar{V}$.

3.3.4 Mediciones electroquímicas del área superficial

Desde el punto de vista estadístico y geométrico, basado en un análisis de los resultados finales de la síntesis (nanopartículas esféricas, distribución Gaussiana de los diámetros, etc), se puede obtener, al igual que para el volumen específico, una expresión del área media específica de las nanopartículas. Estas expresiones son independientes del mecanismo, sin embargo las relaciones que se observan experimentalmente entre los parámetros que la definen (relaciones entre ρ_{np} , α , c_p^i , etc.) son restricciones que están ligadas al mecanismo y de allí su importancia [1]. El tratamiento geométrico completo se muestra en los trabajos de Favilla et al [1,2]. La expresión general del área específica es igual a:

$$\bar{A} = \frac{6}{\rho_M} \frac{(1 + \alpha^2)}{(1 + 3\alpha^2)} \frac{1}{d} \quad (41)$$

Obsérvese que el área específica sólo depende de la densidad del metal, el valor de α y del diámetro medio. Por lo tanto, esta área se puede evaluar fácilmente a partir del análisis de las

micrografías de TEM, midiendo los diámetros de más de 300 de nanopartículas y luego calculando su diámetro medio y su desviación estándar. *Por esta razón, a esta área se la denomina en esta tesis con el nombre de “área TEM”.*

Otra expresión para el área TEM, que es función de la concentración inicial de precursor y de la cantidad de nanopartículas por centímetro cúbico, es:

$$\bar{A} = \frac{(1 + \alpha^2)}{(1 + 3\alpha^2)^{2/3}} \left(\frac{36 \pi \rho_{np}}{MW \rho_M^2} \right)^{1/3} \frac{1}{c_p^{1/3}} = F(\alpha) \left(\frac{36 \pi \rho_{np}}{MW \rho_M^2} \right)^{1/3} \frac{1}{c_p^{1/3}} \quad (42)$$

Teniendo en cuenta la validez de la ec. (37), para el Pd, se tiene una expresión del área específica en función solo de c_p^i :

$$\bar{A} = F(\alpha) \left(\frac{36 \pi k_{np}}{MW \rho_M^2} \right)^{1/3} \frac{1}{c_p^{1/6}} \quad (43)$$

O sea que para el Pd el área específica es proporcional a $c_p^{i-1/6}$.

Como se explica en el capítulo de la Parte Experimental, el área electroquímica se puede medir por tres métodos diferentes: a) los picos de desorción/adsorción de hidrógeno (usados para Pt), b) el pico de oxidación (Pd) y c) el pico de oxidación de CO (Pt y Pd). De estos tres métodos (que no son los únicos) salen definidos tres factores de eficiencia de área que se han llamado $\eta_A^{H_2}$, η_A^{Ox} y η_A^{CO} respectivamente, donde el supraíndice indica el método de medición del área electroquímica. Este factor se define como el cociente entre el área específica calculada electroquímicamente por algún método y el área TEM. El factor de área varía entre 0 y 1 y fue definido por nosotros por primera vez [1]. Para el Pd, teniendo en cuenta las ecs. (37) y (43), el área queda expresada en forma general como:

$$ECSA_x = \eta_A^x F(\alpha) \left(\frac{36 \pi k_{np}}{MW \rho_M^2} \right)^{1/3} \frac{1}{c_p^{1/6}} \quad (44)$$

Donde X es el adsorbato que se utiliza para medir el ECSA_X (i.e. H: hidrógeno, Ox: oxígeno o CO: monóxido de carbono).

En la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos en esta tesis sobre las síntesis de nanopartículas de Pd a pH 12 por el método del poliol. Se graficó el área TEM, el ECSA_{Ox} y el ECSA_{CO} en función de la inversa de la raíz sexta de la concentración inicial de precursor ($c_p^{-1/6}$). En todos los casos se obtiene una relación proporcional entre el área y $c_p^{-1/6}$. En la Tabla III se dan los datos de las pendientes, las ordenadas al origen con sus respectivos coeficientes de correlación, los valores de η_A^x para oxígeno y monoxido de carbono que se obtuvieron en esta tesis. El resultado más remarcable es que el pico de reducción de oxígeno y el del stripping de CO dan el mismo resultado que se discutirá más adelante.

	Pend.	O.O. (m ² g ⁻¹)	Correlación	η_A^x
Área TEM (A)	13,57±0,28	-1,06±2,46	0.999	
ECSA _{Ox}	7,04±0,34	-0,08±2,90	0,995	$\eta_A^{Ox}=0,51\pm0,03$
ECSA _{CO}	7,20±0,34	-1,57±2,90	0,994	$\eta_A^{CO}=0,53\pm0,04$

Tabla III. Valores obtenidos de las pendientes, las ordenadas al origen y eficiencias.

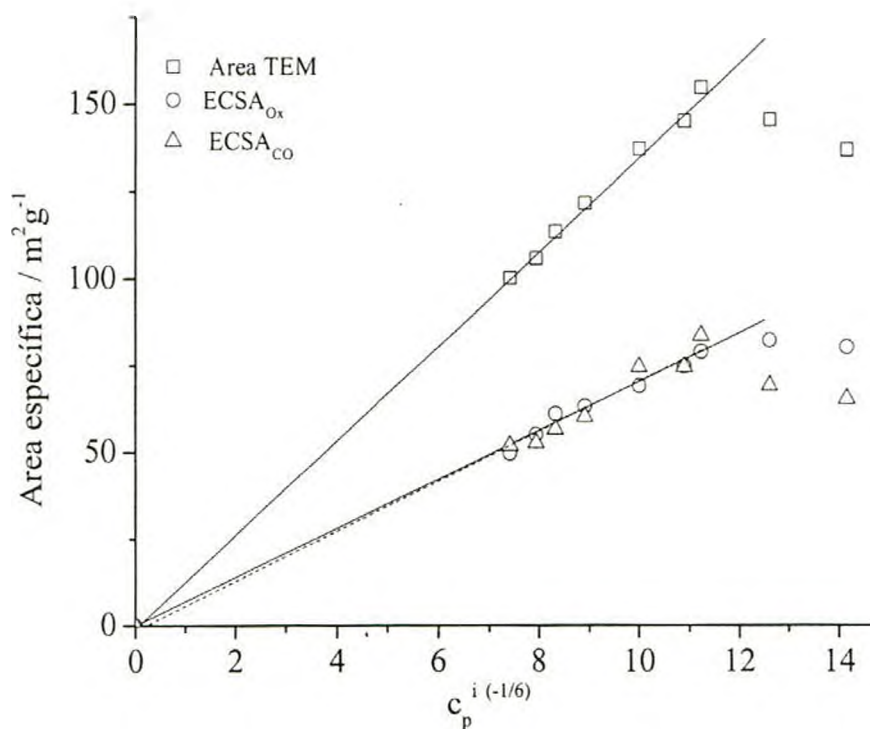


Figura 19. Variación de las áreas específicas calculadas por diferentes métodos con la inversa de la raíz sexta de la concentración inicial de precursor de Pd a pH 12.

3.3.4.1 El factor de eficiencia de área

El valor de la superficie específica calculada por el área TEM es el más cercano al valor verdadero y por lo tanto todos los métodos electroquímicos deben ser inferiores a éste. El factor de eficiencia de área tiene dos componentes: una que es el valor del cubrimiento superficial de la especie adsorbida “X” (i.e., θ^X), que depende de la naturaleza de la interacción adsorbato/metal, y que es igual al cociente entre la carga Q^X detectada dividida por la carga de una monocapa (igual al número de electrones intercambiados por molécula de adsorbato, i.e., 1 para el H y 2 para el O y CO, por $\Gamma^0 = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$), y otro factor ϕ que tiene que ver con el aprovechamiento del área real del catalizador, o sea:

$$\eta_A^X = \phi \theta^X \quad (45)$$

El factor ϕ es independiente de la naturaleza del adsorbato y el adsorbente, siendo un factor que tiene en cuenta la pérdida de área real electroactiva de las nanopartículas, como por ejemplo: nanopartículas que no hacen contacto eléctrico con el soporte carbonoso, etc. Un valor de uno corresponde a la utilización total de las nanopartículas.

En lo que sigue se van a repasar los datos obtenidos sobre Pt por Favilla para compararlos con los obtenidos en Pd de esta tesis, dado la gran diferencia que existe entre ambos. En el caso del Pt Favilla [2] determinó una eficiencia de área de $\eta_A^H = 0,95$ para la adsorción del hidrógeno. Este valor de hecho es más grande que el valor de la fracción de recubrimiento informada en la literatura que es de $\theta^H = 0,77$ [43-45], en el límite catódico justo antes de empezar la evolución de hidrógeno gaseoso. Si se considera que el hidrógeno tiene un $\theta^H \approx 1$, el valor obtenido por Favilla de 0,95 sería igual a ϕ para su catalizador. Una hipótesis más simple es suponer que esta área es la que está en contacto con el carbón, donde no se puede adsorber el hidrógeno.

3.3.4.2 Cálculo de los factores de eficiencia para el Pd

El caso del Pd la medida de los picos de desorción/adsorción de hidrógeno no tiene sentido dado que este último se absorbe dentro del Pd y los valores que se obtienen no son representativos del área. Desde el punto de vista de la correlación con el área geométrica solo tienen sentido los datos obtenidos de $ECSA_{CO}$ y $ECSA_{Ox}$. Sin embargo, esto presenta ciertos problemas porque los diferentes planos expuestos en la superficie presentan diferencias en la adsorción tanto de oxígeno como de monóxido de carbono. Para estas especies es muy difícil encontrar en la bibliografía datos que se puedan correlacionar unívocamente con las medidas de esta tesis, como el caso del hidrógeno en el Pt. La adsorción tanto de oxígeno como de monóxido de carbono sobre el Pd es compleja y depende del plano donde se produzca la

misma. Existen tres sitios energéticos de adsorción o mínimos como se muestran en la Fig. (20) sobre un plano (100): “on-top” (sobre el átomo de Pd), “bridge” entre dos átomos de Pd y “Hollow” el hueco entre dos átomos.

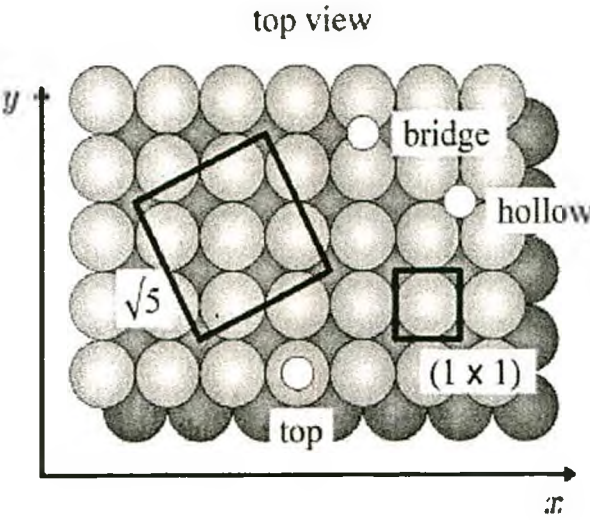


Figura 20. Esquema de la superficie Pd (100). En blanco diferentes sitios de adsorción del O. En negro diferentes celdas unitarias de superficie: la $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R 27^\circ$ y (1×1) .

La oxidación de la superficie Pd es un proceso complejo con varios cambios de fases estables y metaestables, pasando por varios pasos y fases. Experimentalmente, sólo hemos encontrado datos sobre el Pd(100) [46], donde han sido observadas cuatro fases diferentes cuando se expone estas superficies al oxígeno. Estas incluyen cuatro celdas unitarias con estructura $p(2 \times 2)$, $c(2 \times 2)$, (5×5) y $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R 27^\circ$. A altas concentraciones de oxígeno comienza a aparecer una capa con estructura $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R 27^\circ$ debido a la penetración del oxígeno adsorbido hacia la segunda capa del metal, y ya se puede hablar de la formación de la primera monocapa de PdO. Con la aparición de esta monocapa se observa una relajación superficial debido a que los átomos de oxígeno que penetran la primera capa de átomos de Pd los desplazan hacia fuera del plano. La fase (5×5) se trata de una fase metaestable y se sabe bien

que tanto los procesos de reducción como el de oxidación la “cortocircuitan”, yendo directamente de las estructuras $c(2 \times 2)$ a $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ y viceversa. En el caso de la voltametría cíclica, donde por la velocidad del barrido todo el oxígeno que se produce se adsorbe sólo sobre la superficie (estructuras adlayer), se tiene para la saturación (antes del comienzo del desprendimiento de oxígeno gaseoso) la estructura $c(2 \times 2)$ que nunca llega a transformarse en $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ dado que el barrido es tan rápido que no le da tiempo al oxígeno a difundir. Teniendo en cuenta este hecho el valor máximo que se puede alcanzar es $\theta^{ox} = 0,5$, dado que en la saturación por cada 4 átomos de Pd se tiene 2 átomos de oxígeno, como se muestra en la Fig. (21) en el esquema de la derecha.

Suponiendo aproximadamente para todos los planos expuestos esta misma estructura de adsorción de oxígeno, este valor estaría de acuerdo con nuestras medidas que dan un valor de $\eta_A^{ox} = 0,51 \pm 0,03$ (ver Tabla III). Si se considera que el factor de aprovechamiento ϕ del catalizador de Pd es similar al del Pt, obtenido por Favilla [2] con hidrógeno, entonces el valor θ^{ox} para el Pd calculado en esta tesis sería de $0,54 \pm 0,05$, que estaría de acuerdo con una estructura $c(2 \times 2)$.

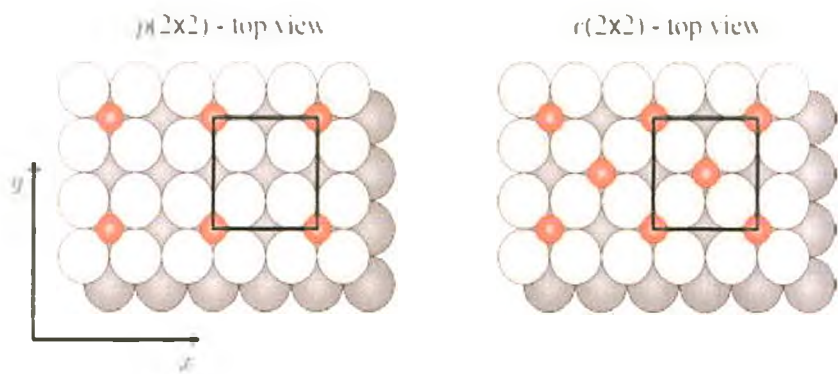


Figura 21. Ilustración esquemática de las celdas unitarias $p(2\times 2)$ y $c(2\times 2)$ de estructuras adlayer sobre la superficie Pd (100). Esferas rojas: átomos de oxígeno. Esferas gris claro: átomos de Pd de la primera capa, en gris oscuro: los de la segunda capa.

La estructura del óxido $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R27^\circ$ se muestra en la Fig. (22), donde se observa una restructuración de la primera capa de átomos de Pd. En la vista lateral se puede apreciar el aumento del espaciado de la capa superficial, consecuencia de la propia restructuración donde los átomos de oxígeno ya no están en el mismo plano como sucede con la estructura $c(2\times 2)$. En este caso el valor de θ^{ox} sería cercano a uno.

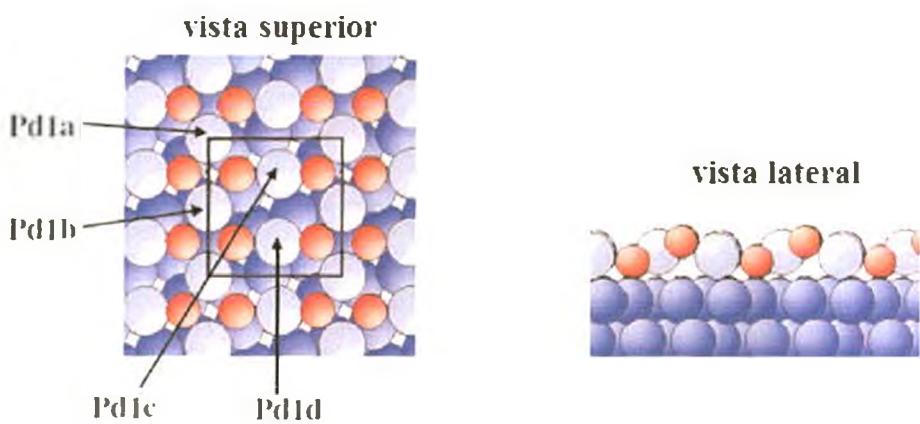


Figura 22. Ilustración esquemática de la estructura de la celda unitaria $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R27^\circ$ para el óxido de Pd(111). Círculos rojos: átomos de oxígeno. Círculos celestes: átomos de Pd de la

reconstrucción de la superficie del óxido. Círculos azules: átomos de Pd en el sustrato Pd(111).

El recubrimiento de monóxido de carbono (CO) sobre Pt cristalino tiene un valor experimental de $\theta^{\text{Pt}} = 0,68$ que se corresponde muy bien con el valor dado en la literatura para los monocristales Pt(111) [47]. En el caso del Pt(111) los estudios de scattering de rayos X demuestran que, en la saturación, el sistema tiende a la estructura ordenada de largo alcance $p(2 \times 2)-3\text{CO}$. Esta estructura ordenada se corresponde con un $\theta^{\text{Pt}} = 0,75$, donde se tiene un CO adsorbido “On top” y dos en posición “Hollow” sobre una red unitaria de cuatro átomos de Pt. Sin embargo, el valor calculado de los datos de Favilla [2] de los stripping de CO fue de $\eta_{\text{A}}^{\text{CO}} = 0,79$ que predice un valor calculado de $\theta^{\text{CO}} = 0,83$, teniendo en cuenta el valor de ϕ de 0,95.

En el caso del Pd(111) se presenta esta misma estructura [48] con lo que el valor de θ^{CO} máximo es también de 0,75. *El valor obtenido en esta tesis de $\eta_{\text{A}}^{\text{CO}} = 0,53 \pm 0,04$ que de nuevo considerando la fracción de área que se pierde por el contacto con el carbón, entonces el valor θ^{CO} sería de $0,56 \pm 0,05$, que estaría de acuerdo con una estructura $c(2 \times 2)$.*

Hay que tener en cuenta que los valores de las eficiencias calculadas pueden tener un error del 10%, sin embargo, estos resultados muestran una gran diferencia entre el Pt y el Pd para la adsorción de CO.

3.3.5 Evolución del diámetro medio con el pH de la solución de síntesis

Para la síntesis de nanopartículas de Pd en este trabajo de tesis por el método del poliol modificado se realizó inicialmente un estudio del tamaño medio de las nanopartículas en

función del pH para definir el valor al que se realizaría el trabajo final y que presentara las mejores características a nivel de área específica. El pH inicial de síntesis tiene una gran importancia a nivel del mecanismo molecular de la reacción de nucleación que se desconoce, pero empíricamente se observa un aumento de la densidad de nanopartículas para pH altos o sea una mayor probabilidad de nucleación, lo que conlleva a una disminución del tamaño del diámetro medio de las nanopartículas [49].

En la Figura 23 se muestra la evolución del diámetro medio calculado por DRX con el pH inicial de la síntesis para Pd de esta tesis. En general, el diámetro calculado por DRX tiene una menor precisión que el medido por TEM y si bien presenta una correlación lineal con el medido por TEM, como demostrara Favilla [2], su valor es un 20 % inferior al de TEM. La razón de estas diferencias está en la constante de Scherrer que se toma igual a 0,90, considerando a las partículas esféricas, cuando en realidad para tan pocos átomos las nanopartículas son poliédricas. Debido a esto, los análisis de DRX se han utilizado en esta tesis sólo en forma comparativa entre muestras. A pesar de estas diferencias se la considera muy valiosa por la facilidad de su puesta a punto, siendo un método relativamente rápido de evaluación, cosa que no sucede con el TEM.

Se determinó que a medida que aumenta el pH de la solución inicial disminuye el tamaño de la cristalita determinada por DRX. Los valores de los datos obtenidos se presentan en la Tabla IV y en la Fig. 23 se muestra un gráfico con estos valores.

pH (inicial)	wt.% Medido	d _{DRX} (nm)	ECSA _{Ox} (m ² g ⁻¹)	ECSA _{Co} (m ² g ⁻¹)
3,1	9,3	17,1	21,4	22,2
4	10,2	19,5	22,4	20,0
5	9,5	15,9	22,5	23,6
5,5	9,6	2,8	62,7	92,6
6	10,0	4,2	83,0	87,7
9,7	9,9	3,8	78,8	83,6
12	10,1	2,8	73,4	80,2

Tabla IV. Tamaños de cristalita y valores del ECSA_{Ox} y ECSA_{Co} de los catalizadores tipo Pd/C para diferentes pH (10 wt.% nominal) . Síntesis: Etilenglicol , 2mM H₂PdCl₄. Relación PVP/Pd 0,1, diferentes pHs.

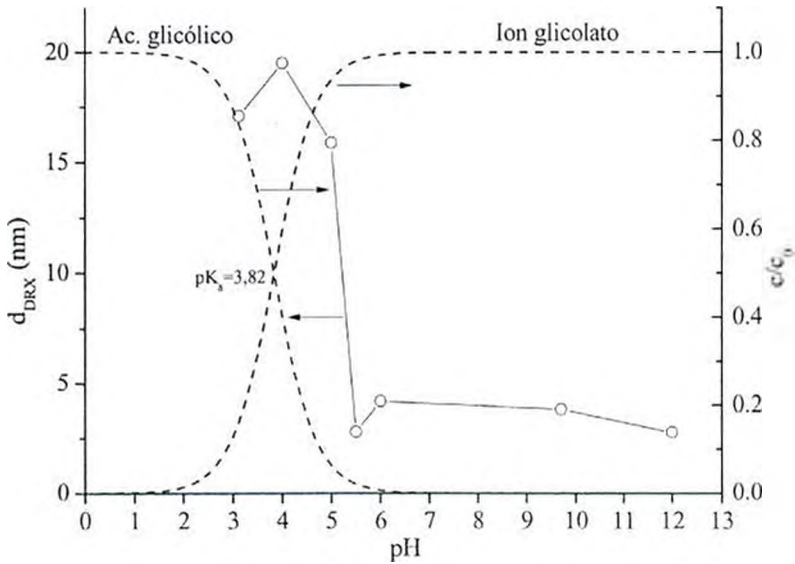


Figura 23. Variación del diámetro de cristalita en función del pH inicial de la solución. Síntesis: Etilenglicol , 2mM H₂PdCl₄. Relación PVP/Pd 0,1, diferentes pHs.

Esta misma tendencia sigmoidea, pero inversa, se obtuvo con los datos medidos por VC (Fig. 24), donde se tiene el mismo tipo de correlación entre el área medida con el pico de oxidación del paladio y el de stripping de CO y el pH (ver Tabla IV, Fig. 24). Además, este resultado muestra también la correlación que existe entre los diámetros medios de DRX y la VC, lo que indica que las medidas de VC fueron hechas correctamente, dentro del error experimental de la técnica.

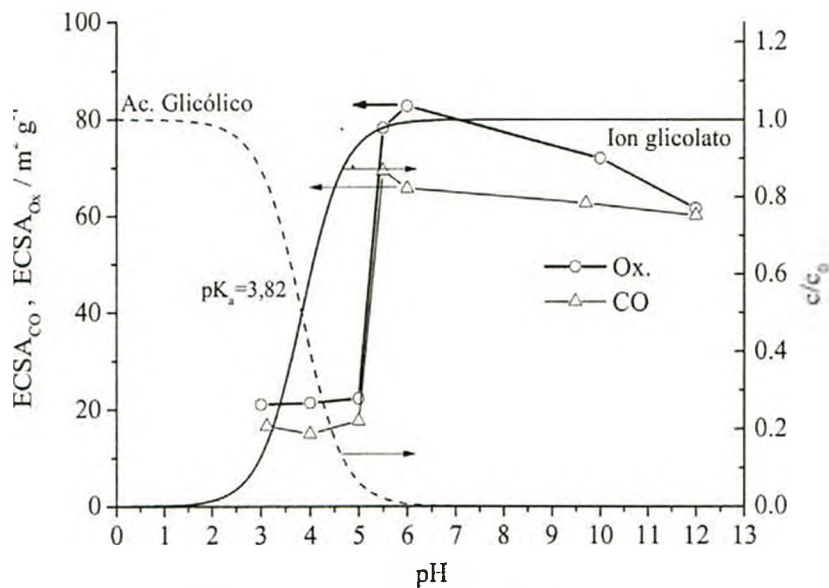


Figura 24. Variación del ECSA_{Ox} y ECSA_{CO} en función del pH inicial de la solución. Síntesis: Etilenglicol , 2mM H₂PdCl₄. Relación PVP/Pd 0,1, diferentes pHs.

Se observa que para pHs altos hasta 5,5 los diámetros medios de las nanopartículas se mantienen bajos y casi constante de 3 nm aproximadamente. Entre pHs 5,5 y 4,5 se observa un aumento brusco del diámetro medio para alcanzar posteriormente un nuevo valor de aproximadamente entre 16 a 18 nm (ver Fig. 23). Esta misma tendencia es observada con la variación del ECSA con el pH inicial de la solución, que entre pH 5 y 6 aumenta en un factor cuatro (Fig. 24).

Este aumento o disminución en el caso del ECSA_{Ox} y del ECSA_{CO} se puede correlacionar con la proporción de ion glicolato con respecto a la concentración total (ácido glicólico+ion

glicolato), y que según Bock et al. [49] se adsorbe sobre las nanopartículas estabilizándolas. En el gráfico se observa que cuando la proporción de ion glicolato comienza a disminuir tiende a aumentar el diámetro de las nanopartículas. La adsorción del glicolato sobre los núcleos podría ser la clave para explicar porque, una vez que los núcleos se forman, se frena su crecimiento a través de la formación de la pantalla electrostática. Esto explica también el porqué, por debajo de una cierta concentración inicial de precursor, aumenta en forma desmedida la dispersión de los diámetros y el volumen medio, como se muestra en la Fig. 18. En el caso del Pd dado que la densidad de núcleos disminuye, también disminuye la cantidad de glicolato que se produce y por lo tanto se pierde la protección electrostática y como consecuencia la separación neta entre la nucleación y el crecimiento. Además, a partir de estas consideraciones se podría explicar el hecho de que en Pt los núcleos suelen ser más pequeños que en Pd. La razón estaría en el diferente estado de oxidación de los dos precursores. En el caso de Pt al tener valencia IV (a diferencia del Pd que tiene valencia II) se producirían el doble de moléculas de glicolato, quedando el núcleo más protegido y por más tiempo. En el Pt también se observa una concentración por debajo de la cual se observa un aumento suave de la dispersión en los diámetros y del volumen medio. Otro hecho importante que coincide con estas consideraciones es la síntesis de nanopartículas de Ag, usando como precursor AgNO_3 cuyos resultados no se presentan en esta tesis. En este caso la valencia del metal es I, la producción de glicolato es baja y se observan nanopartículas mucho más grandes que las obtenidas para Pd y con una dispersión de los diámetros mucho mayor. Este mismo resultado es obtenido en la bibliografía [50-52], donde se obtienen diámetros medio del orden de 17 a 50 nm. En el trabajo de Zhao y colaboradores [52], para disminuir el diámetro medio, las síntesis se llevaron a cabo a pH 10 por el agregado de amoníaco. A este pH, la concentración de glicolato es alta y este resultado está de acuerdo con lo que se plantea en esta tesis acerca del poder protector de los núcleos por el anión glicolato. El argumento que dan los autores de

que el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ es más difícil de reducir que la Ag^+ y por esta razón se forman más núcleos, no es correcta dado que también con el agregado de NaOH se obtienen más núcleos, hecho que demuestra que lo importante es el pH de la solución por la presencia de glicolato y no el complejo con amoníaco.

En la Figura 25 se muestran los difractogramas obtenidos sobre los catalizadores de Pd sintetizados a pH 3 y 12. El efecto de la obtención de un tamaño de cristalita mayor para la síntesis de nanopartículas de Pd, realizado a pH 3, se comprueba en el ancho de los picos de todos los planos (ancho de pico a mitad de altura en la ecuación de Scherrer), valor del cual se calcula el tamaño de cristalita.

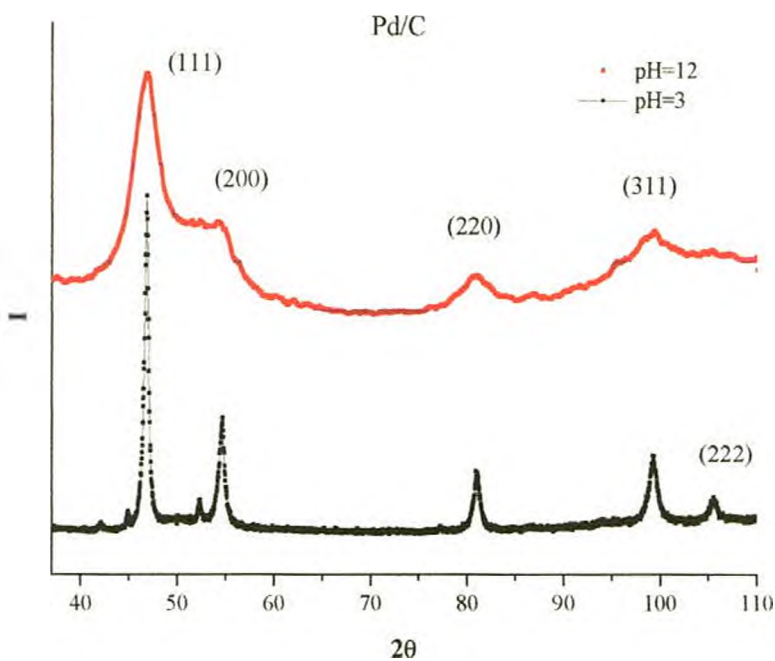


Figura 25. Difractogramas de la síntesis nanopartículas de Pd para dos pHs diferentes para soluciones de 2mM de H_2PdCl_4 .

En la Figura 26 se muestran comparativamente todos los resultados obtenidos para los distintos pHs, para una misma concentración de la solución inicial de precursor de Pd. Se observa la tendencia general que a medida que aumenta el pH de la solución inicial de precursor los picos se ensanchan, y por lo tanto disminuyen los tamaños de cristalitas.

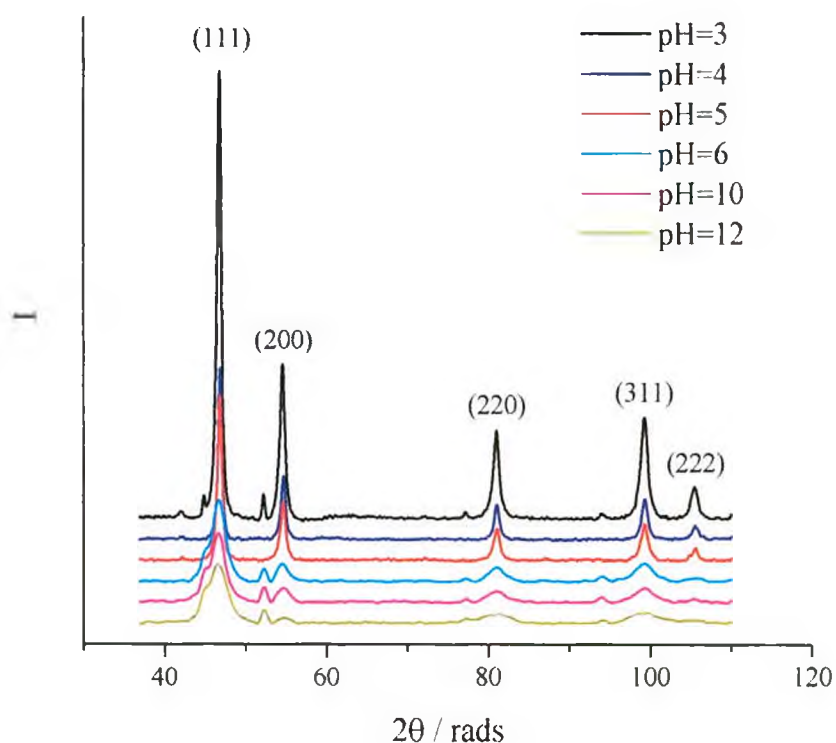


Figura 26. Difractogramas de la síntesis nanopartículas de Pd para todos los pHs estudiados para soluciones de 2mM de H_2PdCl_4 .

Por otra parte, en la Fig. 27 se presentan los difractogramas del catalizador de Pd/C para diferentes concentraciones iniciales de precursor de H_2PdCl_4 a pH 12. Se observan los picos correspondientes a los planos cristalinos del Pd. *A altas concentraciones de precursor, el pico (111) se hace más agudo (el ancho de pico a mitad de altura más angosto) lo que implica que los tamaños de cristalitas son más grandes comparado a concentraciones de precursor más bajas.*

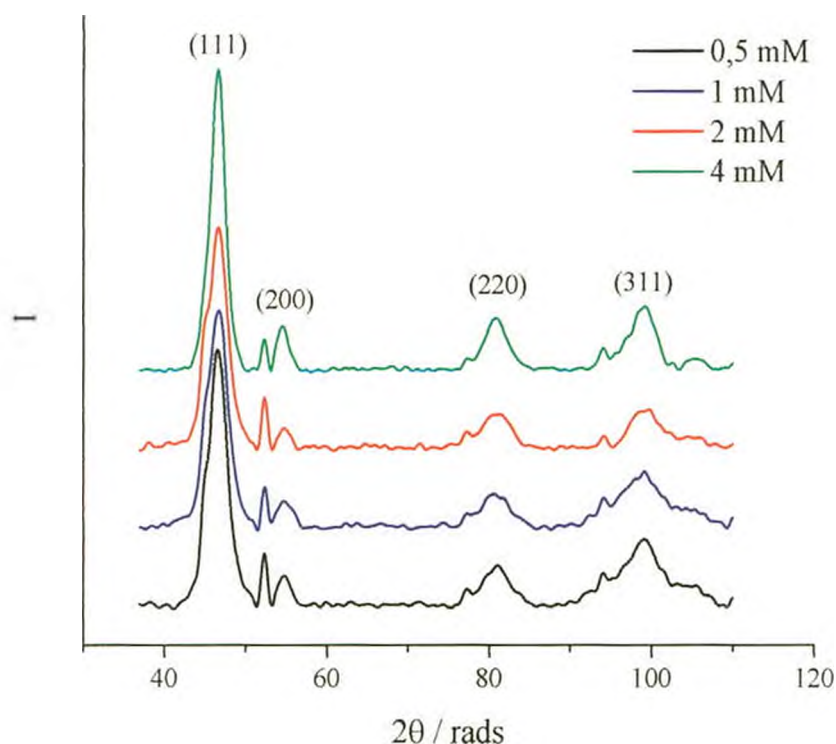


Figura 27. Difractogramas de la síntesis nanopartículas de Pd para las distintas concentraciones de precursor de H_2PdCl_4 a pH 12.

3.4 Síntesis de materiales bimetálicos

Una de las dudas que existe en la síntesis de materiales bimetálicos, a partir de dos precursores distintos, es si se logra formar una aleación de composición bien definida según los porcentajes atómicos de precursor usado, si se trata de nanopartículas de los metales puros o un estado intermedio entre estos dos casos. La complejidad del sistema con una nucleación diferente para el Pt y el Pd, como se ha demostrado experimentalmente en esta tesis, con coeficientes de difusión de los precursores y constantes de velocidad de crecimiento bastantes diferentes, ponen en duda que se pueda lograr obtener la aleación de la mezcla ideal. De los análisis de DRX o EDS de las muestras es muy difícil dar una respuesta a este problema debido a la gran concentración de nanopartículas por unidad de volumen ($\sim 10^{17}$ Part. por cm^3 de soporte carbonoso) y al tamaño de las mismas. *Los estudios de materiales bimetálicos en*

esta tesis fueron realizados de manera exploratoria para tratar de estudiar cómo se afecta a la síntesis de nanopartículas con la mezcla de dos precursores diferentes. Se realizó un estudio sobre síntesis de aleaciones de Pt/Pd en concentraciones de Pt/Pd 40% y Pt/Pd 60% para ser comparadas a las obtenidas para Pd y Pt puros y una síntesis de Pt/Sn 40% para ver el efecto de este último metal en las propiedades generales y particularmente su efecto relacionado con la disminución del envenenamiento de CO.

En la Figura 28 se muestran voltagramas del stripping de CO realizadas para Pt y Pd puro, las aleaciones Pt-Pd y la aleación Pt-Sn, todas realizadas a una concentración total de 2 mM (metal A + metal B) donde los porcentajes se refieren a relaciones atómicas.

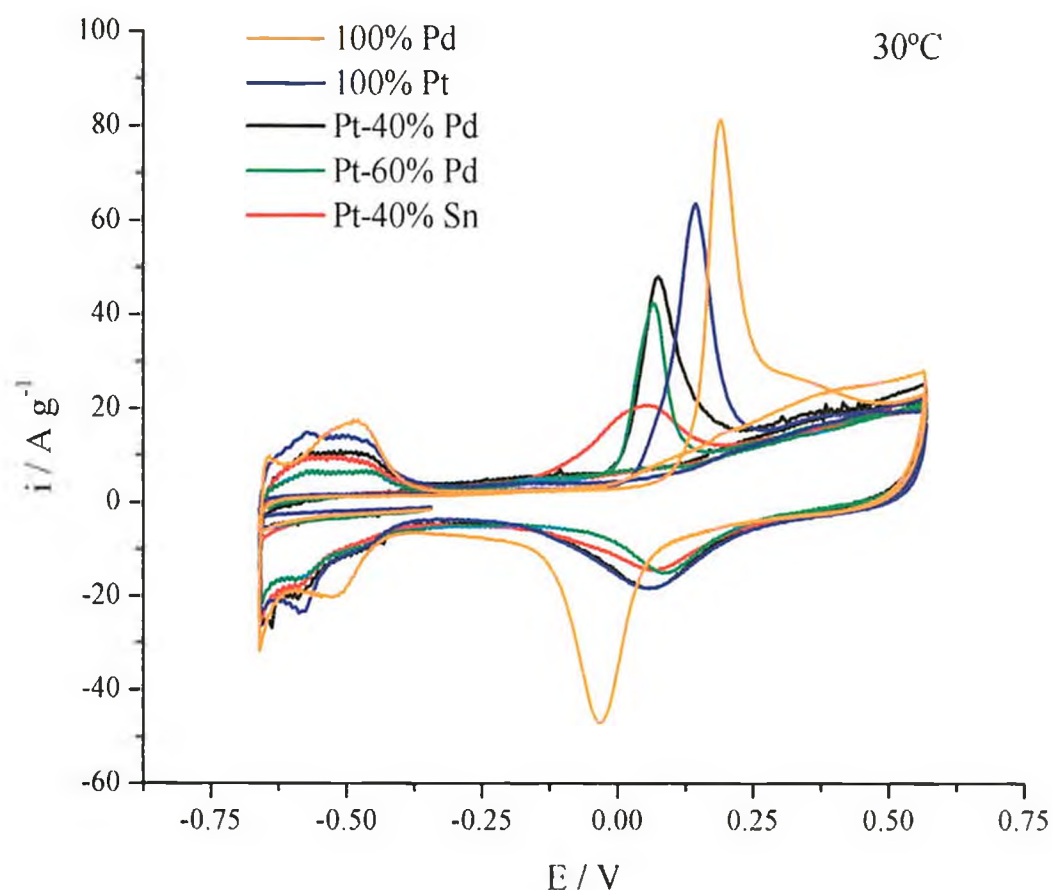


Figura 28. Comparación de los voltagramas del stripping de CO para Pt, Pd puros, aleaciones de Pt-Pd y Pt-Sn.

En la Figura 29 se presentan los potenciales, del máximo del pico de stripping de CO, en función del contenido porcentual de Pt en la aleación que fueron extraídos de la Fig. 28. Este potencial es una medida de la energía de adsorción de CO. *Cuanto más catódico o menor es su valor más fácil es eliminar el CO adsorbido. Desde este punto de vista el mejor catalizador de los sintetizados fue el Pt-40% Sn.* Las aleaciones de Pt-Pd presentan valores bastante inferiores a la de los metales puros y cercanos al del Pt-40% Sn. Este desplazamiento catódico importante del potencial para las aleaciones con respecto al potencial de los metales puros es un punto a favor de la formación de las aleaciones. El valor del Pt-40% Sn muestra que el Sn disminuye en forma importante la energía de adsorción del CO y por lo tanto es un muy buen candidato para fabricar electrodos resistentes al CO.

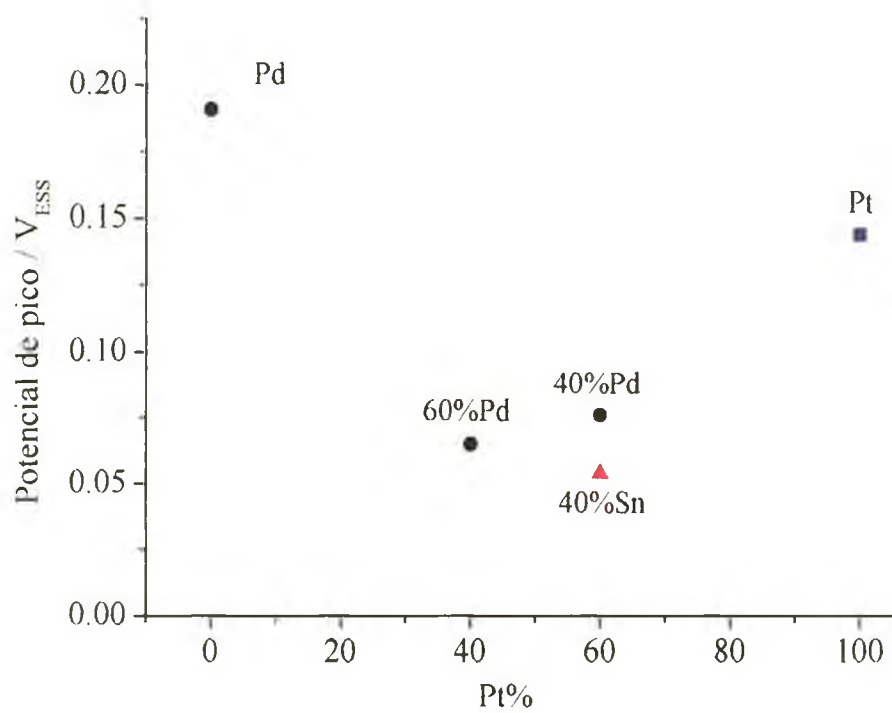


Figura 29. Comparación de los potenciales de pico de stripping CO para Pt, Pd puros, aleaciones de Pt-Pd y Pt-Sn.

En la Figura 30 se graficó el $ECSA_{CO}$ en función del contenido porcentual de Pt en la aleación. Se observa una disminución importante del $ECSA_{CO}$ para las aleaciones Pt-Pd,

siendo el valor obtenido inferior a la de los metales puros. *Esto muestra que estarían formadas las aleaciones porque si se tratara de una mezcla de nanopartículas de los metales puros los valores tendrían que ser intermedios entre los puros.* Además, se observa una buena correlación entre el ECSA_{CO} y los potenciales de pico para todas las aleaciones como se muestra en la Fig. 31. Cuanto más anódico es el potencial de pico mayor es la cantidad de CO adsorbida, lo que está de acuerdo con que al aumentar la energía de adsorción aumente la cantidad de CO adsorbida y detectada. Sin embargo, esta correlación es solo cualitativa y podría ser falsa dado que el ECSA_{CO} depende también del diámetro medio de las nanopartículas (ver ec. 41) a través del área específica, que es diferente para cada catalizador y donde no existe una clara correlación.

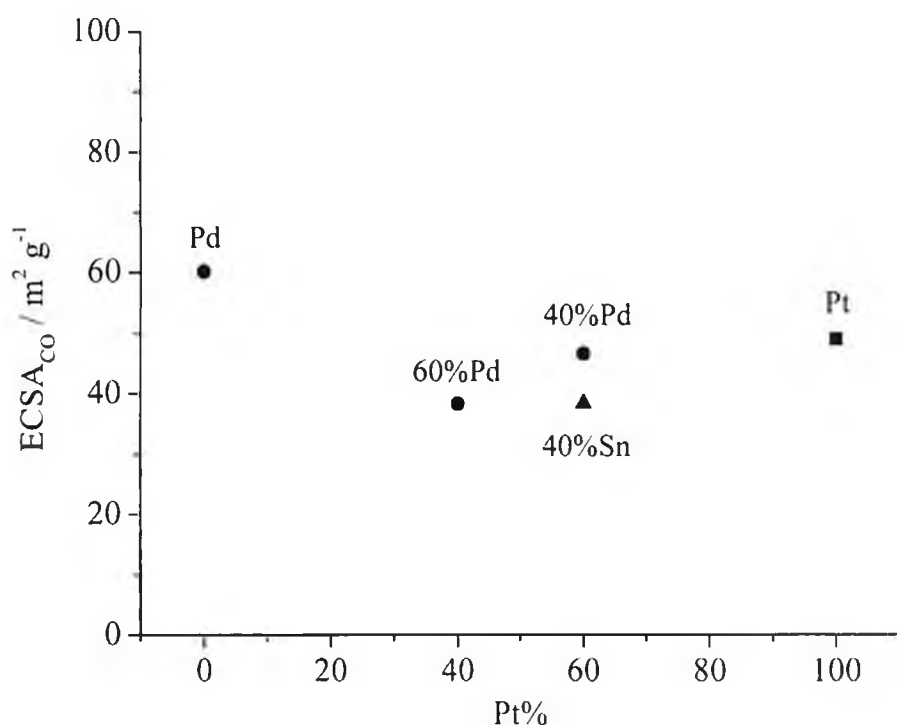


Figura 30. Comparación del ECSA_{CO} para Pt, Pd puros, aleaciones de P t-Pd y Pt-Sn.

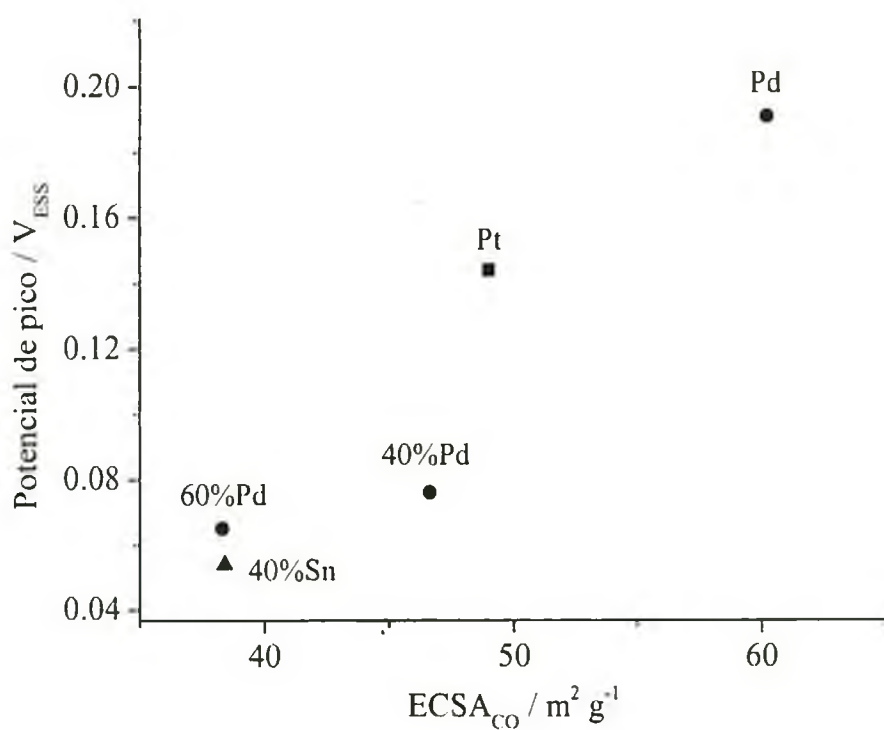


Figura 31. $ECSA_{CO}$ vs potencial de pico para la oxidación del CO para Pt y Pd puros, aleaciones de Pt-Pd y Pt-Sn.

Los análisis de DRX de los catalizadores de Pt-Pd y los metales puros se presentan en la Fig. 32. Se observa que los picos del plano (111) de los bimetálicos se encuentran en un punto intermedio entre los valores para los metales puros lo que da un indicio de que se ha formado la aleación.

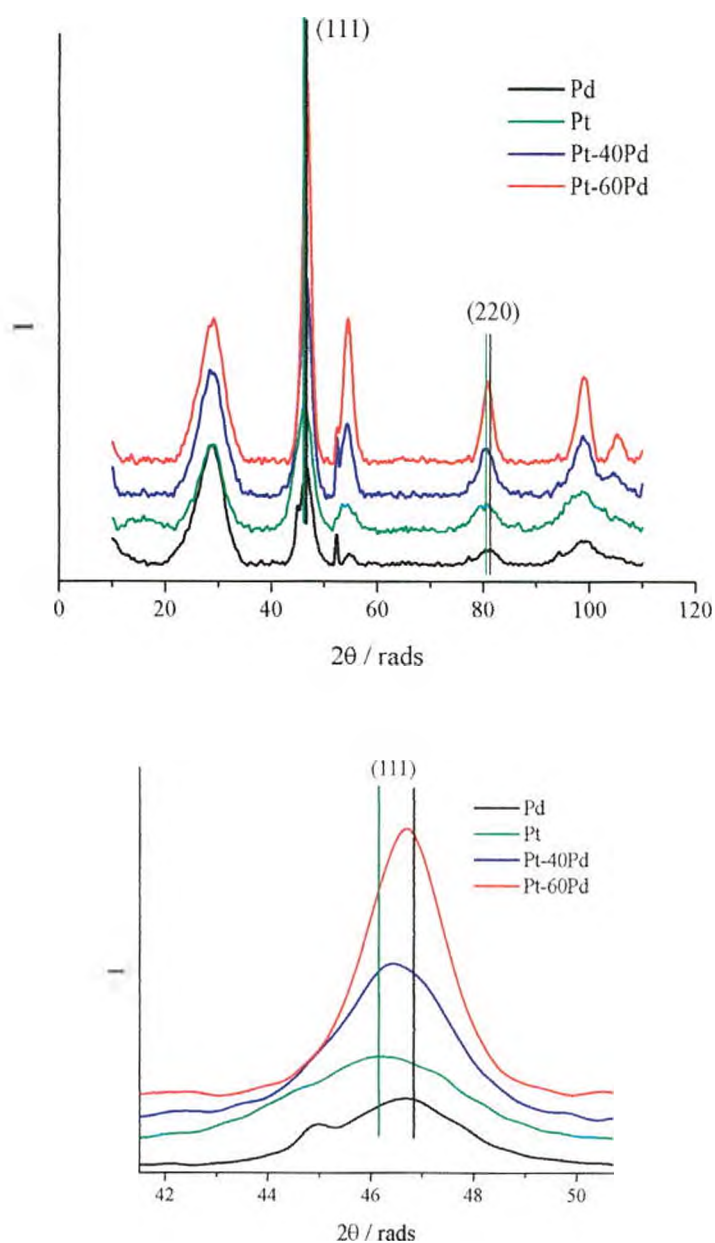


Figura 32. Difractogramas para Pd y Pt puros y bimetálicos.

3.5 Pruebas con electrodos difusores de gases

En la parte experimental se presentó cómo se lleva a cabo la preparación de los electrodos difusores de gases (GDE), que son los electrodos finales que se utilizan en las celdas de combustible. A su vez se presentó la celda doble con camisa termostática para electrodos difusores de gases.

Para nosotros este desarrollo es la condición necesaria para una caracterización seria de los GDE, como se va a demostrar en lo que sigue con los resultados de algunas medidas. En la literatura la evaluación se realiza por el análisis eléctrico de una celda de combustible de prueba. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que la respuesta es la suma del resultado global, i.e., cátodo/electrolito/ánodo, no permitiendo esto separar los procesos individuales. La celda doble con camisa termostática para electrodos difusores de gases que se desarrolló es simple en su funcionamiento electroquímico y ya es bien conocida en la literatura con el nombre de celda de Devanathan-Starchuski [53], si bien en una de las cámaras se utiliza con gas.

Los GDE son electrodos únicos en su tipo, no existiendo otros electrodos en la electroquímica que presenten las prestaciones de éstos. Hay que considerar que estos electrodos, que tienen un carácter tridimensional en su estructura activa presentan factores de rugosidad de entre 60 y 120, esto hace que con pequeñas variaciones de tensión se obtengan variaciones de corrientes extremadamente altas. Con estas corrientes, las caídas óhmicas sobre los electrolitos cobran una importancia enorme, siendo, la disminución de estas caídas óhmicas el mayor desafío tecnológico para el desarrollo de las celdas de combustible. Dentro de esta problemática, el diseño ingenieril de la celda doble con camisa termostática para GDE requiere de la solución de una gran cantidad de problemas técnicos que hemos resuelto, lo que nos permite tener las primeras medidas de altas corrientes para electrodos separados. La primera pregunta que uno se puede hacer es: ¿Cuáles son las ventajas de la utilización de esta celda?, la primera ventaja ya la hemos discutido y es una clara separación cuantitativa de los procesos disipativos dentro de la celda, con lo que se puede conocer exactamente las causas de las disipaciones de cada electrodo (cátodo y ánodo). La segunda y más importante es que permite conocer exactamente la prestación de un electrodo dado, y por lo tanto conocer cuál será el rendimiento máximo posible de una celda sin necesidad de montarla físicamente.

En la Figura 33 se muestran los resultados experimentales generales obtenidos sobre un mismo electrodo de Pd/C al 10% para las corrientes de oxidación de H_2 y de reducción de O_2 en función del potencial aplicado, donde el potencial está referido a un electrodo de referencia RHE. La tensión equivalente a circuito abierto fue de 0,738 V, con O_2 puro y de 0,595 V en aire, valor que es inferior al potencial teórico de la reacción reversible H_2/O_2 a 1 atm de presión que de 1,239 V. Este potencial depende mucho de la fabricación del electrodo, en algunos casos hemos recuperado 0,950 V. Sin embargo, este valor no es importante, porque electrodos con altos valores de potencial, cuando se les hace pasar corriente, presentan una mayor impedancia. Por otro lado, estos valores son los obtenidos en las celdas de combustible experimentales a circuito abierto con presiones de hidrógeno y oxígeno de 1 atm. (siempre inferiores al valor teórico de 1,23V). Analizando la Fig. 33, y dado que los potenciales están referido al electrodo RHE, se puede ver que esta pérdida de tensión a circuito abierto es sobre el electrodo de O_2 , y una de las razones es que del lado de la solución el electrolito está libre de O_2 por el burbujeo de N_2 , lo mismo que sucede en una celda real donde el O_2 no llega en la proporción necesaria al electrolito. Además, a diferencia del electrodo de H_2 , la reacción del O_2 es mucho más compleja y el equilibrio para la adsorción de oxígeno atómico no es tan fácil de alcanzar.

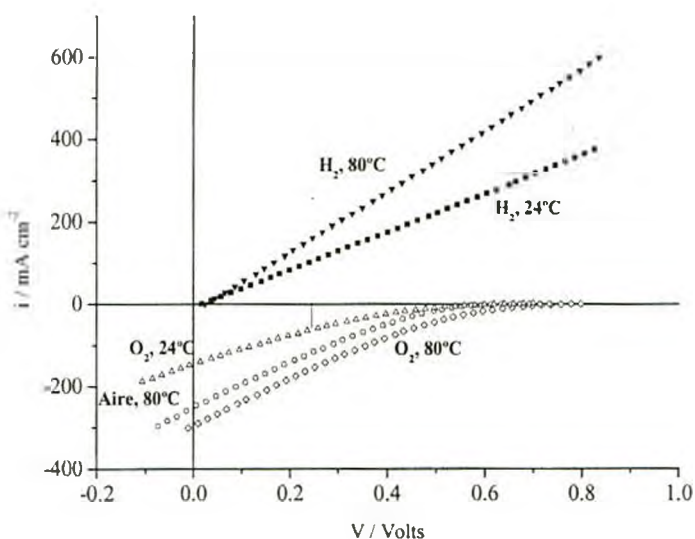


Figura 33. Curvas densidad de corriente-tensión sobre un GDE de Pd/C al 10% con H₂, O₂ y aire a 24 y 80 °C. Electrodo de referencia RHE, solución de trabajo HClO₄ 0,05 M.

En la Figura 33 se muestran las curvas potenciodinámicas para el hidrógeno a 1 atm para 24 y 80°C. Debido a que la resistencia de transferencia de carga para el hidrógeno sobre los electrodos es despreciable, de las curvas i - V se puede calcular (i.e., de la pendiente de las rectas obtenidas) la resistencia del electrolito que son iguales a $2,163 \Omega \text{ cm}^{-2}$ y $1,358 \Omega \text{ cm}^{-2}$ a 24 y 80°C, respectivamente.

Como ejemplo en la Fig. 33 se ha marcado con una línea que corta la curva de corriente del O₂ a 24°C y cuyo valor en módulo representa el valor de corriente que se obtiene a ese potencial sobre el electrodo de O₂ (i.e., 63 mA cm^{-2}). La tensión que se mide de 0,246V es la tensión aproximada que daría una celda ficticia con una atmósfera de H₂ y O₂ a 24°C con estos electrodos y un electrolito de las propiedades de un electrolito de la misma composición y espesor de la distancia al luggin que se calculó como $2,163 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Con esta tensión y corriente la celda estaría produciendo $15,5 \text{ mW cm}^{-2}$ a 24°C. Si se eliminase la resistencia del electrolito la potencia sería de $24,1 \text{ mW cm}^{-2}$. La pérdida de tensión inicial de 0,8 a 0,4 V_{ENH} (Fig. 33) sobre el electrodo de oxígeno es un problema importante a investigar y resolver.

En la Figura 34 se muestran los diagramas de impedancia a estas dos temperaturas, que fueron medidas al potencial de circuito abierto. En los mismos se aprecia que la resistencia de transferencia de carga es despreciable comparada con la resistencia del electrolito y que esta última coincide con el valor evaluado de las curvas potenciodinámicas (Fig. 33). Los valores obtenidos para la parte imaginaria son el ruido propio de las medidas.

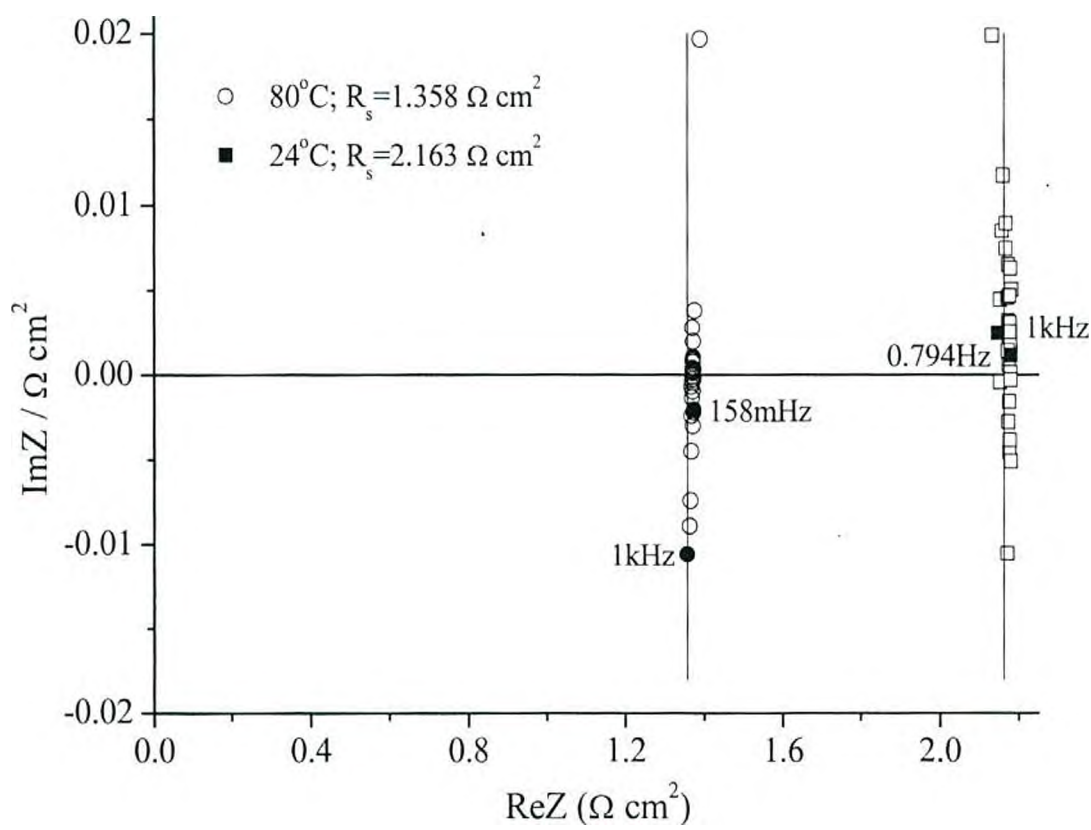


Figura 34. Diagramas de Nyquist para el GDE con H₂, a 24 y 80 °C.

En la Figura 35 se muestran las curvas potenciodinámicas para el oxígeno a 1 atm para 24 y 80 °C, las cuales están marcadas con símbolos rellenos. Teniendo en cuenta la resistencia del electrolito, calculada anteriormente de las curvas y los diagramas de impedancia para H₂, se corrigió el potencial por caída óhmica obteniéndose el potencial aplicado sólo sobre el electrodo los cuales son indicados en la figura en símbolos vacíos.

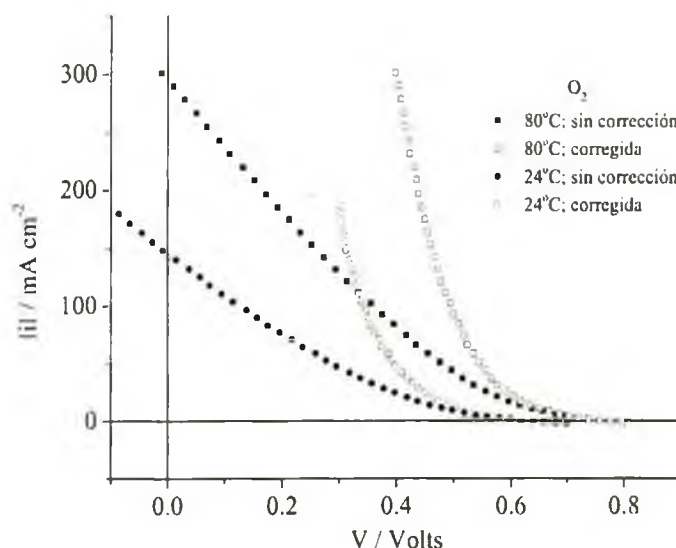


Figura 35. Curvas corriente tensión sobre un GDE de Pd/C al 10% con O_2 a 24 y 80 °C. Electrodo de referencia RHE, solución de trabajo $HClO_4$ 0,05 M. Puntos corregidos por caída óhmica símbolos vacíos.

En estas curvas se aprecia bien que la reacción del O_2 es la que presenta una considerable pérdida de energía en las reacciones de transferencia de carga, lo que produce un gran aumento de la resistencia interna de la pila. En el caso de las medidas a 80°C con 300mA cm^{-2} casi se pierden 0,4V. A 80°C sin electrolito y a este potencial la potencia sería de 120 mW cm^{-2} que es dos tercios de la necesaria para que la celda sea rentable (i.e., 180 mW cm^{-2}). Estos resultados muestran que la construcción y diseño de los electrodos es fundamental, pero el problema más crítico es la disminución de la resistencia del electrolito.

En el capítulo de Introducción de esta tesis se expuso un modelo para la reacción de reducción del oxígeno, donde se llega para altos sobrepotenciales a que la corriente es igual a:

$$i(t) = -2Fv_3 = -2F \frac{k_3 K_L}{K_2} \exp(-\alpha_3 E) p_{O_2}^{1/2} \quad (46)$$

Teniendo en cuenta esta ecuación y que la presión parcial de O_2 es aproximadamente 0,22 atm en el aire, se realizó una normalización de la corriente obtenida por la presión de oxígeno, dividiéndola por el factor $(0,22)^{1/2}$ cuyo resultado se muestra en la Fig. 36.

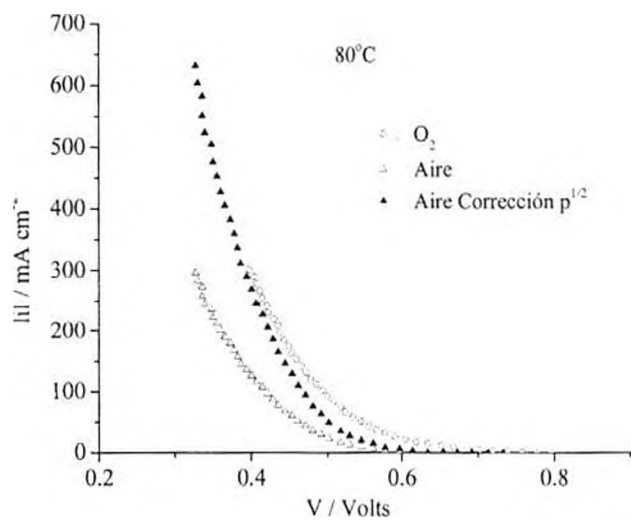


Figura 36. Curvas potenciodinámicas para O_2 en aire y O_2 puro a $80^\circ C$ y la corrección de la corriente en aire por el factor de presión.

Este resultado muestra que la densidad de corriente en las celdas de combustible, debido a la reducción del oxígeno, es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de oxígeno, o sea que en estado estacionario la adsorción de oxígeno atómico sobre las nanopartículas está en equilibrio con la presión de oxígeno. Además, de las suposiciones que se hicieron para llegar a este resultado se desprende que la fracción de recubrimiento de oxígeno atómico es baja, lo que es un gran inconveniente para las celdas porque esto muestra claramente que la corriente está limitada por la presión. En el caso de la reacción de oxidación del hidrógeno, la fracción de recubrimiento es tan alta que el efecto de la presión de hidrógeno no logra verse a estos valores de corriente.

En la Figura 37 se muestra el logaritmo de la densidad de corriente con el potencial aplicado. Para los valores altos de corrientes coinciden con lo que predice la ec. (46) y de los cuales se calcula un coeficiente de transferencia de carga para la reacción v_3 de $\alpha_3 = 0,36$.

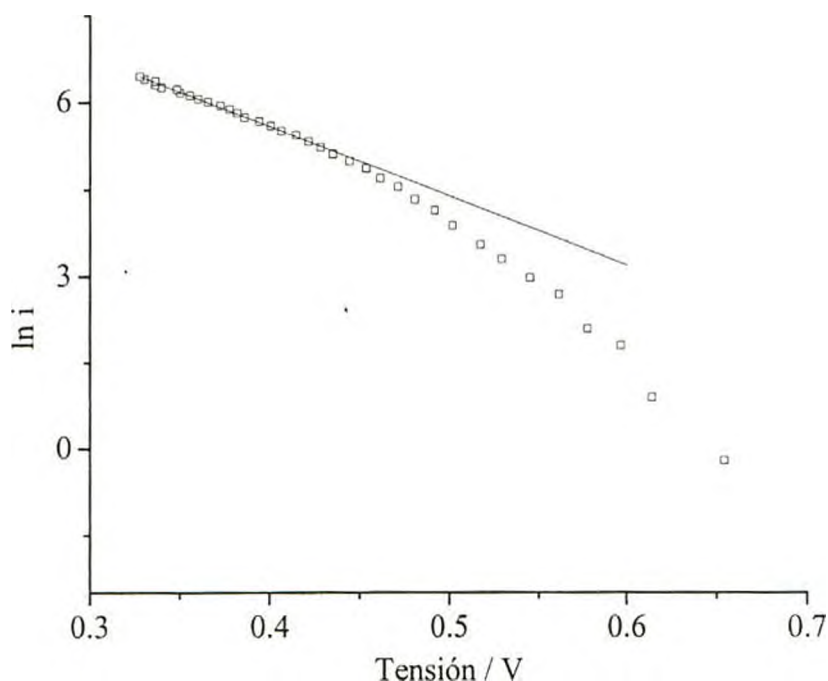


Figura 37. Curva del logaritmo de la densidad de corriente con el potencial medido.

En la Figura 38 se muestran algunos de los diagramas de impedancia experimentales con oxígeno que se han realizado. No es la intención discutir profundamente éstos porque estaría fuera del alcance de esta tesis. Solo se quiere hacer ciertas observaciones generales sin caer en el desarrollo exacto de los modelos. La primera observación es que, a diferencia del hidrógeno, en este caso los diagramas presentan una gran impedancia a circuito abierto, como es de esperar y no presentan elementos de Warburg a bajas frecuencias, típicos de los procesos controlados por difusión. En la Figura 39 se muestra solo el diagrama obtenido a alta corriente (i.e., $49,5 \text{ mA cm}^{-2}$). En la zona de alta frecuencia se marcó con una raya vertical el valor de la resistencia de la solución R_s , calculada anteriormente con las curvas

potenciodinámicas para el hidrógeno y que coincide con el valor predicho por el diagrama de impedancia (Fig. 34). Luego se observa una resistencia en paralelo con un CPE con un valor de $\alpha_{CPE} < 0,7$, este elemento da cuenta de la transferencia de carga en un material de alta área específica con características fractales como son estos electrodos.

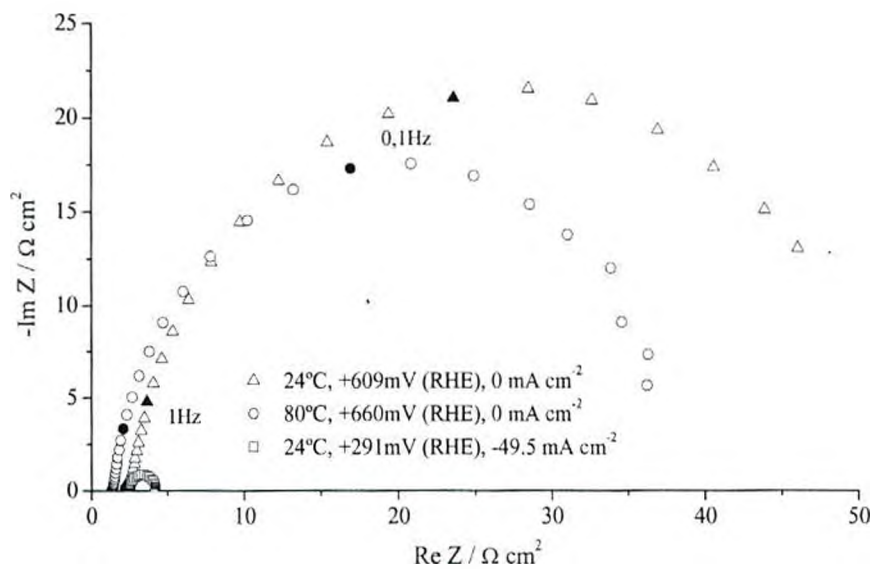


Figura 38. Comparación de los diagramas de Nyquist para el O₂. A circuito abierto a 24 y 80°C y a una corriente de -49,5 mA cm⁻² a 24°C, 10 frecuencias por década.

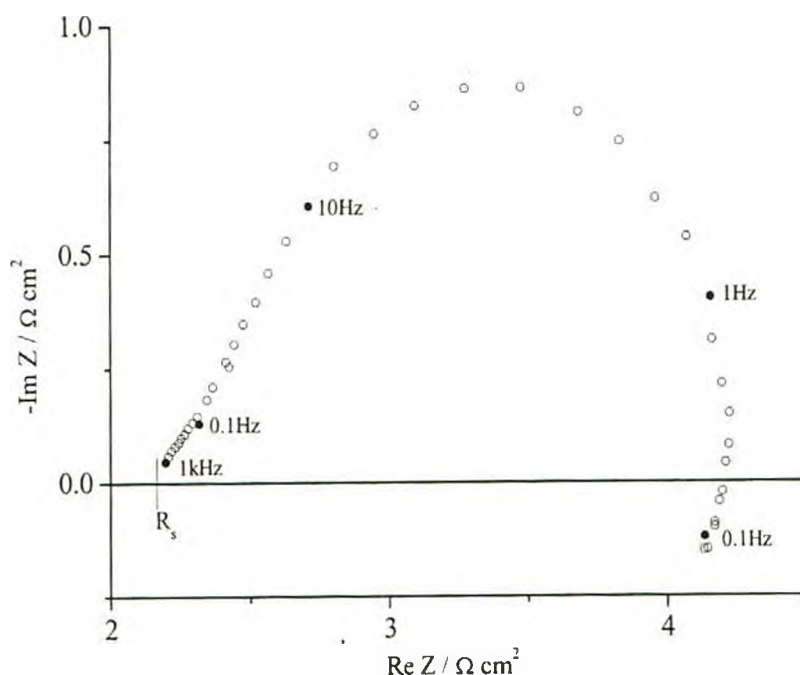


Figura 39. Diagrama de Nyquist para el O₂ a una corriente de $-49,5 \text{ mA cm}^{-2}$ a 24°C , 10 frecuencias por década.

3.6 Referencias

1. Favilla, P.C., Acosta, J.J., Sercovich, D.J., Schvezov, C.E., Collet-Lacoste, J.R., "Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells". Chem. Eng. Sci. 101(2013) 27-34.
2. Tesis doctoral. Favilla, P.C., Inst. Sabato en curso 2014.
3. Nores-Pondal, F.J., Vilella, I.M.J., Troiani, H., Granada, M., de Miguel, S.R., Scelza, O. A., Corti, H.R., "Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods". Int. J. Hydrogen Energ. 34(19)(2009) 8193-8203.
4. Maillard F., Martin M., Gloaguen F., Léger J-M. "Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition". Electrochim. Acta 47(2002) 3431–3440.

5. Geniès, L., Faure, R., Durand, R., "Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media". *Electrochim. Acta* 44(8-9)(1998), 1317–1327.
6. Gloaguen, F., Andolfatto, F., Durand, R., Ozil, J., "Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling". *J. Appl. Electrochem.* 24(1994) 863-869.
7. Shao, M., Peles, A., Shoemaker, K., "Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity". *Nano Lett.* 11(2011) 3714–3719.
8. Kinoshita, K., "Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes". *J. Electrochem. Soc.* 137(3)(1990) 845–848.
9. Takasu, Y., Ohashi, N., Zhang, X. G., Murakami, Y., Minagawa, H., Sato, S., Yahikozawa, K., "Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen". *Electrochim. Acta*, 41(16)(1996) 2595–2600.
10. Markovic, N.M., Gasteiger, H. A., Ross, P.N.J., "Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts". *J. Electrochem. Soc.* 144(5)(1997) 1591-1597.
11. Maryrhofer, K.J.J., Blizanac, B.B., Arenz, M., Stamenkovic, V.R., Ross, P.N., Markovic N.M., "The impact of geometric y surface electronics properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis". *J. Phys. Chem. B*, 109(2005) 14433-14440.
12. Mukerjee, S., McBreen, J., "Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: An in situ XAS investigation". *J. Electroanal. Chem.*, 448(2)(1998) 163-171.
13. Greeley, J., Rossmeisl, J., Hellman, A., Norskov, J.K., "Theoretical trends in particle size effects for the oxygen reduction reaction". *Z. Phys. Chem.*, 221(9-10)(2007) 1209-1220.
14. Bagotsky, V.S., "Fuel cells: Problems y Solutions". John Wiley & Sons, Inc. (2009).

15. Leontyev, I.N., Belenov, S.V., Guterman, V.E., Shaganov, A.P. y Dkhil, B., "Catalytic activity of carbon-supported Pt nanoelectrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial". *J. Phys. Chem. C* 115(2011) 5429–5434.
16. Nesselberger, M., Ashton, S., Meier, J.C., Katsounaros, I., Mayrhofer, K.J.J. y Arenz, M., "The particle size effect on the oxygen reduction reaction activity of Pt catalysts: influence of electrolyte y relation to single crystal models". *J. Am. Chem. Soc.* 133(43)(2011) 17428-17433.
17. Zhi Qun Tian, Fang Yan Xie, Pei Kang Shen., "Preparation of high loading supported on carbon by on-site reduction". *J. of Mat. Sci.* 39(2004) 1507-1509.
18. Özkar, S., Finke, R.G., "Nanocluster formation y stabilization fundamental studies. 2. Proton sponge as an effective H^+ scavenger y expansion of the anion stabilization ability series". *Langmuir* 18(2002) 7653-7672.
19. Watzky, M.A., Finke, R.G., "Transition metal nanocluster formation kinetic y mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation y fast autocatalytic surface growth". *J. Am. Chem. Soc.* 119(43)(1997) 10382-10400.
20. Watzky, M.A., Finney, E.E., Finke, R.G., "Transition-metal nanocluster size vs formation time y the catalytically effective nucleus number: a mechanism-based treatment". *J. Am. Chem. Soc.* 130(36)(2008) 11959-11969.
21. Hornstein, B.J., Finke, R.G., "Transition-metal nanocluster kinetic y mechanistic studies emphasizing nanocluster agglomeration: Demonstration of a kinetic method that allows monitoring of all three phases of nanocluster formation and aging". *Chem. Mater.* 16(2004) 139-150.
22. Widegren, J.A., Aiken, J.D. III, Özkar S., Finke R.G., "Additional investigations of a new kinetic method to follow transition-metal nanocluster formation, including the discovery of

heterolytic hydrogen activation in nanocluster nucleation reactions". Chem. Mater. 13(2)(2001) 312-324.

23. Aiken, J.D., III, Lin, Y., Finke, R.G., "A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion $(n-C_4H_9)_4N^+$ stabilized Ir(0)(~300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. J. Mol. Catal. 114(1-3)(1996) 29-51.

24. Özkar, S., Finke, R.G., "Nanocluster formation and stabilization fundamental studies: ranking commonly employed anionic stabilizers via the development, then application, of five comparative criteria". J. Am. Chem. Soc. 124(20)(2002) 5796-5810.

25. Besson, C., Finney, E.E. y Finke, R.G., "A mechanism for transition-metal nanoparticle self-assembly". J. Am. Chem. Soc. 127(22)(2005) 8179-8184.

26. Finke, R.G., In "Metal nanoparticles: Synthesis, characterization y applications", Feldheim D.L., Foss C.A., Jr., Eds., Marcel Dekker: New York, Chapter 2, pp 17-54 (2002).

27. Keizer J., "Statistical thermodynamics of nonequilibrium processes". Springer-Verlag New York Inc. (1987).

28. Keizer, J., "Nonequilibrium statistical thermodynamics and the effect of diffusion on chemical reaction rates". J. Phys. Chem. 86(1982) 5052-5067.

29. Keizer, J., "Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reactions". Chem. Rev. 87(1)(1987) 167-180.

30. Molski A., "Fluctuation theory of the coupling between diffusion and reaction in 1D: coalescence with point reactivities". Chemical Physics Letters 252(1996) 42-50.

31. Landau L.D., Lifshitz E.M., Física estadística Vol. 5. Curso de física teórica. Pág. 426. Academia de Ciencias URSS. Ed. Reverté S.A. (1964)

32. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., "The formation of colloidal gold". J. Phys. Chem. 57(7)(1953) 670-673.

33. Teranishi, T., Miyake M., "Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures". *Chem. Mater.* 10(1998) 594-600.
34. Antolini E.. "Palladium in fuel cell catalysis". *Energy Environ. Sci.*, 2(2009) 915-931.
35. H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, Q. Xin, "Effect of reaction atmosphere on the electrocatalytic activities of Pt/C and PtRu/C obtained in a polyol process". *J. Phys. Chem. C*, 111(2007) 15192-15200.
36. H. Li, Q. Xin, W. Li, Z. Zhou, L. Jiang, S. Yang, G. Sun, "An improved palladium-based DMFCs cathode catalyst". *Chem. Commun (Camb)*. 23(2004) 2776-2777.
37. AC Garcia, VA Paganin, EA Ticianelli, "CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC". *Electrochim. Acta*, 53(2008) 4309-4315.
38. SA Grigoriev, EK Lyutikova, S Martemianov, VN Fateev, "On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells". *Int. J Hydrogen Energ.*, 32(2007) 4438-4442.
39. Z. Liu, L. Hong, M. P. Tham, T. H. Lim, H. Jiang, "Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells". *J. Power Sources*, 161(2006) 831-835.
40. W. Wang, Q. Huang, J. Liu, Z. Zou, Z. Li, H. Yang. "One-step synthesis of carbon-supported Pd-Pt alloy electrocatalysts for methanol tolerant oxygen reduction". *Electrochem. Commun.*, 10(2008) 1396-1399.
41. J. B. Joo, Y. J. Kim, W. Kim, N. D. Kim, P. Kim, Y. Kim, J. Yi, "Methanol-tolerant PdPt/C alloy catalyst for oxygen electro-reduction reaction". *Korean J. Chem. Eng.*, 25(2008) 770-774.
42. Jinhua Yang, Jim Yang Lee, Qingbo Zhang, Weijiang Zhou, and Zhaolin Liu. "Carbon-supported pseudo-core-shell Pd-Pt nanoparticles for ORR with and without methanol". *J. Electrochem. Soc.*, 155(7)(2008) B776-B781.

43. F. Nart, W. Vielstich, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lammy (Eds.), "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications", vol. 2. Chapter 21, Electrocatalysis, JohnWiley&Sons, (2003).
44. T Biegler, DA Rand, R Woods. "Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption". J. Electroanal. Chem., 29(2)(1971) 269-277.
45. Z. Jusys, T.J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, R.J. Behm, "Activity of PtRuMeO_x (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization". J. Power Sources, 105(2002) 297-304.
46. M. Todorova, E. Lundgren b, V. Blum, A. Mikkelsen, S. Gray, J. Gustafson, M. Borg, J. Rogal, K. Reuter, J.N. Andersen, M. Scheffler. "The Pd(100)-(5×5)R27°-O surface oxide revisited". Surf. Sci., 541(2003) 101-112.
47. M. Markovic, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross. "Surface electrochemistry of CO and H₂/CO mixtures at Pt(100) interface: Electrode kinetics and interfacial structures". J. Phys. Chem. B, 103(44)(1999) 9616-9623.
48. G. Rupprechter, V.V. Kaichev, H. Unterhalt, M. Morkel, V.I. Bukhtiyarov. "CO dissociation and CO hydrogenation on smooth and ion-bombarded Pd(111): SFG and XPS spectroscopy at mbar". Appl. Surf. Sci. 235(1-2)(2004) 26–31.
49. C. Bock, Ch. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall. "Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: Reaction and size control mechanism". J. Am. Chem. Soc., 126(25)(2004) 8028-8037.
50. Dongjo Kim, Sunho Jeong, Jooho Moon. "Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection". Nanotech. 17(2006) 4019–4024.

51. Jianfeng Yan, Guisheng Zou, Xiaoyu Wang, Hailin Bai, Fengwen Mu, Aiping Wu, International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging 254-259 (2011).
52. Tao Zhao, Rong Sun, Shuhui Yu, Zhijun Zhang, Limin Zhou, Haitao Huang, Ruxu Du. "Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method". Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 366(2010) 197–202.
53. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski. "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium". Proc. Roy. Soc.. A270(1962) 90-102.

4 CONCLUSIONES

Varios conceptos y conclusiones importantes se pueden obtener de lo tratado en esta tesis:

- *La separación en tiempo entre los procesos de nucleación y crecimiento es una condición primordial para obtener catalizadores con alta área específica.* Desde este punto de vista termodinámico la separación en tiempo entre los procesos de nucleación y crecimiento es un proceso muy probable de generarse en sistemas muy irreversibles.

- *Esta separación es un prerequisite para la síntesis de nanopartículas “cuasi” mono dispersas.* Esta es una condición necesaria para la obtención de un catalizador con la mayor relación área/volumen, para un método de síntesis particular.

- La única condición necesaria para que se genere esta separación es que *el proceso de crecimiento sea mucho más rápido que el de nucleación*, de manera que al disminuir rápidamente la concentración del precursor no se puedan formar nuevos núcleos.

- En la etapa de crecimiento los diámetros de las nanopartículas aumentan en forma proporcional a la concentración media de precursor. Esto hace que las mismas tiendan a ser nanopartículas “cuasi” mono dispersas.

- La obtención de distribuciones Gaussianas en los diámetros viene dada por la teoría de las fluctuaciones de concentración a través de la función de correlación de densidades y del hecho de que la concentración local de precursor durante el crecimiento va disminuyendo y

fluctúa a medida que las nanopartículas crecen. Esto genera una asimetría y las partículas no tienen la misma historia durante el crecimiento lo que hace que estadísticamente no tengan finalmente el mismo diámetro. *La existencia de esta distribución es consecuencia de que el proceso de crecimiento está controlado por difusión.*

- Para el proceso de nucleación con un precursor de Ir se calculó el número medio de átomos que conforman el núcleo medio que resultó ser igual a 3,8 átomos por núcleo. Este valor probablemente sea similar para todos los precursores. Esto supone que la estabilización de los núcleos sea consecuencia de la química de adsorción de iones sobre la superficie del núcleo y no esté relacionado a la estabilización de los núcleos por números mágicos.

- *La dispersión estadística de los núcleos resultó ser constante para Pt y Pd y del orden del parámetro de red*, que está de acuerdo con lo que predice la teoría de las fluctuaciones de concentración.

- *Existe una clara correlación entre la concentración relativa del ion glicolato y el tamaño medio de las nanopartículas* lo que hace pensar en que la adsorción de glicolato protege a los núcleos del crecimiento, que al desorberse permiten su crecimiento rápido.

- *El factor de aprovechamiento del catalizador ϕ es igual a uno, dentro del error experimental, demostrando esto que todas las nanopartículas son activas electroquímicamente.* Este resultado es importante en lo que se refiere a las eficiencias de los catalizadores soportados en carbón, dado que muestran que la mayoría de las nanopartículas están conectadas eléctricamente al soporte.

- Sobre las posibilidades del diseño de catalizadores de Pd se demostró que el único parámetro para controlar el diámetro medio y la desviación estándar de las nanopartículas es c_p' , que está de acuerdo con el resultado obtenido por Favilla [3] para Pt. Esto requiere de una calibración a diferentes concentraciones, lo que permite obtener las regresiones lineales que se muestran en la parte de resultados y discusión. La verificación de estos comportamientos es consecuencia de la buena separación entre la nucleación y el crecimiento, y son los mejores resultados que se pueden obtener con ese método de síntesis.

- Se demostró experimentalmente que la ORR es la etapa que mayor impedancia muestra, y en el caso de electrodos difusores de gases la corriente que se obtiene es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial de O_2 . La resistencia por unidad de área del electrolito es otro factor a tener en cuenta, que debe ser inferior a $0,2 \Omega \text{ cm}^2$. La HOR es una reacción con muy baja impedancia tanto para Pt como Pd, no siendo un problema crítico en el mejoramiento de las celdas de combustible. Esto permite disminuir la masa de metal catalítico por centímetro cuadrado sobre los ánodos.

- Los ensayos preliminares sobre los catalizadores bimetalicos mostraron un efecto benéfico para la adsorción del CO. Los resultados de DRX y los valores de los recubrimientos de CO de aleaciones de Pt-Pd muestran que se formaron aleaciones entre los dos metales, pero no se puede decir nada sobre su composición. La aleación Pt-40%Sn parece resistir mejor el envenenamiento por CO, si bien es necesario realizar un estudio más profundo para dirimir este tipo de cuestiones.

- Los desarrollos que se han llevado a cabo sobre celdas de combustible y catalizadores permite determinar las impedancias de los electrodos por separado, que sumadas a la resistencia del electrolito, permiten el diseño comercial de una celda de combustible de potencia.

- En las celdas de litio ion se observa un mínimo de la resistencia a un potencial de 3,7 V que corresponde a un DOD del 50% aproximadamente. Este mínimo es debido mayormente a una disminución de la resistencia en el ánodo (R_a).

- En función de la corriente, la resistencia R_a es máxima a corriente cero y disminuye al aumentar el módulo de la corriente en carga o descarga. Lo mismo sucede con la resistencia de la SEI (R_{SEI}) pero en forma inversa, es mínima a corriente cero y se incrementa al aumentar el módulo de la corriente. Las demás resistencias no dependen apreciablemente de la corriente de carga, al menos a los valores ensayados.

APÉNDICES GENERALES

APÉNDICE A

Métodos de producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno

1. Métodos de producción de hidrógeno

Si bien esta tesis es un aporte sobre aspectos de la producción de catalizadores para celdas de combustible y electrolizadores, en lo que sigue se dará una reseña sobre métodos de producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno que es el combustible principal de las celdas de combustible. La importancia de esta reseña es vislumbrar en qué estado del arte se encuentra la producción y almacenamiento de hidrógeno hoy en día y se discutirán los alcances de estos métodos y desarrollos. Finalmente se hará una discusión sobre las posibilidades futuras del hidrógeno o al menos lo que nosotros pensamos, lo que piensan diferentes especialistas y como podría ser este futuro.

1.1. Generalidades

En la actualidad, aproximadamente dos tercios de las emisiones globales de los gases de efecto invernadero se asocian a la combustión directa de los combustibles fósiles utilizados para el transporte y calefacción (el resto de las emisiones provienen de la generación de energía eléctrica). Existe una creciente preocupación internacional sobre los efectos potenciales del cambio climático asociados con las emisiones de gases de efecto invernadero (tal como el dióxido de carbono, CO_2) proveniente del uso de combustibles fósiles, que generan un incremento en los niveles de CO_2 en la atmósfera. Muchos países han firmado el acuerdo del protocolo de Kyoto sobre el cambio climático para reducir los niveles de emisiones de CO_2 en un 5%, en comparación a los niveles de 1990, dentro del período desde

el año 2008 al 2012. El acuerdo internacional tiene por objetivo reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global: dióxido de carbono (CO_2), gas metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), además de tres gases industriales fluorados: Hidrofluorocarbonos (HFC), Perfluorocarbonos (PFC) y Hexafluoruro de azufre (SF_6). La decimoctava Conferencia de las Partes (COP 18) sobre cambio climático ratificó el segundo periodo de vigencia del Protocolo de Kyoto desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre de 2020. La duración de este segundo periodo del Protocolo será de ocho años, con metas concretas al 2020. Sin embargo, este proceso denotó un débil compromiso de los países industrializados, tales como Estados Unidos, Rusia, Japón y Canadá, los cuales decidieron no respaldar la prórroga.

Para ayudar a abordar estos desafíos se han propuesto una gran variedad de combustibles y tecnologías para el transporte automotor que tienen las características de ser poco contaminantes y eficientes. De estos, el hidrógeno, utilizado en las celdas de combustible o en los motores a explosión, ofrece el mayor potencial para la reducción simultánea de las emisiones de los gases de efecto invernadero y de contaminantes del aire.

El hidrógeno es un vector de energía y no un recurso energético (*i.e.*, no se encuentra libre en la corteza terrestre). Puede producirse de una variedad de fuentes primarias incluidas los combustibles fósiles (gas natural o carbón), renovables (biomasa, energía hidráulica, eólica y solar) y energía nuclear. Si el hidrógeno se produce a partir de fuentes de energías renovables o de combustibles fósiles con captura y secuestro de CO_2 , sería posible producir y utilizar la energía con niveles de emisiones de los gases de efecto de invernadero y contaminantes del aire cercanas a cero.

Hoy en día, cerca de 50 millones de toneladas anuales de hidrógeno se producen y utilizan en todo el mundo, casi exclusivamente como materia prima para industrias químicas,

electrónicas, refinerías, metales, etc. [1]. Si todo este hidrógeno fuera derivado para el uso en sistemas energéticos, solo se abastecería el 2% de la demanda mundial de energía. Así, para que el hidrógeno pueda ser considerado como un vector de energía a la par con la electricidad, habrá que ampliar significativamente la producción actual y desarrollar una serie de nuevas rutas de producción con el fin de proporcionar el hidrógeno suficiente para satisfacer la demanda de los servicios energéticos.

1.2. Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles

Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón), utilizando procesos comerciales bien conocidos. A nivel mundial, aproximadamente el 48% del hidrógeno se produce a partir de gas natural, el 30% del petróleo, el 18% a partir del carbón y el 4% a partir de la electrólisis del agua. De esta cantidad, cerca del 50% se usa en la producción de amoníaco para fertilizantes, 37% para el refinamiento de petróleo, 8% para la síntesis del metanol, 4% para la producción de otros productos químicos y 1% para el sector aeroespacial [2].

1.2.1. Reformado

El reformado es un proceso químico en el que reacciona un combustible que contiene hidrógeno (gas natural, carbón) en presencia de vapor de agua u oxígeno y en algunos casos un catalizador. Cuando se le aplica a los combustibles sólidos el proceso de reformado se llama *gasificación*. El producto de la mezcla de gas rico en hidrógeno se llama *reformado*. El equipo utilizado para producir reformado se conoce como reformador o procesador de combustible y es el corazón del proceso. La composición específica del reformado depende de la fuente de combustible y del proceso usado, pero siempre contiene otros compuestos tales como nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y parte del combustible que no

reaccionó. Cuando el hidrógeno se elimina del reformado, el resto de la mezcla de gas se llama *refinado*.

En esencia, el reformado de un combustible fósil consiste de las siguientes etapas:

- Purificación de la materia prima (incluyendo la eliminación de azufre)
- Reformado con vapor u oxidación de la materia prima para formar hidrógeno y óxidos de carbono.
- Purificación-conversión primaria de CO a CO₂.
- Purificación secundaria. Eliminación de CO y otros posibles contaminantes.

Las reacciones de reformado necesitan de la entrada de agua y calor al proceso. La eficiencia térmica global del reformador se calcula como el poder calorífico inferior (LHV, *Lower Heating Value*) del producto hidrógeno dividido por el LHV de la entrada total de combustible. El LHV es la cantidad de calor expresada en kJ o kcal, que se desprende de la combustión completa, a la presión constante de 1 atm, de 1 kg de combustible sólido o líquido, o de 1 m³ de combustible gaseoso, tomados los elementos a 25°C y sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua de la combustión, ya que no se produce cambio de fase y se expulsa como vapor. Esta eficiencia térmica depende de las eficiencias de los procesos individuales, de la efectividad con que el calor pueda ser transferido de un proceso a otro y de la cantidad de energía que se puede recuperar a través de otros medios tales como turbocompresores. Al final, las eficiencias de los reformadores de alta temperatura son de aproximadamente del 65% y los reformadores de metanol de baja temperatura pueden llegar a alcanzar entre el 70 y 90%.

El reformado de combustibles fósiles sólo tiene sentido si el hidrógeno se utiliza directamente para transformar energía química en eléctrica (o mecánica), como en las celdas de

combustible. Para los motores de combustión interna y máquinas térmicas en general siempre es más eficiente usar los combustibles fósiles directamente.

Los reformadores de mediano o gran tamaño se pueden instalar en las estaciones de servicios para suministrar el combustible a los automóviles equipados con celdas de combustible. En estas escalas, la complejidad del equipo, el tiempo de calentamiento y la respuesta transitoria no suponen ningún problema. La instalación debe guardar sólo pequeñas cantidades de hidrógeno, por lo que se evita su transporte.

Los reformadores de pequeño tamaño se pueden instalar en los automóviles con motores eléctricos alimentados por celdas de combustible para eliminar totalmente los problemas relacionados con el uso de combustible gaseoso, su almacenamiento y la manipulación directa del mismo. De hecho, muchos expertos consideran que el verdadero desafío en el diseño de los motores eléctricos alimentados por celdas de combustible se encuentra ahora en el desarrollo de un procesador de combustible eficiente, compacto, fiable y altamente integrado. Otros piensan que el uso a bordo de los reformadores no supone una solución realista debido a su tamaño, complejidad y costo.

Los reformadores son de tres tipos básicos: reformadores con vapor de agua, reformadores de oxidación parcial y reformadores de descomposición térmica. Un cuarto tipo, que está hoy en día en desarrollo, resulta de la combinación de los procesos de reformado con vapor y oxidación parcial en un mismo reactor, llamados reformadores autotérmicos.

Con respecto al reformado por vapor se quiere remarcar los trabajos en la argentina del LCP (Laboratorio de Procesos Catalíticos que pertenece al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la UBA) a cargo de los Drs. Miguel Laborde y Norma Amadeo. Sus principales líneas de investigación son la cinemática catalítica, el diseño y optimización de reactores catalíticos, la preparación y caracterización de catalizadores y la catálisis computacional. Los procesos o reacciones que estudian son: reformado de etanol con vapor,

reformado de metano con vapor, WGS (*Water Gas Shift*), oxidación parcial de hidrocarburos, oxidación preferencial de CO y obtención de aditivos oxigenados a partir de etanol, además del desarrollo de nuevos y más eficientes catalizadores. Los desarrollos de este grupo sobre el reformado de etanol son de excelencia, no sólo en la parte científica sino también en la tecnológica. Por su importancia se dan algunos trabajos llevados a cabo por ellos para facilitar su búsqueda. [3-10].

1.2.1.1. Reformadores con vapor de agua

Los reformadores con vapor actualmente son los más eficientes, económicos y ampliamente utilizado para la producción de hidrógeno. El reformado con vapor se basa principalmente en la descomposición de los combustibles que contienen hidrógeno en presencia de vapor y sobre catalizadores a base de níquel, para producir una mezcla de H_2 y CO, llamado gas de síntesis. La reacción global para un hidrocarburo genérico es la siguiente:



Los productos de salida también contienen combustible que no haya reaccionado y agua. Además, sólo los hidrocarburos ligeros pueden ser completamente vaporizados sin dejar residuos de compuestos carbonosos. El CO deber ser convertido a CO_2 por medio de un proceso complementario.

Un gran beneficio del reformado con vapor es que el hidrógeno presente en el vapor de agua se libera durante la reacción y contribuye al rendimiento general.

El proceso de reformado con vapor es altamente endotérmico (absorbe calor), por lo tanto se ve favorecido a presiones relativamente bajas (20 a 35 atm) y a altas temperaturas (entre 450°C y 925°C), que se alcanzan a través de la combustión de una porción del reformado. Se

podrían usar temperaturas más altas pero esto acarrearía el problema de la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x).

En el reformado de metanol con vapor de agua se puede alcanzar una eficiencia térmica del 90%. Esta alta eficiencia es una de las características principales de los reformadores con vapor. El control de la presión y la temperatura, así como la relación combustible/agua, son críticos para el logro de esta alta eficiencia.

Dado que el proceso de reformado de metano con vapor de agua es el proceso más empleado para la producción comercial de hidrógeno, a continuación se lo discutirá en detalle.

1.2.1.1.1. Reformado de metano con vapor de agua

En el caso del reformado de metano con vapor de agua (SMR, *Steam Methane Reforming*) [11], el proceso se lleva a cabo en las siguientes etapas:

Reformado de gas natural

La primera etapa del proceso SMR implica la reacción de metano con vapor a 750-800°C para producir gas de síntesis, una mezcla compuesta principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono (CO). La reacción global de este proceso viene dada por:



Reacción de desplazamiento

En la segunda etapa, conocida como la reacción de desplazamiento gas-agua (WGS, *Water Gas Shift*), el monóxido de carbono producido en la primera etapa se hace reaccionar con vapor sobre un catalizador para formar hidrógeno y dióxido de carbono (CO_2). Este proceso ocurre en dos etapas, que consiste en una reacción de desplazamiento a alta temperatura (HTS, *High Temperature Shift*) a 350°C y una reacción de desplazamiento a baja temperatura (LTS, *Low Temperature Shift*) a 190-210°C. La reacción global de este proceso es:



En la Figura 1 puede apreciarse el diagrama de proceso del reformado de gas metano con vapor de agua.

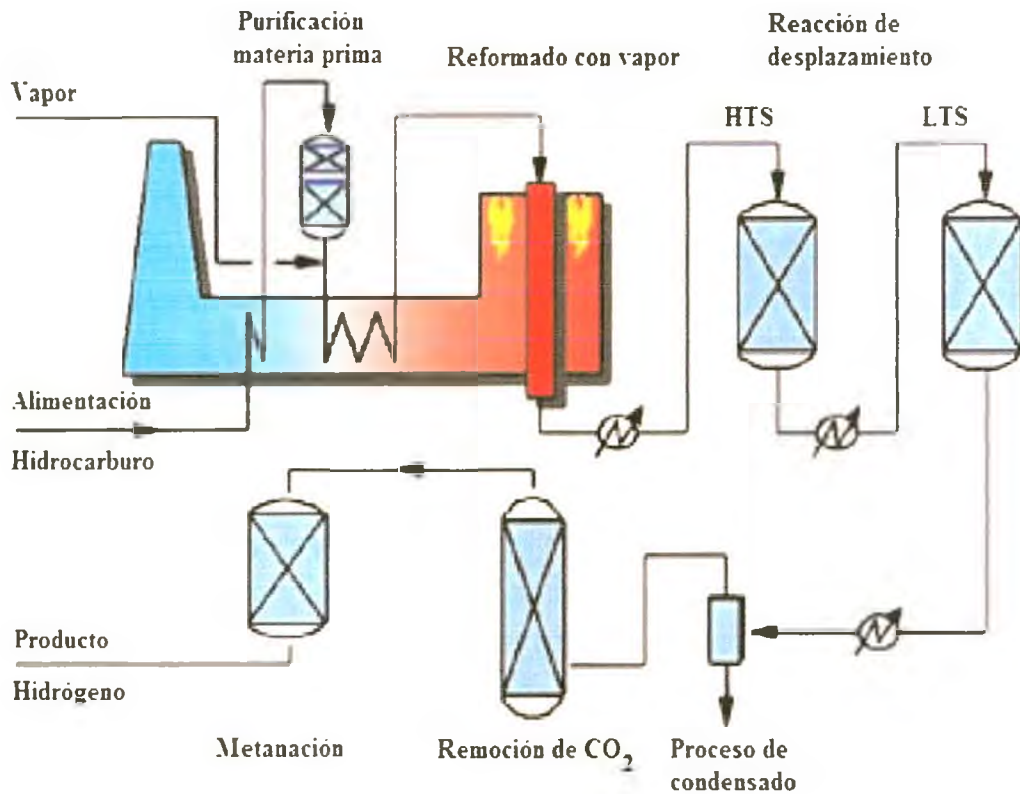


Figura 1. Proceso de reformado de metano con vapor de agua.

El hidrógeno producido a partir del proceso SMR contiene pequeñas cantidades de monóxido de carbono, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno como impurezas, en función de su uso, podría requerir de una mayor pureza. Las principales etapas para la purificación incluyen:

- Purificación de la materia prima

Antes de que se lleve a cabo el proceso reformado de metano con vapor, se deben eliminar las impurezas que acompañan a la materia prima. Estas impurezas son principalmente compuestos sulfurados y clorados.

- Acondicionamiento final del producto

El acondicionamiento final del hidrógeno supone la eliminación del CO residual y se realiza por medio de alguno de los tres procesos siguientes: la metanación, la oxidación selectiva del CO y el proceso de adsorción con balanceo de presión. En los dos primeros el CO se convierte en CH₄ y en CO₂ respectivamente y en el último el CO es eliminado de la mezcla rica en hidrógeno por adsorción. El uso de uno u otro medio de purificación final dependerá del uso posterior que se le quiera dar al hidrógeno.

Con respecto a la purificación del producto final también hay que considerar al Pd, ya que tiene la propiedad de tener una muy alta permeabilidad al hidrógeno, lo que permite obtener hidrógeno de muy alta pureza. Al Pd se lo puede considerar como un filtro molecular selectivo al hidrógeno.

Metanación

La metanación es un proceso químico en el que reaccionan monóxido y dióxido de carbono con hidrógeno para formar metano y agua. En forma esquemática, en la Fig. 2 se representa este proceso. La reacción global es:



Como puede apreciarse, estas reacciones son las inversas de las que se producen durante el reformado de metano con vapor.

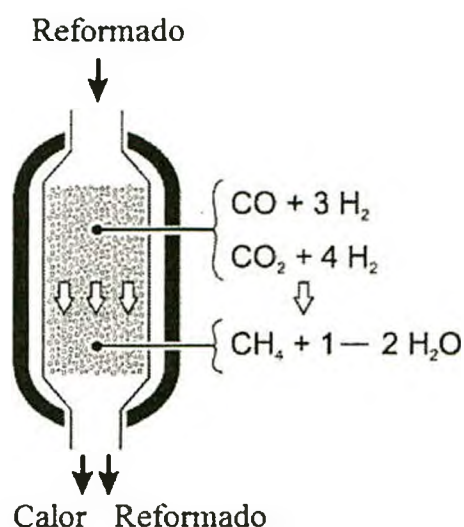


Figura 2. Proceso de metanación.

Oxidación selectiva de monóxido de carbono

En la oxidación selectiva el monóxido de carbono reacciona con oxígeno del aire sobre un lecho de catalizador para formar dióxido de carbono. El proceso de oxidación selectiva se ilustra en la Fig. 3. El lecho de catalizador facilita las siguientes reacciones competitivas:



Estas reacciones están favorecidas y se seleccionan por medio del perfil de temperatura dentro del equipo de oxidación selectiva. Las temperaturas altas favorecen la reacción de formación de agua, ec. (6), mientras que las temperaturas bajas favorecen la reacción de oxidación del monóxido, ec. (7), con el inconveniente adicional de la condensación del agua en las cañerías que es indeseable.

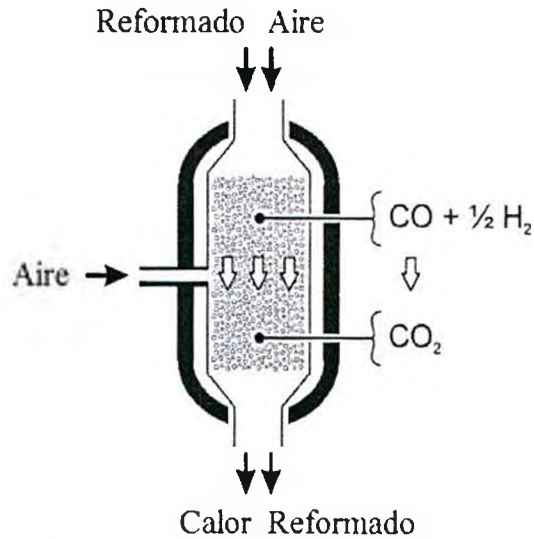


Figura 3. Proceso de oxidación selectiva.

La oxidación selectiva es el más compacto de todos los métodos de purificación y es capaz de reducir el contenido de monóxido de carbono a niveles muy bajos, entre 5 a 10 ppm. El principal inconveniente del equipo de oxidación selectiva es que necesita de un complejo sistema de control de presiones y temperaturas.

Sistema de adsorción con balanceo de presión

Las plantas actuales de SMR utilizan una unidad de absorción con balanceo de presión (PSA, *Pressure Swing Adsorption*) para producir hidrógeno con un 99,99% de pureza, partiendo de un reformado con un 60 a 90% de hidrógeno.

El principio básico de operación de las unidades de PSA es que las impurezas de la corriente de gas rico en hidrógeno se adsorben sobre la superficie de un adsorbente (i.e., zeolitas, carbón activado, gel de sílice) que se encuentra alojada en una columna empaquetada. La diferencia de presión entre la mezcla de gas que entra y sale de la columna es la fuerza impulsora del proceso de PSA. Para regenerar o reactivar el lecho de adsorbente, la columna se presuriza con hidrógeno para que se intercambie con las impurezas adsorbidas, que

posteriormente se purgan por despresurización. Durante este proceso, la alimentación se cambia a otro lecho que se encuentra en paralelo con el que está siendo reactivado. Las principales ventajas del método de PSA son:

- Bajos costos de mantenimiento.
- Alta confiabilidad.
- Recuperación eficiente de calor.
- Eficiencia más alta que el proceso de metanación.

En las celdas de combustible se necesita hidrógeno de ultra alta pureza para su óptimo funcionamiento. Las impurezas causan varios problemas en los diseños actuales de celdas de combustible, como el envenenamiento del catalizador y fallas en la membrana. Es por esta razón que se necesita de un proceso de purificación de hidrógeno de alta eficiencia, donde se elimine casi totalmente las impurezas. En estos casos, los sistemas de PSA y metanación son ideales.

Ventajas y desventajas del proceso SMR (Steam Methane Reforming)

El reformado de gas natural con vapor ofrece un proceso eficiente, económico y ampliamente utilizado para la producción de hidrógeno y prevé a corto o mediano plazo la seguridad energética y beneficios medioambientales. La eficiencia del proceso de reformado con vapor es de 65% a 75%, ésta es la más alta entre los métodos actuales de producción comercial.

El costo de hidrógeno producido por SMR es muy dependiente de los precios del gas natural y es, actualmente, el más económico entre las tecnologías de producción masiva de hidrógeno.

Entre otras ventajas se pueden nombrar:

- Utilización de las infraestructuras ya existentes para el gas natural.
- Reducción de la necesidad de transporte y almacenamiento de hidrógeno.
- No se necesita del aporte de grandes cantidades de otra energía, como en la electrólisis.

Las desventajas del proceso de SMR son:

- Tiempos de calentamiento de los reactores relativamente altos.
- Difícil de usar en los motores de los automóviles debido a la irregular demanda de potencia (respuesta transitoria).
- Reactores complejos, grandes y costosos.
- Pérdidas adicionales en el proceso de conversión de energía, especialmente en los que tienen pequeña masa térmica.
- Utilización de combustibles fósiles (no renovable).
- Generación de contaminantes (emisión de CO_2 , emisión de CO por reacciones incompletas, producción de óxidos de tipo NO_x).

Estado actual

En la actualidad, el reformado de gas natural con vapor (SMR) es el proceso más utilizado industrialmente para generar hidrógeno. El mismo se produce en grandes plantas centralizadas para ser utilizado en numerosas aplicaciones, incluyendo la fabricación de productos químicos y el refinamiento del petróleo. En vistas al futuro, los programas de investigación y desarrollo están abocados al estudio de nuevas tecnologías del proceso SMR en pequeña escala para la producción de hidrógeno distribuido.

1.2.1.2. Reformadores de oxidación parcial

En los reformadores de oxidación parcial (POX, *Partial OXidation*) el O_2 del aire reacciona con un combustible para producir una mezcla de H_2 y CO. El proceso de oxidación parcial no emplea catalizadores, la reacción se lleva a cabo entre 1150 a 1315°C y a una presión del orden de 60 atm. Los hidrocarburos más livianos, tales como el metano, se pueden oxidar parcialmente utilizando una temperatura de 590°C. En la Figura 4 se ilustra esquemáticamente

el proceso de oxidación parcial. La reacción global para este proceso exotérmico, considerando un hidrocarburo genérico es la siguiente:

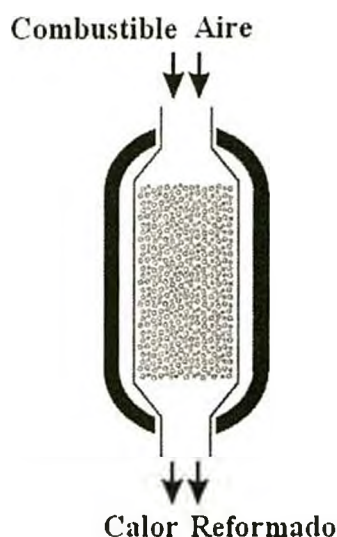


Figura 4. Proceso de oxidación parcial.

A diferencia de los reformadores con vapor, los reformadores de oxidación parcial se utilizan típicamente para reformar hidrocarburos más pesados tales como la gasolina y el diesel. El proceso de oxidación parcial se usa en la gasificación del carbón, éste tiene como desventaja la generación de grandes cantidades de azufre y cenizas que deben eliminarse.

Los reformadores de oxidación parcial presentan ciertas ventajas y desventajas en comparación a los reformadores de hidrocarburos con vapor. Las ventajas claves de los reformadores de oxidación parcial son su tamaño reducido y tiempo de calentamiento relativamente corto que se debe a la naturaleza exotérmica de la oxidación parcial (no hay tiempo de retraso para la transferencia de calor de fuentes externas). Además, el proceso de oxidación parcial permite el reformado directo de gasolina y diesel para ser utilizado en celdas de combustible. La desventaja clave de los reformadores de oxidación parcial es su

temperatura y presión de operación más alta, baja eficiencia térmica y bajo rendimiento de hidrógeno. La baja eficiencia térmica proviene principalmente del hecho de que la oxidación parcial es un proceso exotérmico (libera calor). Esto significa que una porción significativa de la energía del combustible de entrada se destina como calor, que no puede utilizarse por el propio reformador ni por la celda de combustible. El bajo rendimiento de producción de hidrógeno se debe a que no se genera hidrógeno extra del agua.

1.2.1.3. Reformadores de descomposición térmica

Los reformadores de descomposición térmica o de craqueo catalítico utilizan el calor para descomponer el combustible en hidrógeno de alta pureza (superior al 95%) y carbón sólido. El proceso de descomposición térmica se muestra en la Fig. 5. La reacción global de este proceso endotérmico considerando un hidrocarburo genérico es:



Los reformadores de descomposición térmica son unidades muy compactas y tienen la eficiencia térmica más baja (55-65%) entre los diferentes tipos de reformadores. La eficiencia térmica es particularmente baja debido a que gran parte de la energía queda potencialmente en los productos de carbono. La eficiencia podría mejorar significativamente si este producto carbonoso se pudiera quemar para la generación de calor, pero esto llevaría a aumentar sustancialmente los niveles de emisión de óxidos de nitrógeno y la complejidad del sistema.

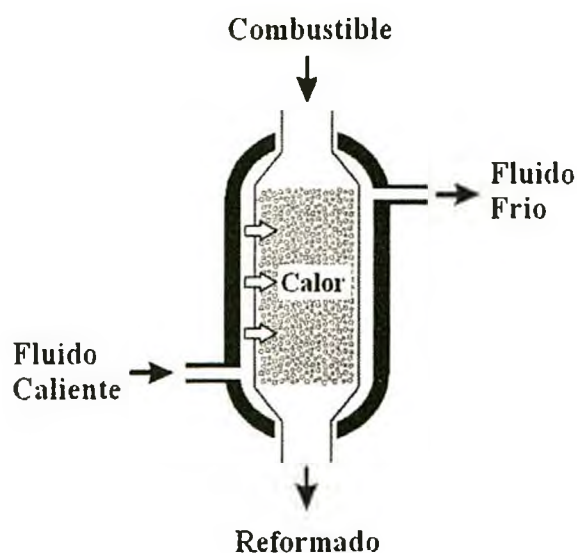
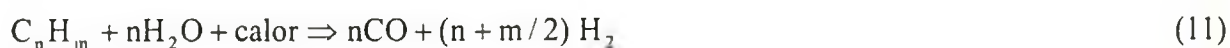


Figura 5. Proceso de descomposición térmica.

1.2.1.4. Reformadores autotérmicos

Los reformadores autotérmicos intentan combinar en una sola unidad las ventajas de los reformadores de oxidación parcial con la eficiencia de los reformadores con vapor. El proceso autotérmico se ilustra esquemáticamente en la Fig. 6. Las reacciones globales para un hidrocarburo genérico son las siguientes:



En un reformador autotérmico, el combustible, vapor y oxígeno puro (o aire) se alimentan sobre una mezcla de lecho de catalizador que soporta tanto las reacciones de oxidación parcial como el reformado con vapor. La reacción de oxidación parcial proporciona el calor necesario para la reacción de reformado con vapor, por lo que no se necesita de una fuente de calor externa. Este proceso requiere de estrictos cuidados y controles en la integración térmica, para garantizar el balance de calor y temperatura puesta en juego entre las dos reacciones.



Figura 6. Proceso autotérmico.

Los reformadores autotérmicos superan las limitaciones de los reformadores de oxidación parcial (POX) pero todavía su rendimiento sigue siendo inferior a la de los reformadores con vapor, dando lugar a un flujo de hidrógeno diluido. Este es el sistema de reformado menos desarrollado tecnológicamente y aún se necesita mucha ingeniería antes de que se puedan llevar a la práctica.

1.2.2. Refinería de petróleo

Dentro de una refinería de petróleo, el hidrógeno se produce en grandes cantidades en algunas secciones y se consumen en otras. En las plantas modernas de refinado de petróleo se produce hidrógeno a través de las siguientes operaciones industriales:

- (a) Proceso de craqueo térmico.
- (b) Craqueo catalítico.
- (c) Reformado catalítico.
- (d) Producción de olefinas.

(e) Producción de acetileno.

En estos casos, el hidrógeno se utiliza para eliminar azufre y nitrógeno del crudo de petróleo (hidrodesulfuración), para reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos y compuestos de bajo peso molecular. Para la mayoría de crudos de petróleos pesados, el balance de hidrógeno dentro de la refinería es negativo, por lo que se requiere comprar o producir hidrógeno por otros medios. Cuando este es el caso, las unidades de SMR dentro o cerca de la refinería se utilizan para aportar el hidrógeno remanente requerido.

1.2.3. Hidrógeno a partir del carbón

La gasificación parcial del carbón, asociado con la producción de coque para la industria del acero, es una fuente importante de hidrógeno en el mundo. El gas de horno de coque contiene 40-45% de hidrógeno que actualmente no se aprovecha y que se podría recuperar para la venta. Teóricamente, cualquier tipo de proceso de gasificación de carbón, que produce un gas de síntesis puede ser modificado para producir hidrógeno de alta pureza.

En el gasificador, que es el equipo en donde se lleva a cabo la gasificación del carbón, el carbón sólido se convierte en una mezcla de H_2 y CO (gas de síntesis) por medio de las siguientes reacciones:



Luego, el CO se convierte a través de la reacción de desplazamiento $CO - H_2O$ a CO_2 por medio de la reacción WGS.



En la Figura 7 se puede observar el diagrama de proceso para la obtención de hidrógeno por medio de la gasificación del carbón [12] y además, los procesos posteriores de purificación con una unidad de absorción con balanceo de presión PSA.

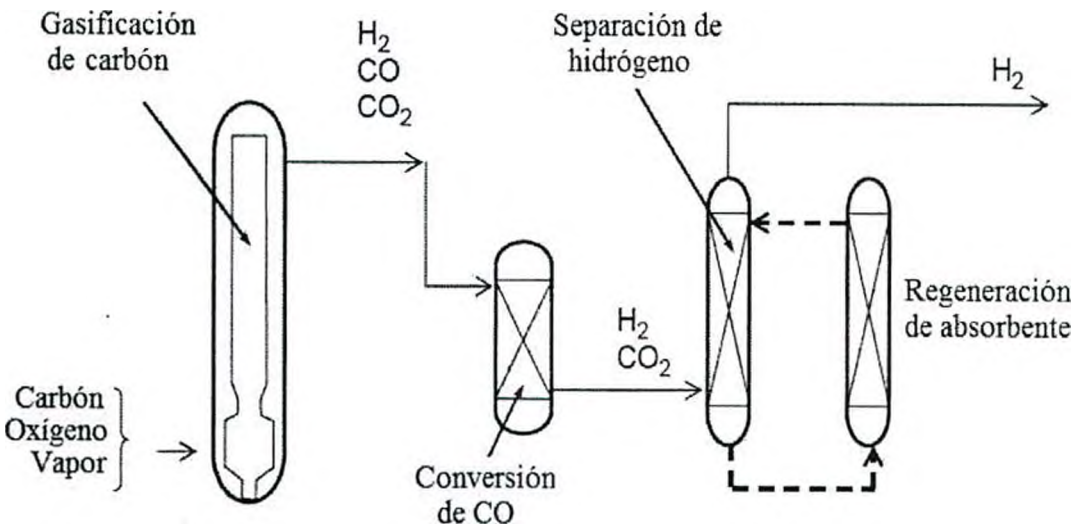


Figura 7. Proceso de producción de hidrógeno de la gasificación del carbón.

Aunque, la producción de hidrógeno a partir de carbón no es tan rentable como la producción de hidrógeno a partir de petróleo o de gas natural, éste puede ser utilizado cuando estos últimos no están disponibles o en aquellos lugares donde el carbón es abundante.

1.3. Producción de hidrógeno a partir del agua

1.3.1. Electrólisis del agua

La electrólisis del agua [13] es un proceso importante para producir directamente hidrógeno de muy alta pureza. La fuente de electricidad utilizada por el proceso puede ser de origen fósil, renovable o bien nuclear.

Esta es una de las tecnologías más simples y conocidas para la producción de hidrógeno, ya sea a pequeña o gran escala. Se lo considera el método preferido para la producción de hidrógeno, dado que es el único que no depende de los combustibles fósiles.

El equipo más importante del proceso de electrólisis es el electrolizador. Un electrolizador está formado por una serie de celdas conectadas entre sí, cada una con un electrodo positivo (ánodo) y negativo (cátodo). Entre el cátodo y el ánodo se encuentra el electrolito conductor iónico. El ánodo es típicamente de níquel o cobre y está recubierta con óxidos de metales tales como el manganeso, tungsteno y rutenio. El cátodo se fabrica de níquel recubierto con pequeñas cantidades de Pt como catalizador. Para evitar la mezcla del hidrógeno con el oxígeno se utiliza un separador de gas o diafragma, permitiendo el libre paso de los iones. Se trata generalmente de un material a base de amianto. Dado que tiende a resquebrajarse por encima de 80°C se suele trabajar a temperaturas inferiores a ésta, para que no pueda producirse el mezclado de los gases a través de las grietas.

En función del tipo de electrolito que se emplea para el transporte iónico, el electrolizador puede ser un sistema alcalino acuoso (i.e., un electrolizador alcalino) o un sistema que emplea un electrolito polimérico sólido tal como una membrana de intercambio protónico (i.e., un electrolizador PEM, *Proton Exchange Membrane*). En un electrolizador alcalino (ver Fig. 8), los electrodos se sumergen en un electrolito acuoso conductor, en general una solución de hidróxido de potasio, y se aplica una corriente eléctrica a través de la celda para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Las dos hemi-reacciones son:



En un electrolizador PEM (ver Fig. 9), el electrolito es una membrana polimérica conductora de protones. En este caso, las reacciones electroquímicas en ambos electrodos son:



La reacción global de estos dos tipos de electrolizadores es:

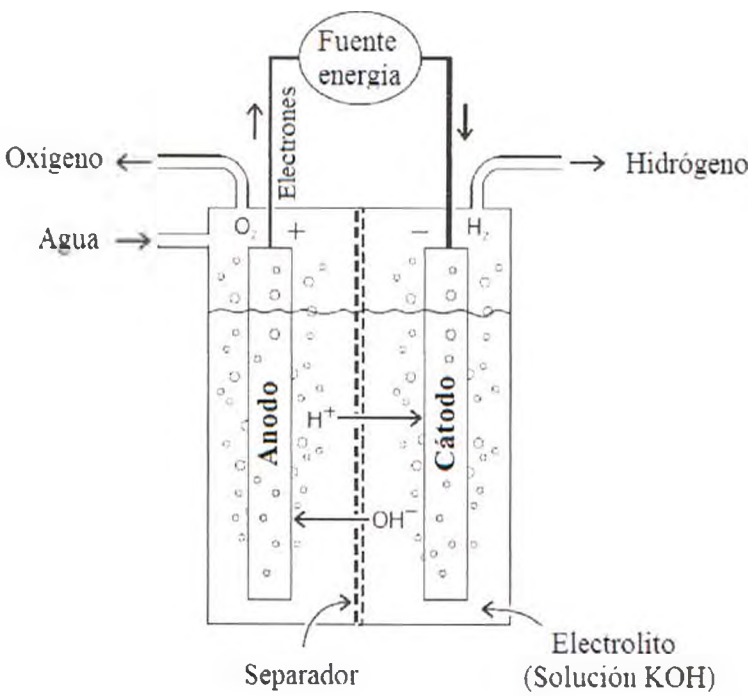
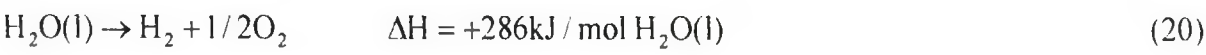


Figura 8. Esquema de un electrolizador alcalino.

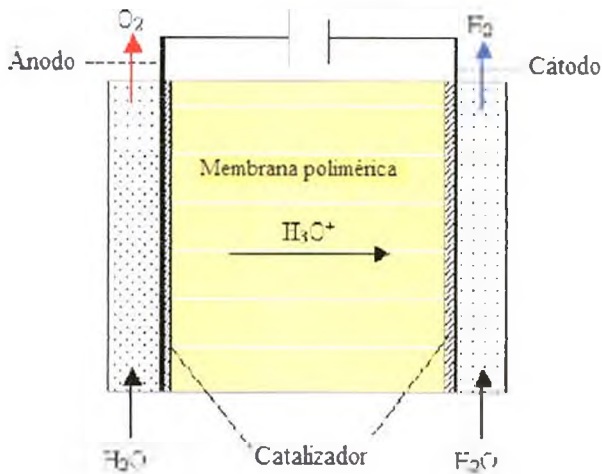


Figura 9. Esquema de un electrolizador PEM.

La tensión teórica necesaria para la disociación del agua es de 1,23V a 25°C. En la práctica, se necesitan $\approx 1,75\text{V}$ (para 2A/cm^2), resultando en una eficiencia energética de $\approx 70\%$.

Para reducir el consumo de electricidad, se han desarrollado procesos de electrólisis a mayor temperatura, en los cuales los requerimientos de entalpía se proporcionan por medio del calor. En estos casos, el calor de un reactor nuclear puede ser usado para mejorar la eficiencia de la electrólisis. Al aumentar la temperatura del agua, se necesita menos energía para separar el hidrógeno del oxígeno, por lo que reduce la energía total requerida en el proceso.

En la Figura 10 se muestra una unidad de electrolizador comercial para una producción de 60 Nm³/h de hidrógeno a 15 atm de presión. (La unidad Nm³ es igual a un metro cúbico de hidrógeno en condiciones normales de temperatura y presión, o sea 0°C y 1 atm)

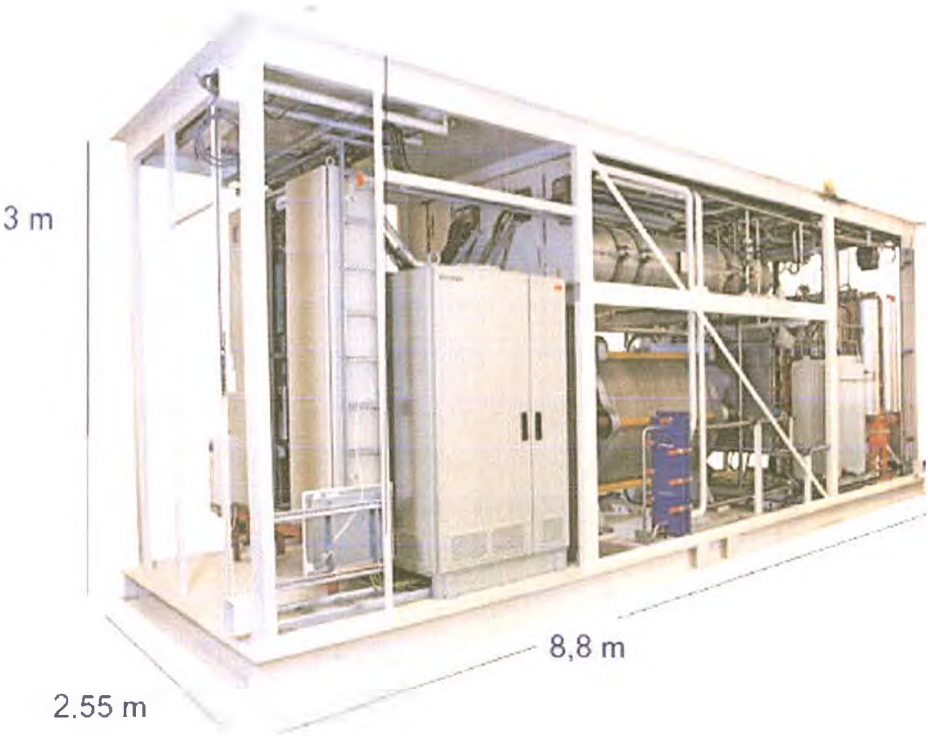


Figura 10. Electrolizador de Norsk Hydro. Unidad de 60Nm³/h de hidrógeno y 15 atm de presión.

La velocidad de generación de hidrógeno está relacionada con la densidad de corriente (la corriente en Amperes dividida por el área del electrodo que se mide en unidades de área). En general, cuando mayor sea la densidad de corriente, mayor es la fuente de tensión que se

requiere y más alto el costo de energía por unidad de volumen de hidrógeno. Sin embargo, el aumento de tensiones disminuye el tamaño global del electrolizador y por lo tanto, resulta en un menor costo de capital. Los electrolizadores tienen una eficiencia energética de un 60 a 80% y operan a densidades de corriente cercana a $2\text{A}/\text{cm}^2$.

En una celda de combustible se invierte el proceso de electrólisis. Una celda de combustible permite que los gases reaccionen y se combinen para formar agua, produciéndose energía eléctrica. Ambos procesos liberan calor, que representa una pérdida de energía.

La operación del electrolizador a bajas tensiones con agregado de calor tiene una ventaja ya que la energía térmica es más barata que la electricidad y puede ser recirculada dentro del proceso. Además, como ya se remarcó la eficiencia de la electrólisis se incrementa con el aumento de la temperatura de operación.

El hidrógeno producido a través de la electrólisis junto con las celdas de combustible puede ser visto como una manera de almacenar energía eléctrica, como gas. Por lo tanto, el hidrógeno es un portador o vector de energía, no una fuente. La fuente de energía proviene de una planta generadora de energía. En este sentido, el proceso de electrólisis no es muy diferente al proceso de carga de una batería, que también almacena energía eléctrica. Visto como un medio de almacenamiento de electricidad, el hidrógeno es competitivo con las baterías en términos de peso y costo.

Para que el proceso de producción hidrógeno por esta vía sea realmente limpio, la energía eléctrica almacenada durante la electrólisis debe proceder de fuentes renovables no contaminantes. Estas fuentes de energías renovables no contaminantes incluyen: la hidroeléctrica, solar fotovoltaica, solar térmica, nuclear y eólica. Estos métodos de generación de energía son aplicables sólo en determinadas condiciones climáticas o geográficas. Además,

en menor o mayor grado, cada una de estas fuentes de energía es intermitente y a veces no regulares, como la eólica que necesita de viento dentro de ciertos valores de velocidad.

Las fuentes de energía renovables en la actualidad representan un 20% del consumo mundial de electricidad, siendo el 90% de origen hidráulico. El resto: biomasa 5,5%, geotérmica 1,5%, eólica 0,5% y solar 0,05%.

Los viejos generadores de hidrógeno de laboratorio usaban como cátodo la superficie exterior de pequeños tubos de aleaciones de Pd plata que son muy permeables al hidrógeno y así se tiene un hidrógeno de muy alta pureza que circula dentro de los tubos. Hoy en día la tecnología se ha inclinado hacia las celdas con electrolitos poliméricos tipo el Nafion de DuPont, un teflón sulfonado.

Desarrollo de un electrolizador en el laboratorio

En el laboratorio se desarrolló un electrolizador de 5 celdas serie cuya fotografía se muestra en la Fig. 11 del capítulo de Parte Experimental. Este desarrollo tuvo por meta la producción de hidrógeno y oxígeno para la alimentación de celdas de combustible, tratamientos térmicos en atmosfera reductora u oxidante, realización de mezclas bien definidas de gases inertes con hidrógeno (argón, nitrógeno), la alimentación de electrodos de referencia de hidrógeno, síntesis de catalizadores en atmosfera reductora, etc. (una descripción de las características técnicas de este dispositivo se da en la parte experimental)

1.3.2. Descomposición termoquímica del agua

En la descomposición termoquímica del agua, el calor sólo se usa para descomponer el agua. Este proceso es similar al de la electrólisis, con la diferencia de que toda la energía se añade en forma de calor y no como electricidad. La eficiencia máxima teórica de este proceso es de aproximadamente 50%.

El agua se descompone directamente a temperaturas muy altas ($>2500^{\circ}\text{C}$), demasiada alta para ser considerada en la práctica. Es por esa razón que se utilizan reactivos químicos para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno a través de una serie de reacciones químicas, como en la siguiente secuencia:

Producción de H_2

Producción de O_2

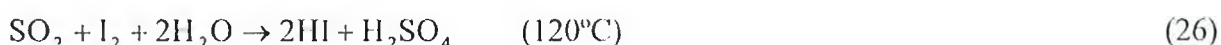
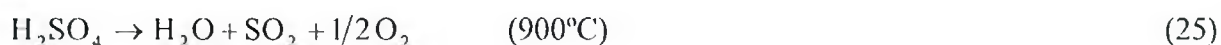
Regeneración de los materiales

Estas reacciones tienen la siguiente forma genérica:



Esto es esencialmente una reacción de óxido-reducción, donde A y B son los reactivos químicos catalíticos (no se consumen en la reacción, sólo la favorecen) que suelen contener hierro, oxígeno o cloro. Este proceso normalmente se lleva a cabo a alta temperatura.

Un sistema conocido es el ciclo del iodo-azufre (ver Fig. 11). Este ciclo consiste de una serie de reacciones químicas controladas, tales como la reacción de descomposición de ácido sulfúrico (H_2SO_4), la reacción del iodo (I_2) con dióxido de azufre (SO_2) y la descomposición de ioduro de hidrógeno (HI), como puede observarse en las reacciones siguientes:



Reacción global:

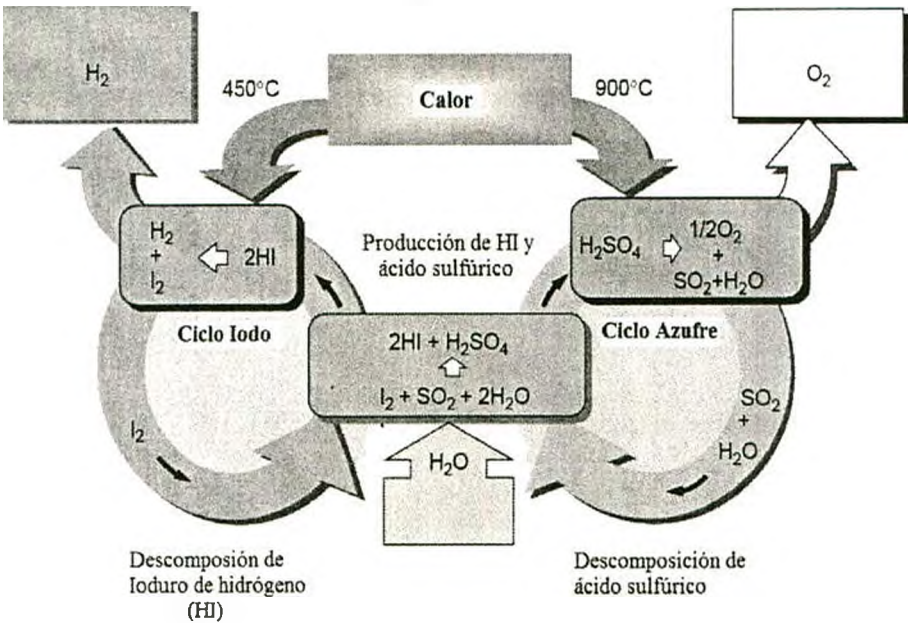


Figura 11. Ciclo esquemático del yodo-azufre falta acento en H₂

1.3.3. Fotoelectrólisis

Es un proceso de electrólisis, en el cual la electricidad necesaria para descomponer el agua en sus componentes elementales se genera directamente a través de la energía solar.

El agua no puede absorber la energía solar directa, ya que es transparente a sus longitudes de onda. El proceso más común utiliza una serie de celdas, cada una con un par de foto-electrodos semiconductores inmersos en un electrolito acuoso y separados por una membrana que permite la transferencia de iones, pero impide la mezcla de los gases. El cátodo, está hecho de un material semiconductor *tipo-p* (que tiene un exceso de "agujeros" positivo). El ánodo, se hace de un material semiconductor *tipo-n* (que tiene un exceso de electrones). En esto es similar a una celda solar.

Cuando el ánodo se ilumina con luz, los electrones absorben la energía lumínica y pasan a través de un circuito externo al cátodo. Esto crea un par “agujero-electrón”. El agujero positivo posteriormente reacciona con el agua para formar iones de hidrógeno positivos o protones (H^+) y oxígeno gaseoso (O_2). Los protones pasan a través de la membrana para recombinarse con los electrones en el cátodo, y posteriormente recombinarse para dar hidrógeno gaseoso (H_2). Así, el proceso global resultante es la fotoelectrólisis del agua. En la Figura 12 puede observarse una celda típica para el proceso de fotoelectrólisis.

Al igual que las celdas solares, la fotoelectrólisis sólo puede funcionar en zonas con buena y prolongada intensidad de luz solar. Además, este tipo de sistema tiene una baja eficiencia de conversión, entre 8 y 12%.

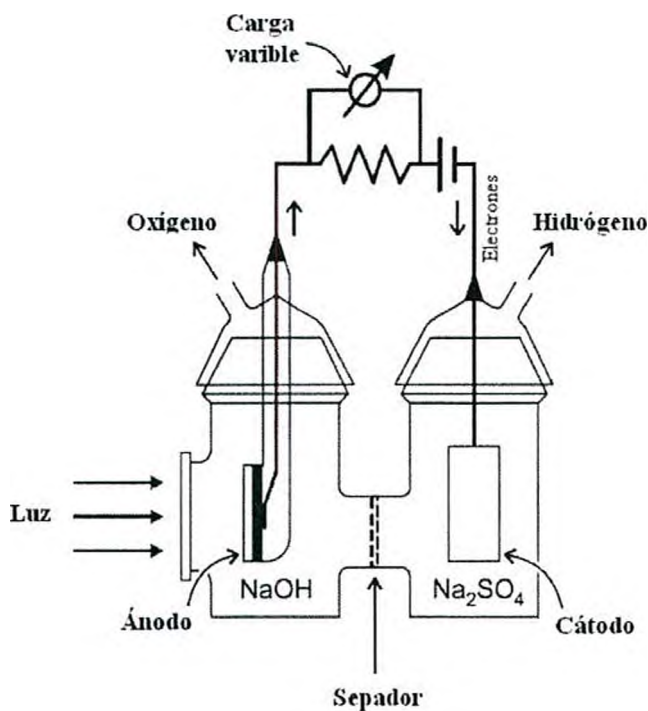


Figura 12. Celda semiconductora de fotoelectrólisis.

Proceso fotobiológico

La energía solar también puede producir hidrógeno a través de procesos fotobiológicos utilizando sistemas vivos tales como algas cianobacterias (algas verde azuladas), algas fotosintéticas o algas eucariota (verde). Estas algas contienen enzimas metabolizadoras de hidrógeno que se alimentan de compuestos base donantes de electrones en un ambiente anaeróbico y liberan hidrógeno en este proceso. Utilizan compuestos base como el agua, suero de leche, almidón, residuos de refinerías de azúcar y residuos de destilería. Sin embargo, la eficiencia de estos procesos es muy baja, normalmente inferior al 1%. En la Figura 13 se muestra el diagrama del proceso fotobiológico de producción de hidrógeno.

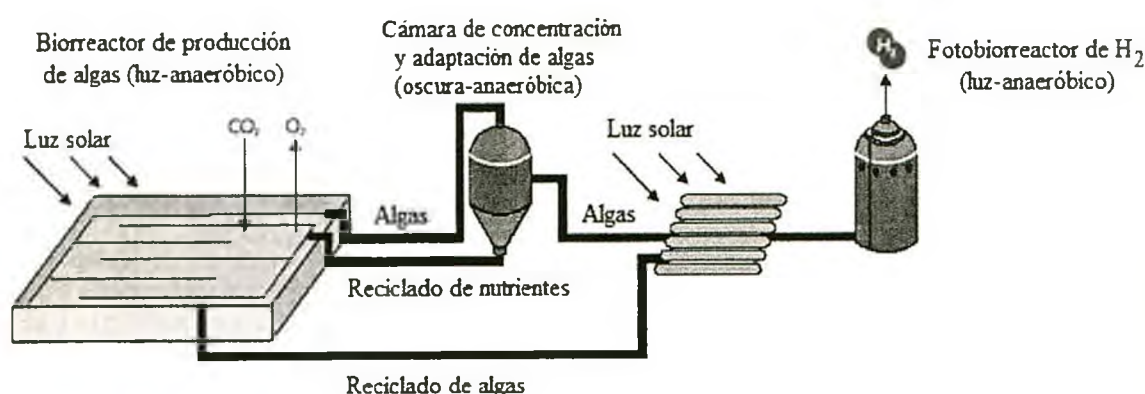


Figura 13. Diagrama del proceso fotobiológico de producción de hidrógeno.

1.4. Producción a partir de biomasa

El hidrógeno puede ser producido a partir de la descomposición de la biomasa. La biomasa es de naturaleza orgánica y comprende todo tipo de material vegetal y animal que se puede convertir en energía.

Lo atractivo de la producción de hidrógeno a partir de la biomasa es la abundancia de materiales de desecho potencialmente ricos en hidrógeno. El principal inconveniente es la

dificultad que presenta su manipulación, o sea el transporte para su concentración en el lugar de procesamiento y su acondicionamiento previo. Hoy día las tecnologías asociadas no están bien desarrolladas siendo actualmente el método más costoso de producción de hidrógeno.

La producción de hidrógeno a partir de la biomasa tiene dos formas básicas: la conversión termoquímica y la digestión anaeróbica.

1.4.1. Conversión termoquímica

La conversión termoquímica de material biológico es un proceso en múltiples etapas que comprenden el pretratamiento de la materia prima, gasificación, purificación del gas, reformado con vapor, reacción de desplazamiento y separación de hidrógeno.

La gasificación se encuentra en el seno de la conversión termoquímica. Este proceso ocurre a través de la descomposición térmica o pirólisis de la materia orgánica con la ayuda de un gas auxiliar tal como el aire, oxígeno o hidrógeno principalmente para producir productos gaseosos.

Normalmente, la materia prima reacciona con vapor y aire (oxígeno), a una temperatura determinada por las características de la materia prima, para producir con rapidez una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y agua, junto con sulfuro de hidrógeno y otras trazas de impurezas.

El contenido de hidrógeno se determina por las temperaturas y presiones del proceso y puede constituir alrededor del 20% de la mezcla de gases. La principal desventaja de la gasificación directa de la biomasa es la coproducción de alquitranes y ácidos fenólicos.

Se pueden usar catalizadores para aumentar la eficiencia de producción, reducir la formación de alquitrán y eliminar la necesidad de oxígeno. El proceso puede ser aún más rentable si se realiza bajo presión, ya que el equipo necesario se vuelve más pequeño y menos costoso.

1.4.2. Digestión anaeróbica

La digestión anaeróbica o fermentación de metano es un proceso en múltiples etapas en las que los residuos de un conjunto de organismos es el alimento para otro. Este proceso tiene lugar en un reactor llamado digestor, en ausencia de oxígeno (i.e. un medioambiente anaeróbico) y en presencia de una población de bacterias anaeróbicas.

La digestión anaeróbica consiste de tres procesos básicos. En primer lugar, la celulosa y la hemicelulosa son desglosadas por enzimas para formar compuestos orgánicos solubles. Luego estos materiales orgánicos se convierten en hidrógeno, dióxido de carbono, formiato y acetato por bacterias productoras de ácido. Por último, el metano se produce a partir de estas sustancias por bacterias productoras de metano.

La máxima producción de metano se obtiene a los 37°C con lo que el digestor debe estar termostatzado a esta temperatura. El gas resultante tiene un valor medio de combustible, y la concentración de metano es sólo ligeramente superior a su contenido de dióxido de carbono. Como resultado de estos dos factores, los procesos de digestión anaeróbica usan casi la misma energía que producen, o incluso más, dependiendo del diseño del digestor y de las condiciones de funcionamiento. Aunque el hidrógeno puede obtenerse a través del reformado de metano con vapor de agua, esta etapa adicional requiere demasiada energía como para ser rentable.

1.5. Producción a partir de aleaciones y metales

Existe un caso particular de producción de hidrógeno que se basa en la oxidación de metales. Aquí se presentan los dos métodos más conocidos.

1.5.1. Aleaciones de Aluminio-Galio (Al-Ga)

Investigadores de la Universidad de Indiana Purdue desarrollaron una aleación compuesta de aluminio y galio que en contacto con el agua reacciona produciendo hidrógeno y óxido de aluminio.

Desde el punto de vista termodinámico el aluminio metálico reacciona con el agua dando hidrógeno a través de la reacción:



El problema de esta reacción es que el aluminio puro, en contacto con el aire, está recubierto de una película de óxido de aluminio (Al_2O_3) que evita cinéticamente que el agua pueda reaccionar con éste. Sin embargo, estos investigadores observaron que en las aleaciones de aluminio-galio, en la que el galio impide la formación de esta película aisladora y posibilita que el aluminio reaccione con el agua a una buena velocidad. A partir de ahí el hidrógeno producido puede ser utilizado por una celda de combustible. El resultado final es que se podría llenar el tanque del automóvil (motocicleta, autobús, submarino, etc.) con agua. El hidrógeno se produciría en el propio vehículo y sin consumir absolutamente nada de energía en su producción y en principio de forma limpia. Este proceso sólo genera óxido de aluminio y calor.

Las desventajas de este método se deben principalmente al costo relacionado a la obtención de la aleación de aluminio-galio. El principal inconveniente para su obtención reside en el hecho de que se necesita una gran cantidad de energía eléctrica para su producción dado que el aluminio se obtiene por electrólisis de sales de aluminio fundido. Este problema se compensa por el bajo costo de reciclado del aluminio y la estabilidad de su precio. Además, el aluminio, si bien existe en gran proporción en la naturaleza, su conversión a metal está limitada dado que se necesita de la bauxita que es un recurso limitado (la bauxita es una roca

sedimentaria de origen químico compuesta mayoritariamente por alúmina (Al_2O_3) y, en menor medida, óxido de hierro y sílice). Por otro lado, si se realiza el balance de energía, el costo energético puede llegar a ser muy elevado y no competitivo con otros tipos de tecnologías. Además, el costo de almacenamiento del combustible de esta forma es alto ya que es necesario almacenarlo en lugares libres de humedad.

1.5.2. Producción de hidrógeno a partir de zinc

El método consiste en utilizar el óxido de zinc para disociarlo a una temperatura de 2000°C obteniéndose de esta forma zinc metálico y oxígeno puro. La idea es generar esta descomposición a partir de un horno o reactor solar. Posteriormente, el zinc se hace reaccionar con agua a 500°C para conseguir de nuevo el óxido de zinc e hidrógeno. De esta forma se aprovecha el hidrógeno y al ZnO , se lo recicla en forma continua, produciéndose también oxígeno de alta pureza.

Este proceso se está llevando a cabo en Francia utilizando un horno solar a 3500°C .

2. Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno tiene la más baja densidad de energía y el segundo punto de ebullición más bajo de todas las sustancias conocidas, por lo que su almacenamiento, ya sea en forma de gas o líquido, es un desafío. Como gas, requiere grandes volúmenes y presiones de almacenamiento. Como líquido, requiere de un sistema de almacenamiento criogénico.

La baja densidad del hidrógeno, como gas o líquido, también se traduce en una muy baja densidad de energía. Dicho de otra forma, un volumen dado de hidrógeno contiene menos energía que el mismo volumen de otros combustibles. Esto también aumenta el tamaño relativo del tanque de almacenamiento porque se necesita más hidrógeno para satisfacer la

misma demanda. La cantidad de hidrógeno necesaria para alimentar las celdas de combustible se compensa en parte por el hecho de que se utiliza con más eficiencia que cuando se lo quema directamente en un motor de combustión, requiriéndose casi la mitad del combustible para lograr el mismo resultado.

A pesar de su baja densidad de energía volumétrica, el hidrógeno tiene la mayor relación energía/peso que cualquier otro combustible. Lamentablemente, esta ventaja por lo general se ve eclipsada por el elevado peso de los tanques de almacenamiento y los equipos asociados. Por lo tanto, la mayoría de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno son bastante voluminosos o más pesados que aquellos utilizados para gasolina o diesel.

El transporte y el almacenamiento de hidrógeno están estrechamente relacionados entre sí y dependen tanto de la escala de operaciones como de la aplicación prevista [12]. En general, el almacenamiento de hidrógeno destinada a aplicaciones estacionarias (por ejemplo, calefacción y aire acondicionado de los edificios, generación de electricidad distribuida y procesos industriales) es más simple que la necesaria para la propulsión de las diversas formas de transporte, donde hay restricciones más severas en términos de masa y volumen, velocidad de carga-descarga y para algunos sistemas de almacenamiento, la disipación y suministro de calor.

Para todos los propósitos prácticos, el hidrógeno se puede almacenar como un gas a alta presión, un líquido en recipientes criogénicos o un gas químicamente unido a determinados metales, es decir, como hidruros; y se puede transportar hidrógeno gaseoso o líquido ya sea a través de una red de tuberías, o bien en transportes móviles en camiones, ferrocarriles o barcas.

2.1. Almacenamiento de hidrógeno

Los métodos de almacenamiento de hidrógeno [13] que se describen en este capítulo son:

Compresión de hidrógeno en cilindros de gas a alta presión.

Almacenamiento de hidrógeno como líquido criogénico.

Almacenamiento en hidruros, ya sea en hidruros metálicos o bien en hidruros químicos.

Almacenamiento en materiales nanoestructurados.

Otros métodos de almacenamiento hoy día en desarrollo.

2.1.1. Almacenamiento por compresión de hidrógeno en cilindros de gas a alta presión

Los sistemas de almacenamiento de gas a alta presión o de gas comprimido son los métodos más comunes y desarrollados para el almacenamiento. La mayoría de los automóviles eléctricos que funcionan con celdas de combustible utilizan el hidrógeno almacenado de esta forma.

El hidrógeno a alta presión se almacena en cilindros, similares a los utilizados para el gas natural comprimido. La mayoría de los cilindros tienen una sección lateral cilíndrica con una tapa hemisférica en el extremo. Las nuevas configuraciones usan cilindros múltiples en serie como se observa en la fotografía de la izquierda de la Fig. 14 o cilindros con una distorsión de la parte longitudinal hacia la forma esférica de modo de incrementar el volumen utilizable. Estos últimos se conocen con el nombre de cilindros configuracionales. En la fotografía de la derecha de la Fig. 14 se muestra un cilindro de este tipo.



Figura 14. Cilindros de Quantum Technologies. Cilindros múltiples en serie (izquierda). Cilindro configuracional (derecha).

Los cilindros de gas de alta presión se deben fabricar de materiales de alta resistencia, de paredes gruesas y deben ser duraderos. Estos cilindros se clasifican en cuatro tipos en función de sus materiales de construcción como puede observarse en la Tabla I.

Designación	Descripción	% carga soportada por el metal / % carga soportada por el compuesto.
Tipo 1	Cilindro hecho completamente de acero o aluminio.	100/0
Tipo 2	Cilindro con una lámina de acero o aluminio y una sobreenvoltura circunferencial de material compuesto.	55/45
Tipo 3	Cilindro con una delgada lámina de acero o aluminio y una sobreenvoltura bobinada de material compuesto.	20/80
Tipo 4	Cilindro con revestimiento plástico y una sobreenvoltura bobinada de material compuesto.	0/100

Tabla I. Clasificación de los cilindros de gas de alta presión.

En general, cuantos menos metales se utilicen para fabricar los cilindros, menor va a ser el peso de éstos. Es por esta razón que los cilindros del tipo 3 son normalmente usados en aplicaciones de hidrógeno y los cilindros del tipo 4 probablemente ganen protagonismo en el futuro.

En la Figura 15 se muestra como está construido un cilindro del tipo 3. En este tipo de cilindros la mayor parte de su resistencia se obtiene de la envoltura de material compuesto que se enrolla alrededor del revestimiento interior. Este material compuesto se compone de fibras

de alta resistencia (normalmente de fibras de carbono) que se envuelven alrededor del cilindro en múltiples capas y se unen por una resina tal como el epoxi.

La unión entre fibras y resinas utilizadas en un cilindro compuesto es muy fuerte, siempre que las fibras y resinas permanezcan intactas. Las superficies de material compuesto son menos duras que las superficies metálicas, pero son más susceptibles a daños físicos (golpes, abrasión, cortes, etc.) y químicos (ataques con ácidos, amoníaco, etc.), aunque son menos susceptibles a la corrosión.

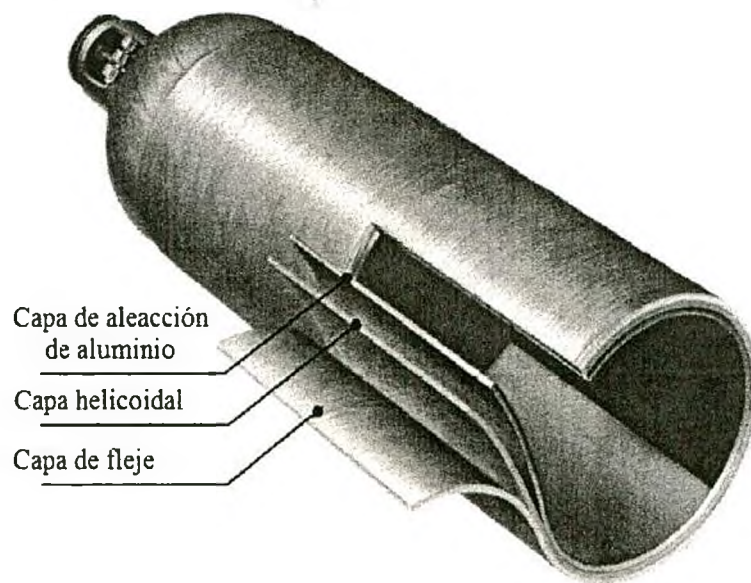


Figura 15. Construcción de cilindro tipo 3.

Los cilindros de alta presión en general almacenan hidrógeno hasta 250 atm de presión, pero los nuevos diseños se han certificados para presiones de operación de hasta 350atm. Una aplicación típica de estos cilindros es en los autobuses que usan una serie de cilindros montados en un colector común, llamados tubos trailer.

A pesar del potencial peligro que conlleva su uso, estos cilindros tienen un excelente historial de seguridad. El diseño de esta clase de cilindros debe ajustarse a los estándares más rigurosos y sobrevivir a ensayos de certificación que demuestren:

- No presentar ninguna falla durante 13000 ciclos al 100% de la presión de servicio más 5000 ciclos al 125% de la presión de servicio. Algunas normas también exigen 30 ciclos al 166% de la presión de servicio.
- No presentar ninguna falla, luego del pre-acondicionamiento, durante 5000 ciclos de presión al 100% de la presión de servicio a 60°C seguido por 5000 ciclos a -40°C.
- Presión de ruptura de 2,25 a 3,0 veces la presión de servicio, dependiendo de la norma.
- Resistencia al impacto, caída e impacto con péndulo.
- Venteo seguro de los contenidos cuando son expuestos al fuego.
- No se debe fragmentar cuando se expone a disparos de armas de fuego.

A una presión de servicio de 250 atm, el sistema de almacenamiento de combustible pesa casi cuatro veces más comparado con un sistema equivalente de almacenamiento de hidrógeno líquido y ocupa cuatro veces más de espacio. Cuando se compara con la gasolina, el sistema de almacenamiento de hidrógeno gaseoso es 15 y 23 veces mayor en volumen y en peso, respectivamente. El peso del combustible de hidrógeno es sólo del 4% del peso total del sistema de almacenamiento.

Sin duda, el hidrógeno comprimido plantea un problema importante en el almacenamiento para aplicaciones móviles y portátiles (*e.g.*, utilización de hidrógeno en los automóviles de celdas de combustible), donde tanto el peso y el volumen son de vital importancia.

Las principales ventajas del almacenamiento de hidrógeno como gas comprimido son:

- Tecnología bastante avanzada y desarrollada.
- Simplicidad.
- Tiempo de almacenamiento indefinido.

- No requiere alta pureza.

Es el método más utilizado en lugares donde la demanda de hidrógeno es variable y no tan alta. También se utiliza en autobuses, tanto para los motores de celdas de combustible como los de combustión interna. Es muy adecuado para almacenar hidrógeno producido a partir de la electrólisis del agua.

Las principales desventajas son:

- Baja densidad volumétrica y gravimétrica de almacenamiento y de energía comparada al de la gasolina.
- Consumo de energía en el proceso de compresión.
- Requiere tomar recaudos concernientes a la seguridad de los cilindros de alta presión y la inflamabilidad del hidrógeno.
- Recarga lenta de los tanques de alta presión.

2.1.2. Almacenamiento de hidrógeno como líquido criogénico

El hidrógeno líquido es transparente, incoloro e inodoro. Las propiedades más importantes desde el punto de vista del almacenamiento y manipulación son su baja temperatura de ebullición, baja densidad y alta volatilidad. El almacenamiento como líquido, a -253°C , actualmente es el único método utilizado para almacenar grandes cantidades [14]. Un gas enfriado al estado líquido de esta manera se conoce como un líquido criogénico. Grandes cantidades de hidrógeno criogénico se utilizan hoy en día en procesos tales como el refinado de petróleo y en la producción de amoníaco. La Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA, *National Aeronautics and Space Administration*) tienen tanques de 3200 m^3 para el suministro continuo de hidrógeno líquido utilizado como combustible en las misiones espaciales. En la Figura 16 se muestra la fotografía de una planta de producción de hidrógeno líquido.

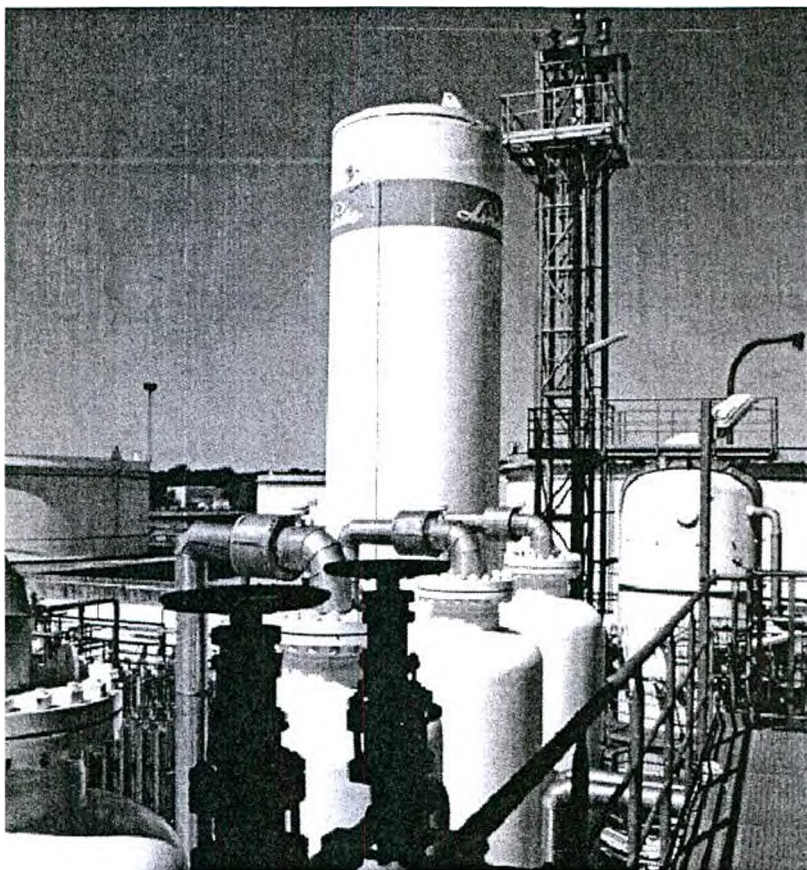


Figura 16. Planta de producción de hidrógeno líquido. Linde AG.

Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido, a pesar de las temperaturas criogénicas, superan muchos de los problemas asociados a los sistemas de almacenamiento de hidrógeno gaseoso, i.e., el peso y el tamaño. El peso del combustible es del 11,3% del peso total del sistema de almacenamiento.

El hidrógeno líquido puede almacenarse justo por debajo de su punto de ebullición normal (-253°C), cerca o a presión atmosférica, en criostatos de doble pared aislados por vacío, en un tanque con un súper aislamiento o en un recipiente Dewar. Este aislamiento tiene la forma de una camisa de vacío. Los tanques de hidrógeno líquido no necesitan ser tan resistentes como los cilindros de alta presión, aunque sí tienen que ser suficientemente robustos como para cumplir con las normas necesarias para su aplicación en la industria automotriz.

El hidrógeno no puede ser almacenado en forma líquida indefinidamente. Todos los tanques, no importa cuán bien estén aislado, ganan energía en forma de calor a partir de la transferencia con su medio ambiente. La velocidad de transferencia depende del aislamiento, el diseño y el tamaño del recipiente que lo contiene, cuanto más voluminoso mejor. Este intercambio de energía hace que algo de hidrógeno se vaporice y que la presión del tanque se incremente. Los tanques de almacenamiento de hidrógeno líquido, en condiciones estacionarias, son a menudo esféricos ya que esta forma ofrece la menor área superficial para un determinado volumen y, por tanto, presenta la menor área de transferencia de calor. En la Tabla II se muestran los tipos de aislamientos de los sistemas de almacenamiento en superficie y subterráneo.

Almacenamiento en superficie	Almacenamiento subterráneo
Pared simple	Congelado en el suelo o en cavernas interiores.
Aislados externamente (ambas paredes rígidas)	Hormigón pretensado.
Aislados internamente.	
Doble pared (ambas rígidas)	
Aislamiento de perlita.	
Aislamiento de perlita con vacío en el espacio intermedio.	
Aislamiento de capas múltiples con vacío en los espacios intermedios.	
Doble pared (una pared flexible)	
Aislamiento mediante esferas de vidrio hueco con vacío en los espacios intermedios.	

Tabla II. Almacenamiento de hidrógeno criogénico a gran escala.

El hidrógeno líquido es considerablemente más denso que el gaseoso, pero sigue siendo mucho más voluminoso que la gasolina en relación con la energía específica. Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido pueden ser de cuatro a diez veces más grandes y pesados que un depósito de gasolina equivalente.

La licuefacción de hidrógeno es un proceso que requiere mucha energía debido a las temperaturas extremadamente bajas que hay que alcanzar e implica varios pasos:

- Compresión de hidrógeno usando compresores recíprocos; pre-enfriamiento del gas comprimido a temperaturas de N_2 líquido ($-195^{\circ}C$).
- Expansión a través de turbinas.
- Conversión catalítica para formar " $p-H_2$ " estable.

El $p-H_2$ es un estado energético de la molécula de hidrógeno relacionado con la contribución rotacional-nuclear a la capacidad calorífica, siendo un fenómeno mecano-cuántico. Si la molécula tiene estados rotacionales pares recibe el nombre de parahidrógeno ($p-H_2$), si tiene estados impares recibe el nombre de ortohidrógeno ($o-H_2$).

La configuración $p-H_2$ tiene el menor nivel de energía. Sin embargo la configuración orto tiene el triple de niveles de energía disponibles, de manera que a altas temperaturas (temperatura ambiente y superiores) el hidrógeno en el equilibrio está formado por un 75% en forma orto y un 25% en forma para (llamada $3/4 o-H_2$). A temperatura de 20,3K estos porcentajes varían hasta alcanzar un 99,7% en la forma para. Si el hidrógeno se licua sin la presencia de un catalizador (que suele ser carbón activado) que acelere la conversión de hidrógeno orto a para el producto resultante tiene básicamente la misma composición que tendría a temperatura ambiente (75%-25%). La energía teórica para la licuefacción del hidrógeno es de 11,8MJ/kg aunque si la conversión transcurre durante la licuefacción la energía necesaria se eleva hasta 14,1MJ/kg. Esto hace que el hidrógeno líquido convertido sea

mucho más estable y que necesite mayor energía para ser evaporado, disminuyéndose las pérdidas por evaporación. En la Figura 17 se muestra la capacidad calorífica del $o-H_2$, $p-H_2$, $e-H_2$ (mezcla de equilibrio a cada temperatura) y $3/4 o-H_2$ (indicada por experimental). El área bajo estas curvas de capacidad calorífica es igual a la energía que se necesita para aumentar la temperatura desde la temperatura inicial del hidrógeno líquido a la final. Se puede ver que el área es máxima para el caso de la mezcla de equilibrio a cada temperatura ($e-H_2$).

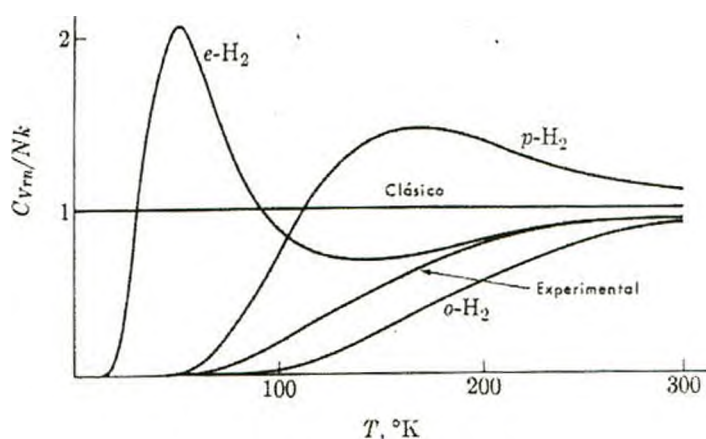


Figura 17. Contribución de rotación-nuclear a la capacidad calorífica del $o-H_2$, $p-H_2$, $e-H_2$ (mezcla de equilibrio a cada temperatura) y $3/4 o-H_2$ (indicada por experimental).

La energía necesaria para licuar hidrógeno es considerable, en total representa el 40% del poder calorífico inferior (LHV, *Lower Heating Value*) del hidrógeno. Esto, junto con el alto costo de capital de una planta criogénica, es una importante traba en la rentabilidad para el almacenamiento y transporte de hidrógeno en forma líquida. Pese a estas limitaciones, la ventaja principal que presenta el almacenamiento de hidrógeno líquido es que se puede transportar de manera eficiente una cantidad mucho mayor en comparación con el gas comprimido y por lo tanto se necesitan menos camiones para su distribución. Para cada situación en particular, se debe hacer un análisis costo-beneficio de las alternativas del

método de transporte. El transporte como hidrógeno líquido se emplea sólo para cantidades importantes a largas distancias, donde el transporte de gas comprimido no es posible.

Las principales ventajas del almacenamiento de hidrógeno líquido son:

- Es una tecnología relativamente desarrollada con alta capacidad de almacenamiento.
- Presenta una alta densidad volumétrica y gravimétrica de almacenamiento.
- Tiene una capacidad de recarga relativamente rápida.
- Es eficientemente transportable desde las plantas de generación.

Las principales desventajas son:

- El uso de hidrógeno líquido necesita un avanzado sistema de aislamiento.
- No se lo puede almacenar indefinidamente por la evaporación (sin un reenfriamiento, sólo se puede almacenar por 2 semanas).
- Se necesitan altos requerimientos energéticos para preparar el combustible líquido.
- El riesgo que corre la seguridad pública por la distribución de grandes cantidades de combustible líquido, debido a su alta densidad de energía volumétrica.

2.1.3. Hidrógeno almacenado en hidruros

Los hidruros también ofrecen una solución potencial al problema del almacenamiento de hidrógeno. En el almacenamiento en hidruros, el hidrógeno se incorpora a la matriz del material sólido y se libera por medio de una reacción química o por la adición de calor. El almacenamiento de hidrógeno de esta forma ofrece condiciones seguras, controlables y convenientes. En general, el almacenamiento de hidrógeno en hidruros presenta dos variantes: hidruros metálicos e hidruros químicos.

2.1.3.1. *Hidruros metálicos*

Los hidruros metálicos se han usado por muchos años. Quizás una de las aplicaciones más conocidas es de las baterías recargables de níquel metal hidruro (NiMH) que se utilizan en automóviles eléctricos y computadoras portátiles. En estas aplicaciones se utilizan los hidruros metálicos para generar electricidad y no para almacenar hidrógeno.

Los hidruros metálicos se dividen en tres categorías generales en función del tipo de enlace: iónicos, metálicos y covalentes.

Los distintos grupos de hidruros, candidatos al almacenamiento de hidrógeno, se denominan como AB, AB₅ y A₂B. Cada grupo tiene características especiales. Los AB son los más económicos, los A₂B los más livianos y los AB₅ muestran poca histéresis, tolerancia a las impurezas y fácil hidrogenación. Además, tanto los AB como los AB₅, tienen presiones de equilibrio de unos pocos bares hasta 100°C. El metal B puede ser níquel, titanio, zirconio, manganeso y el metal A lantano, cerio, neodimio, praseodimio.

La característica clave del almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico es que la unión entre el metal y el hidrógeno (adsorción química o quimisorción) es controlada reversiblemente con la presión y la temperatura. Esta reversibilidad permite que el hidrógeno pueda ser liberado de la matriz metálica a través de un calentamiento controlado a la velocidad deseada [15]. La reacción genérica de equilibrio termodinámico para el proceso de hidruro metálico es:



Donde M denota al metal o la aleación.

El reabastecimiento de combustible en una estación requiere de la refrigeración del tanque de almacenamiento durante la carga (formación del hidruro) ya que la reacción es exotérmica y libera calor (cc. (30)). Posteriormente el vehículo debe suministrar este calor para la

liberación del hidrógeno del hidruro, a medida que lo necesite. Esto hace que durante la descarga se debe utilizar una fuente de calor externa para mantener la temperatura y el nivel de presión en el tanque. Esto se logra por el calor liberado por los residuos de las celdas de combustible. Sin embargo, comparado con el almacenamiento de hidrógeno comprimido, se necesita de un sistema de control de flujo y calor mucho más complejos. En la Figura 18 se esquematiza, en un automóvil eléctrico de celdas de combustible, el proceso de abastecimiento/reabastecimiento de hidruro metálico.

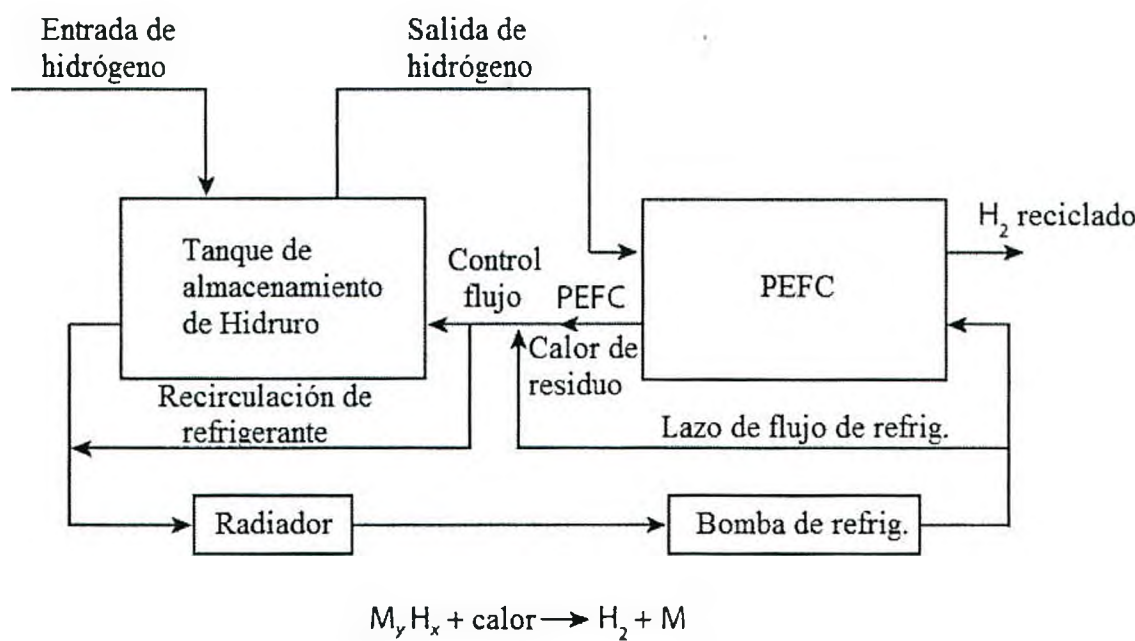


Figura 18. Diagrama de flujo esquemático del abastecimiento/reabastecimiento de hidruro metálico en un automóvil de celda de combustible.

En el proceso de formación de hidruro metálico, las moléculas de hidrógeno primero se deben disociar en sus átomos, que son adsorbidos químicamente sobre la superficie de la matriz del metal/aleación y que entonces difunden en su red cristalina para formar el hidruro metálico. En la Figura 19 se representa esquemáticamente este proceso.

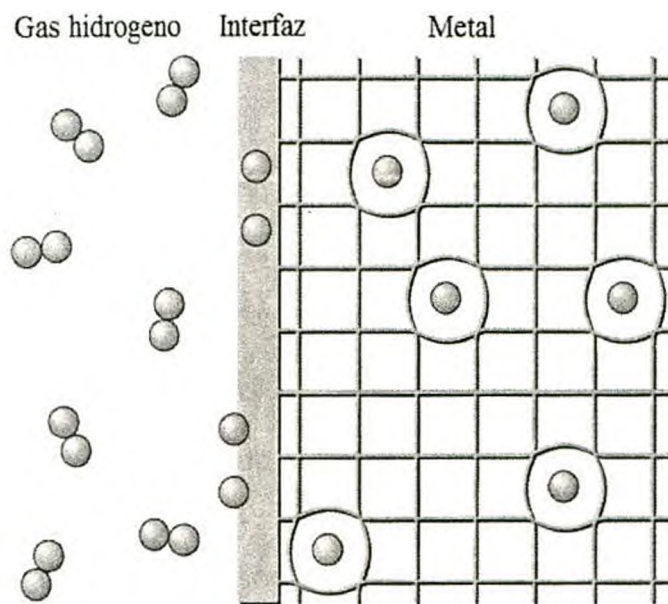


Figura 19. Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos.

La principal ventaja de los sistemas de almacenamiento de hidruro metálico gira en torno al hecho de que el hidrógeno se inserta químicamente en la estructura metálica y por lo tanto no requiere de altas presiones o temperaturas criogénicas para su conservación. Dado que el hidrógeno se libera del hidruro para su uso a baja presión, los hidruros son los más seguros de todos los métodos de almacenamiento de hidrógeno.

En general, los hidruros metálicos pueden ser clasificados en hidruros de baja y alta temperatura de desorción. Los hidruros de alta temperatura pueden ser menos costoso y retener más hidrógeno que los de baja temperatura, pero requieren grandes cantidades de calor para liberarlo. Los hidruros de baja temperatura pueden obtener el calor necesario de un motor, en cambio los hidruros de alta temperatura necesitan de una fuente externa.

La principal desventaja de estos sistemas no es tanto la temperatura y la presión necesaria para liberar el hidrógeno, sino su baja densidad de energía gravimétrica. Incluso los mejores hidruros metálicos contienen sólo un 8% en peso de hidrógeno y, por tanto, tienden a ser muy

pesados y caros. Estos sistemas de almacenamiento pueden ser hasta 30 veces más pesados y 10 veces más grandes que un tanque de gasolina con el mismo contenido de energía.

Otra desventaja es que deben ser cargados sólo con hidrógeno muy puro debido a que el oxígeno y el agua se adsorben químicamente sobre la superficie metálica desplazando al hidrógeno, con la correspondiente pérdida de capacidad. La pérdida de capacidad de almacenamiento a través de la contaminación, en cierta medida, puede ser reactivada con el calor.

El otro problema es que los ciclos de carga-descarga de hidrógeno no son totalmente reversibles y van alterando la aleación, desgranándola y haciéndole perder área específica.

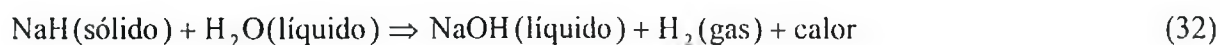
2.1.3.2. Hidruros alcalinotérreos, hidruros químicos

Una reciente variación de hidruros de compuestos granulados de sodio, potasio, litio o borohidruro de sodio (NaBH_4) ofrecen ciertas ventajas frente a los anteriores métodos. Estos hidruros compuestos reaccionan con agua para liberar hidrógeno sin la adición de calor.

El proceso más desarrollado comercialmente implica el uso de hidróxido de sodio (NaOH), disponible en los residuos y materiales de las industrias del papel, textil, pintura, plástico, petróleo, etc. El hidróxido de sodio se convierte a hidruro de sodio (NaH) y oxígeno a través de la adición del calor según la siguiente reacción:



El NaH puede ser granulado mediante un proceso similar al utilizado para granular briquetas de carbón y recubierto con un revestimiento plástico impermeable. De esta forma, como el hidruro de sodio no es volátil, se puede transportar fácilmente hidrógeno. Los gránulos se cortan y se sumergen en agua para liberar el hidrógeno según la reacción:



Esta reacción es rápida, y se traduce en una presión de hidrógeno de entre 8 a 11 atm. El NaOH resultante de la reacción puede ser recuperado y devuelto al proceso original para su reutilización. En la Figura 20 se puede observar esquemáticamente el proceso de reciclado de un hidruro químico, en este caso el borohidruro de sodio (NaBH_4) cuya reacción global es:

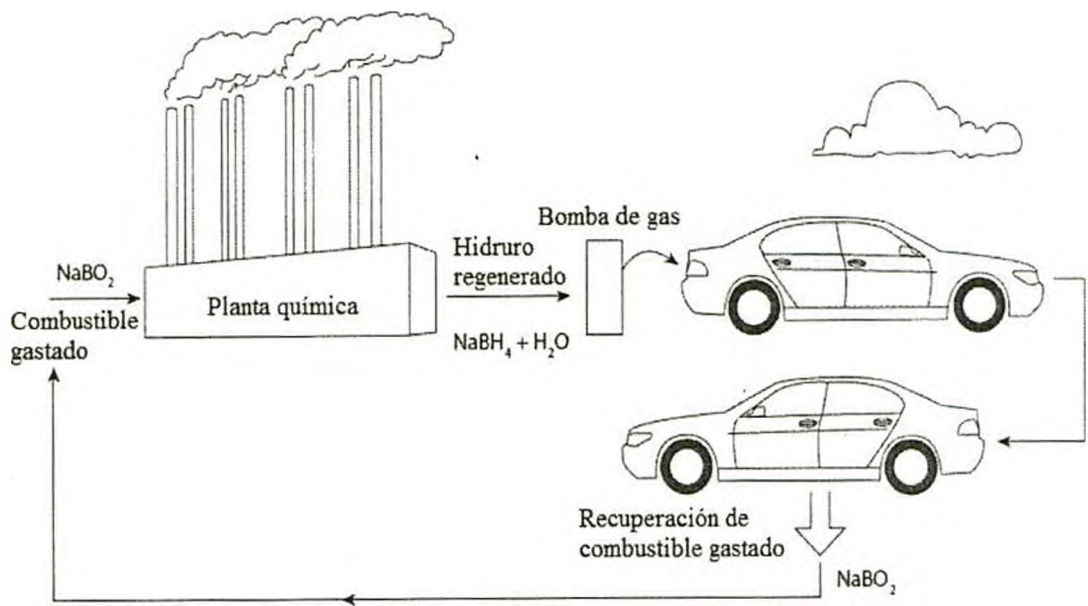
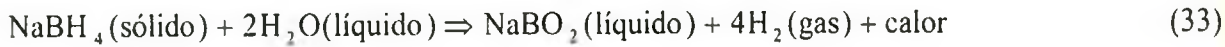


Figura 20. Proceso esquemático de reciclado de un hidruro químico.

Este proceso comparte las ventajas de otros hidruros debido a que no necesitan altas presiones o temperaturas criogénicas para su operación. Además, tienen algunas ventajas adicionales: no necesitan del aporte de calor para liberar el hidrógeno, superan los problemas de contaminación y estructurales y pueden ser manipulados con relativa facilidad.

Al igual que otros sistemas de hidruro, los hidruros de sodio son pesados y tienen una densidad de energía gravimétrica que es comparable con los sistemas de hidruro de alta temperatura. Las desventajas del proceso con NaH incluyen las complicaciones mecánicas relacionadas con la reducción de los gránulos de manera controlada y las cuestiones

relacionadas con la recuperación de los materiales que rodean a los residuos de NaOH y la necesidad del uso de recubrimientos plásticos.

Este proceso del NaH es un método interesante como una combinación de la generación y el almacenamiento de hidrógeno en una sola etapa. Como la electrólisis, el hidrógeno en el NaH es un vector de energía y no una fuente. También como en el caso de la electrólisis, se consume agua durante la liberación del hidrógeno.

2.1.4. *Materiales nanoestructurados*

En los últimos años, ha habido un creciente interés por la nanociencia y materiales nanoestructurados. Estos, son materiales con dimensiones geométricas características por debajo de 10^{-7}m y que presentan nuevas propiedades.

En virtud de su gran relación volumen/superficie, ciertos nanomateriales pueden absorber una cantidad considerable de hidrógeno en estado molecular vía interacciones moleculares débiles en la superficie, proceso denominado adsorción física o fisisorción. Esto está en contraste con el proceso de adsorción química mencionada en hidruros metálicos, en la que el hidrógeno molecular se disocia en hidrógeno atómico que se une químicamente a la estructura cristalina del metal con una energía mucho más elevada (3 a 8 veces mayor). En comparación a la adsorción química, se prefiere la adsorción física ya que moderaría la presión y temperatura necesaria para la adsorción y liberación de hidrógeno respectivamente. Además, no hay ningún problema importante de transferencia de calor porque las uniones en la adsorción física son débiles. Normalmente sólo se observa una absorción significativa a temperaturas criogénicas, lo que es un inconveniente.

Se ha prestado especial atención a la posibilidad de almacenar hidrógeno en materiales basados en carbono que toman la forma de nanofibras o nanotubos. Se trata de estructuras de carbono, denominados fullerenos. Un fullereno es cualquier molécula compuesta enteramente

de carbono, en forma de esfera hueca, elipsoide o tubo. En la Figura 21 se presenta la estructura molecular del buckminsterfullereno que es un fullereno de forma esférica [12] o conocido como carbono 60 (esferas con 60 átomos de carbono).



Figura 21. Representación de la estructura molecular del buckminsterfullereno o carbono 60.

Las nanofibras de grafito crecen por la descomposición de hidrocarburos o monóxido de carbono sobre un catalizador metálico y se componen de capas de grafeno alineados en una dirección preestablecida. Como se observa en la Fig. 22 se pueden generar tres tipos de estructuras diferentes de las nanofibras de carbono: estructuras en forma de láminas, listones o espigas [16]. Estas estructuras son flexibles y se pueden expandir para alojar átomos o moléculas de hidrógeno.

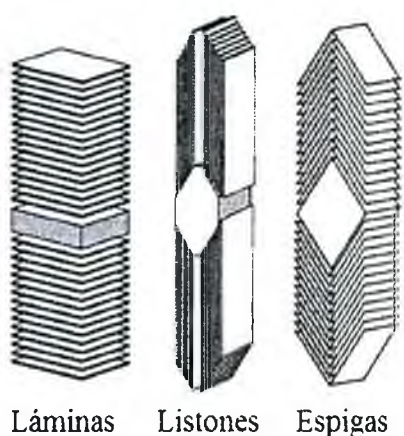


Figura 22. Estructuras de nanofibras de carbono.

Los nanotubos de carbono son los fullerenos de la forma cilíndrica y toroidal, y tienen longitudes entre 10 y 100 μm . Los nanotubos de pared simple están compuestos de una sola capa de grafeno y tienen un diámetro interior típico de 0,7 a 2 nm. Los nanotubos de paredes múltiples consisten de anillos o espirales concéntricos de capas de grafeno, con diámetros de 30 a 50 nm. En la Figura 23 se muestran esquemas estructurales de nanotubos de paredes simples y múltiples.



Figura 23. Nanotubos de paredes simples y múltiples.

2.1.5. Otros métodos de almacenamiento

2.1.5.1. Adsorción de carbón

La adsorción sobre carbón es una técnica similar al empleado con los hidruros metálicos, en este caso el hidrógeno se une químicamente sobre la superficie de gránulos de carbón altamente porosos. El hidrógeno se adsorbe a una temperatura comprendida entre -185 a -85°C y a una presión entre 21 a 48 atm. La cantidad de hidrógeno adsorbido se incrementa a bajas temperaturas. El calentamiento a más de 150°C lo libera.

2.1.5.2. Microesferas de vidrio

Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en microesferas de vidrio utilizan diminutas esferas huecas en el que las moléculas de hidrógeno son forzadas a alojarse a muy alta presión. Una vez que se lleva a cabo esta operación, las microesferas se pueden almacenar en condiciones ambientales sin que haya pérdida de hidrógeno. Se necesita de un calentamiento moderado para liberar de nuevo el hidrógeno.

2.1.5.3. Oxidación del hierro

La oxidación del hierro es un proceso mediante el cual se forma hidrógeno cuando reacciona la esponja de hierro con vapor de agua según el mecanismo que se indica a continuación:



El subproducto de este proceso es el óxido de hierro. Una vez que el hierro está totalmente oxidado, debe ser cambiado a un nuevo tanque y convertido otro vez a esponja de hierro por

medio de métodos industriales. El vapor y calor necesario para la reacción a bordo en automóviles podría ser proporcionado por la corriente de gas de escape de un motor de combustión interna o por el flujo de refrigerante de un motor de celda de combustible.

Aunque el hierro es barato, es relativamente denso, por lo que el proceso es sólo efectivo en un 4,5% en peso. Además, se necesita de un catalizador para mantener la reacción a temperaturas prácticas de 80 a 200°C.

3. Transporte de hidrógeno

Las cuestiones de transporte de hidrógeno [1] están estrechamente relacionadas con los temas de almacenamiento. En general, las formas compactas son las más económicas para el transporte.

3.1. Transporte por tuberías

Cuando se trata de largas distancias, el transporte de hidrógeno por tuberías puede ser el medio más eficiente para transportar el combustible, similar a la forma en que se distribuye el petróleo o gas natural en todo el mundo.

Por las tuberías se puede transportar tanto hidrógeno gaseoso como líquido. A continuación se describirán estos medios de transporte.

3.1.1. Gasoductos

El hidrógeno puede ser conducido por tuberías de la misma forma que se hace con el gas natural. Para un determinado tamaño de tubería y presión de operación, al ser menos denso que el gas natural, la cantidad de materia y energía transportada es menor. Además, la densidad de energía del hidrógeno es sólo un tercio de la de gas natural y por lo tanto se deben

bombear tres veces más de hidrógeno gaseoso para obtener la misma cantidad equivalente de energía.

Para contrarrestar esta dificultad, las tuberías de hidrógeno son diseñadas para operar a mayor presión. Todas las bombas y equipos deben ser compatibles con el hidrógeno. Además, las tuberías de hidrógeno deben ser resistentes a la fragilización por hidrógeno con el fin de evitar la propagación de fisuras que debilitarían las paredes de las cañerías y llevarían a la rotura catastrófica de las mismas.

Hoy día existen en el mundo varios gasoductos de hidrógeno. En los EE.UU. hay 725 km de tuberías entre las de Texas, Indiana, Nueva Jersey y Louisiana. Varios gasoductos de hidrógeno se encuentran emplazados en Canadá. En Europa, existen en Alemania (210 km) y entre Bélgica y Francia (400 km). En comparación con los gasoductos de otros gases estas longitudes son cortas. Sin embargo, indican que el transporte de hidrógeno por gasoducto es rentable.

3.1.2. Tuberías de hidrógeno líquido

El hidrógeno se puede transportar en una tubería como un líquido pero sólo se realiza para distancias muy cortas. Estas tuberías requieren un muy buen aislamiento con el fin de mantener las temperaturas criogénicas y evitar la formación de dos fases (líquido/gas).

Las tuberías de transferencia para fluidos criogénicos suelen ser de tres tipos:

- No aisladas (tuberías desnudas)
- Aislamiento poroso.
- Aislamiento por vacío (puede estar combinado por multicapa o aislamiento en polvo).

Los gases criogénicos se transfieren a través de tuberías no aisladas en tramos de pequeña longitud. Este tipo de tuberías tienen la ventaja de su bajo costo, bajo mantenimiento, facilidad de diseño y adaptabilidad sobre el terreno. Las desventajas se centran

fundamentalmente en su alta conductividad térmica. Sin embargo, haciendo un estudio de la fuga energética y la caída de presión para este tipo de tuberías, se ha llegado a la conclusión que es plausible siempre y cuando el periodo de uso sea corto o si las instalaciones son de carácter temporal o experimental.

Los sistemas con aislamiento son los más utilizados. En el caso del oxígeno líquido o nitrógeno se emplean lana de vidrio, espuma de poliuretano o espuma de polimetano. Además, es necesario colocar una barrera de vapor en la cara exterior del aislamiento como protección frente al vapor de agua. Por la baja temperatura el oxígeno del aire puede condensar dentro del aislamiento. Esto aumenta el riesgo de explosión o incendio, razón por la cual no se emplean los aislamientos porosos con el hidrógeno líquido.

La forma más usual de aislamiento es emplear vacío, rodeando a modo de camisa la tubería de transferencia. Los tamaños varían desde un cuarto a veinte pulgadas de diámetro, las presiones van desde unos pocos kPa a 20 bares y las longitudes van desde unos pocos metros a un par de kilómetros.

Los materiales empleados en la construcción de los sistemas de transferencia criogénicos deben ser compatibles con las necesidades operativas. Si el material se va a utilizar estructuralmente es importante que mantenga la ductilidad a la temperatura de funcionamiento. La posibilidad de fragilización es un problema importante a tener en cuenta. Cuando el problema viene dado por la transmisión de calor se deben utilizar materiales de baja conductividad. También se deben considerar todos aquellos procedimientos auxiliares que contribuyan a la seguridad y eficiencia del sistema. El purgado antes y después del funcionamiento elimina problemas de contaminación que podrían desembocar en mezcla explosivas. Por lo tanto, las tuberías de transferencia deben disponer de instrumentación adecuada de temperatura y presión.

3.2. Transportes móviles

Dentro de los transportes móviles se encuentran los transportes en camiones, ferrocarriles o barcas. El hidrógeno se concentra en tanques de almacenamiento según el método y medio de transporte apropiado.

3.2.1. Transporte de hidrógeno gaseoso

El hidrógeno como gas a alta presión puede ser transportado en cilindros a presiones en el rango de 150 a 400 atm.

Los camiones están diseñados especialmente para llevar grandes cantidades de tubos de acero de alta resistencia unidos entre sí mediante un colector común (ver Fig. 24). Este diseño funciona bien en el suministro de pequeñas cantidades de hidrógeno, pero es muy ineficiente en términos de transporte de energía. El peso de los cilindros es tal que el gas representa sólo el 2 a 4% del peso de la carga.

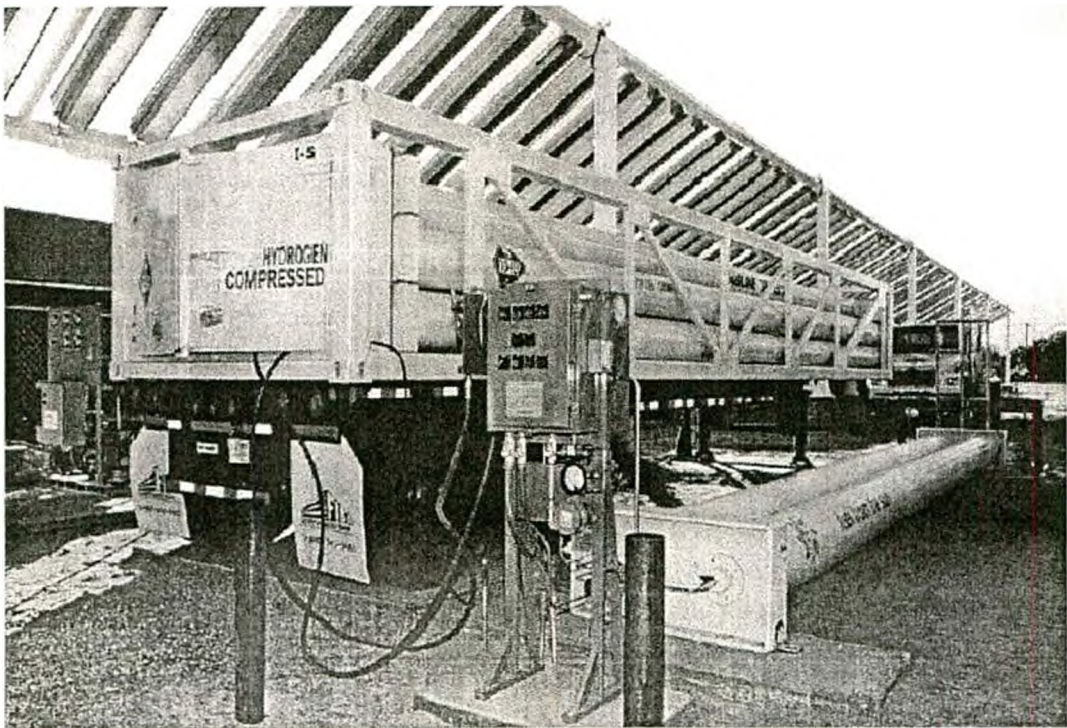


Figura 24. Tráiler con los cilindros de hidrógeno.

3.2.2. Transporte de hidrógeno líquido

El hidrógeno puede ser transportado como líquido criogénico en una doble pared o en tanques al vacío envuelto con un súper-aislante por medio de camiones, ferrocarriles o barcas (ver Fig. 25). El transporte de hidrógeno líquido es mucho más eficiente que el realizado como gas a alta presión cuando se necesitan grandes cantidades. Sin embargo, los costos de mantenimiento son mucho mayores para el transporte del hidrógeno líquido.

Como referencia, 70kg de hidrógeno líquido ocupa un volumen de 1000 L y requiere de un contenedor de transporte que pese entre 200 a 300 kg. Este mismo peso de hidrógeno para ser transportado como gas o hidruro, pero requeriría entre dos y cinco toneladas de contenedores.

El transporte por carretera se realiza en depósitos *Dewar* entre 48000 L a 52000 L, montados en camiones. Hay camiones especiales que son capaces de transportar depósitos de 80000L. Todos estos depósitos están equipados con aislamiento multicapa, con pérdidas estimadas por evaporación del 0,25% por día.

Las cisternas de ferrocarril para el transporte de hidrógeno líquido son también depósitos *Dewar* horizontales de forma cilíndrica con una capacidad de 10000 L sin embargo algunas cisternas especiales alcanzan la capacidad de 120000 L.

Las cisternas utilizadas en los buques de carga también son *Dewar*. Estos depósitos tienen una capacidad de un millón de litros. Un ejemplo de este tipo de servicio es el que se realiza entre Luisiana y el Kennedy Space Center en Florida, para los tanques de los transbordadores.

El hidrógeno se transporta en forma líquida por una cuestión económica. Un camión cisterna transporta, en hidrógeno líquido, el equivalente de 15 a 30 camiones de hidrógeno gaseoso a presión. Posteriormente el hidrógeno líquido se convierte a gas en la planta donde va a ser utilizado. La capacidad típica de estos convertidores es de hasta 3000 m³ / h .

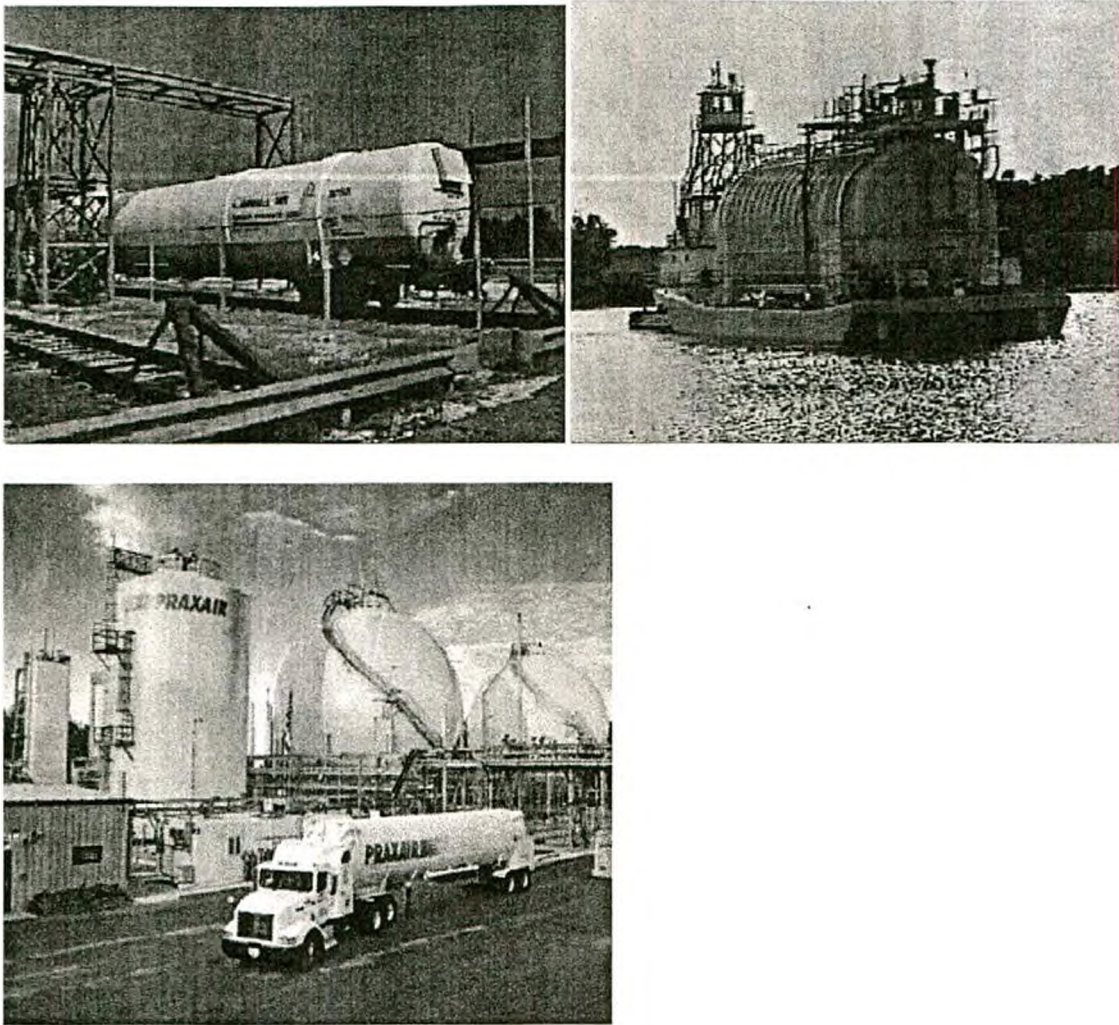


Figura 25. Transporte de hidrógeno líquido en ferrocarril (izquierda arriba), barcaza (derecha) y en camión (izquierda abajo).

3.3. Lugar de fabricación

El lugar de fabricación del hidrógeno simplifica la cuestión del transporte. La energía para la fabricación de hidrógeno se desplaza al sitio y así no es necesario transportarlo. Esta energía podría ser en forma de energía eléctrica, para un sistema de electrólisis, o un combustible fósil transportado por tuberías o en camiones, para un reformador.

La ineficiencia energética del transporte de hidrógeno y su alto costo se evitan cuando la fabricación se desplaza en el lugar donde se necesita el mismo, aprovechándose la eficiencia en el transporte de otras formas de energía, como por ejemplo, la electricidad y el gas natural.

Además, en el caso de los autos eléctricos a celdas de combustible, los usuarios podrán fabricar una parte del combustible en sus casas ya sea por reformado del gas natural de línea, con el fluido eléctrico por medio de la electrólisis o por medio de energías renovables como la eólica o la solar. Esta es una gran ventaja del hidrógeno como combustible.

4. Sumario

Si bien se considera al hidrógeno como un vector de energía limpia, hay que recalcar que actualmente el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón). A nivel mundial, aproximadamente el 48% del hidrógeno se produce a partir de gas natural, el 30% del petróleo, el 18% a partir del carbón y sólo el 4% a partir de la electrólisis del agua. De esta cantidad, cerca del 50% se usa en la producción de amoníaco para fertilizantes, 37% para el refinamiento de petróleo, 8% para la síntesis del metanol, 4% para la producción de otros productos químicos y 1% para el sector aeroespacial. De las 50 millones de toneladas anuales de hidrógeno que se producen y utilizan en todo el mundo se obtendría sólo el 2% de la demanda mundial de energía a la fecha. Esto muestra lo lejos que se está hoy por hoy en la producción de hidrógeno para fines energéticos, siendo su porcentaje actualmente despreciable en comparación a otros métodos. En el futuro se piensa al hidrógeno como el combustible químico más importante y de mayor impacto en el desarrollo humano. Esto será un gran desafío y requerirá de muchas inversiones.

Hay que recalcar que los métodos de reformado de etanol, si bien son menos eficientes que el de metanol y metano tiene la particularidad de que el etanol es un producto renovable e indirectamente lo que se obtiene es energía solar. La formación de CO_2 es un inconveniente pero no un problema, ya que tiene soluciones por métodos de captura que suelen ser relativamente baratos. Comparando el reformado de alcoholes con el de la electrólisis hoy día el primero es más rentable por los volúmenes que puede generar y segundo resulta finalmente

más rentable. Sin embargo el electrolizador tiene la ventaja de que es muy modulable. Es excelente y cómodo para pequeñas cantidades de hidrógeno y además se tiene acceso a oxígeno de alta pureza y es un equipo que no requiere casi mantenimiento.

A pesar de que la producción de hidrógeno con fines energéticos no está impuesta, hay que reconocer que hará más flexibles los sistemas de producción de energía. Por ejemplo, hoy día tanto las represas hidroeléctricas como las centrales nucleares requieren que toda la energía que generan sea consumida instantáneamente, esto hace que se tenga que estudiar los consumos eléctricos diarios de manera que no se desperdicie energía, quitándole esto flexibilidad al sistema. Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno podrían eliminar estos tipos de problemas dado que los excedentes de energía podrían ser utilizados o acumulados para producir hidrógeno que luego se utilizaría como combustible cuando fuese necesario. Esto haría a los otros sistemas más flexibles, con el consecuente ahorro de energía. Otra ventaja del hidrógeno como combustible es que la electrólisis es tan fácil de implementar que algunos particulares podrían generar su propia energía o reinyectarla en el sistema.

Con respecto a la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, si bien se está quemando un combustible no renovable hay que tener en cuenta que este proceso tiene una ventaja con respecto al quemado directo: sería posible producir y utilizar la energía con niveles de emisiones de los gases de efecto de invernadero y contaminantes del aire cercanas a cero con la captura y secuestro de CO_2 . Además, se podría obtener rendimientos bastante mayores de los que se logra con el quemado directo.

La Argentina se encuentra en una situación privilegiada para la producción de hidrógeno. El potencial hidroeléctrico de América del Sur y especialmente de la Argentina es el mayor de los cinco continentes. El potencial eólico se calcula en los 30GW de potencia, siendo hoy día

el único desarrollo relativamente importante la planta de Pico Truncado en la provincia de Santa Cruz [17].

La energía nuclear será una fuente muy importante de hidrógeno y se piensa que las centrales nucleares serán cruciales para la producción de hidrógeno necesaria para la conversión de los tradicionales autos a explosión a la de los autos eléctricos a hidrógeno.

La Argentina es un gran productor de biomasa que hoy en día se desperdicia en su mayor parte generándose gases de efecto invernadero por fermentación como el metano y el dióxido de carbono. Un estudio llevado a cabo en la provincia de Misiones demostró que lo que se desperdicia en viruta de madera de los aserraderos y los raleos alcanzaría para cubrir el 80% de toda la energía que actualmente consume la Provincia.

El uso generalizado del hidrógeno proveniente de combustibles fósiles o renovables, requerirá de una nueva y extensa infraestructura para producir, distribuir, almacenar y administrar el combustible a los automóviles o aplicaciones estacionarias como la generación de energía eléctrica.

En un ambiente de energía de hidrógeno, el transporte por tuberías representa la opción más económica. Sin embargo, las pérdidas por problemas de fragilización y difusión en el acero representan un desafío tecnológico. Los aceros que se utilizan para fabricar cañerías son bastante permeables al hidrógeno con la consecuente pérdida del mismo al medio ambiente.

El cuello de botella del uso del hidrógeno como combustible en vehículos es el almacenamiento a bordo. Hoy día se lo utiliza en el transporte de pasajeros en forma comprimida o produciéndolo *in situ* por medio del reformado de la gasolina (que se conocen con el nombre de autos híbridos que comercialmente son los que operan tanto con combustible fósil, motor de combustión interna, como con motor eléctrico, batería). En el futuro los nanomateriales de carbono son los candidatos potenciales para su almacenamiento.

Sin embargo, a pesar de la elevada área superficial de estos compuestos, especialmente la de los carbones nanoestructurados, la capacidad de almacenamiento es menor del 3% en peso.

El problema del transporte y almacenamiento del hidrógeno es uno de las trabas más importantes del uso de esta tecnología en forma masiva.

5. Referencias

1. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc. Vol. 13 (2001).
2. S. Srinivasan. *Fuel cells: From Fundamentals to Applications*. Springer Science, Business Media, LLC (2006).
3. M. Chocrón, M.C. Raffo Calderón, N. Amadeo, M. Laborde. "Effect of intraparticle diffusion on catalyst decay". *Chem. Eng. Sci.*, 51(5)(1996) 683-688.
4. F.J. Mariño, E.G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde. "Hydrogen from steam reforming of ethanol. characterization and performance of copper-nickel supported catalysts". *Int. J Hydrogen Energ.* 23(12)(1998) 1095-1101.
5. F. Mariño, M. Jobbagy, G. Baronetti, M. Laborde. "Steam reforming of ethanol using Cu-Ni supported catalysts". *Studies in Surf. Sci. and Cat.*, 130(2000) 2147-2152.
6. F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. "Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni". *Int. J. Hydrogen Energ.* 26(7)(2001) 665-668.
7. M. Jobbagy, F. Mariño, B. Schönbrod, G. Baronetti, M. Laborde. "Synthesis of copper-promoted CeO₂ catalysts". *Chem. Mater.* 18(2006) 1945-1950.
8. V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde. "Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method". *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31(2006) 21-28.

9. J. Comas, M.L. Dieuzeide, G. Baronetti, M. Laborde, N. Amadeo. "Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides". Chem. Eng. J., 118(1-2)(2006) 11-15.
10. V.A. Gregorini, D. Pasquevich, M. Laborde. "Price determination for hydrogen produced from bio-ethanol in Argentina". Int. J. Hydrogen Energ., 35(11)(2010) 5844-5848.
11. Hartstein, Arthur. *Hydrogen Production from Natural Gas*. Hydrogen Coordination Meeting (2003).
12. R. Gupta, editor. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*. CRS Press Taylor & Francis Group (2009).
13. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies: College of the Desert. Revision 0 (2001).
14. D. Rand and R. Dell. *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. The Royal Society of Chemistry (2008).
15. M. Mench. *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, Inc (2008).
16. J. Larminie and A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England (2003).
17. <http://www.h2truncado.com.ar/esp/planta.htm>

APÉNDICE B

Técnicas de producción de catalizadores

A partir de un trabajo anterior desarrollado por Favilla et al [1] se ha determinado que independientemente del método de síntesis, todo catalizador soportado en carbón queda unívocamente definido antes de comenzar la síntesis por medio de tres parámetros iniciales, i.e., el valor de la masa dada de sustrato carbonoso m_s , el volumen de reacción V_r y la concentración prefijada c_p de precursor. Estos tienen una gran importancia a la hora de definir los métodos de síntesis de catalizadores a escala industrial. Todos estos son parámetros externos prácticos y fácilmente controlables por el experimentador, cualquier otro parámetro podrá ponerse en función de estos tres. Teniendo en cuenta esto se puede calcular la masa total de precursor m_p en el volumen V_r como:

$$m_p = MWc_p V_r \quad (B.1)$$

En la masa m_s se adsorben todas las nanopartículas generadas durante la síntesis con lo que se obtiene una concentración másica porcentual que es igual a:

$$wt.\% = \frac{m_p}{m_p + m_s} 100 \quad (B.2)$$

En el caso de la síntesis de catalizadores de Pt dado que el ECSA sólo depende de c_p [1], existen dos metodologías generales de síntesis respecto a este parámetro: a) dejar c_p constante variando m_s y/o V_r o b) variar c_p dejando m_s y/o V_r constantes. En el primer caso se obtendrán catalizadores con el mismo d y ECSA independientemente del valor de wt.% y en el segundo caso para los mismos o diferentes valores de wt.% se obtendrán diferentes d y ECSA. En los dos casos el valor del wt.% dependerá sólo de m_s y m_p , no existiendo a

priori ninguna correlación entre el ECSA y wt.%. La razón de exponer estas consideraciones es que en la literatura [2] se informa que los valores experimentales de ECSA disminuyen con el aumento de wt.%. Según estas consideraciones no tiene sentido comparar diferentes resultados si no se conocen bien estos parámetros de síntesis. Esta es la razón de porque el gráfico de ECSA vs. wt.% en la ref. [2], donde se presenta un sumario de trabajos en una misma figura, presenta tanta dispersión.

La concentración c_p^i está relacionada a wt.% según:

$$\frac{1}{c_p^i} = \frac{MW}{f_C} \frac{(100 - \text{wt.}\%) }{\text{wt.}\%} \quad (B.3)$$

donde definimos una restricción f_C igual a:

$$f_C = m_s / V_r = c_p^i MW (m_s / m_p) = c_p^i MW (100 - \text{wt.}\%) / \text{wt.}\% \quad (B.4)$$

Remplazando la ec. (B.3) en la ec. (34) del capítulo de Resultados y Discusión, se tiene finalmente una expresión para el ECSA en función de la concentración en peso del catalizador:

$$\text{ECSA} = \eta_A F(\alpha) \left(\frac{36\pi\rho_{nc}}{f_C \rho_M^2} \right)^{1/3} \left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%} \right)^{1/3} \quad (B.5)$$

La ec. (B.5) da una relación entre el ECSA y wt.%, para lo cual es necesario definir la restricción f_C .

Influencia de diferentes restricciones f_C en las síntesis

Si se impone una restricción adicional entre las variables experimentales (i.e., m_s , V_r y/o c_p^i) se puede obtener una relación particular entre el ECSA y wt.%. Teniendo en cuenta esto, se puede desarrollar una ecuación con una restricción f_C que permita obtener una relación bien definida entre el ECSA y wt.%. *Con esto demostramos categóricamente que en general*

esto sucede naturalmente debido a que el método particular de síntesis que se lleva a cabo siempre tiene una restricción implícita. Esta es la razón por la cual siempre se observa una dada correlación entre el ECSA y wt.% , como se mostrará en los siguientes ejemplos, que son todos los casos posibles.

Método i) c_p^i constante, variando m_s y/o V_r

En estas condiciones el ECSA será constante y se podrá variar wt.% variando m_s y/o V_r .

Teniendo en cuenta el último término de la ec. (B.4) se tendrá un f_c que depende sólo de wt.% dado que c_p^i es constante en este caso, i.e., $c_p^i = \text{Cst}$. Suplantando este factor en la ec. (B.5) se tiene que:

$$\text{ECSA} = \eta_A F(\alpha) \left(\frac{36 \pi \rho_{np}}{MW \rho_M^2 \text{Cst}} \right)^{1/3} \quad (\text{B.6})$$

Esto muestra que ECSA es el mismo independientemente del valor de wt.% y sólo es función de la c_p^i predeterminada. Este caso fue verificado experimentalmente por nosotros (en ref. [1] Tabla I) donde se obtuvo, con un c_p^i de 2mM, el mismo ECSA de $63 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para cuatro síntesis con un wt.% nominal igual a 10, 20, 30 y 40%.

Método ii) c_p^i variable, con wt.% constante

En el caso de las síntesis donde se mantiene constante el cociente m_s/m_p , ya sea variando m_s y/o V_r se obtendrá, para el mismo valor de wt.%, diferentes valores de ECSA .

Suplantando el último término de la cc. (B.4) en la cc. (B.5) se tendrá que:

$$\text{ECSA} = \eta_A F(\alpha) \left(\frac{36 \pi \rho_{np}}{MW \rho_M^2} \right)^{1/3} c_p^{i \cdot 1/3} \quad (\text{B.7})$$

Donde se tiene una variación del ECSA con la inversa de la raíz cúbica de c_p^i . Este caso fue verificado experimentalmente por nosotros (en ref. [1] Tabla II y Fig. 7) donde se obtuvo diferentes valores de ECSA con el mismo wt.% nominal igual a 10%, que verificaban la ec. (B.7), dentro de ciertos límites de valores de c_p^i .

Método iii) c_p^i variable, con $f_c = m_s/V_r$ constante

En el caso en que f_c es constante, experimentalmente se obtiene una relación proporcional entre el ECSA y $\left(\frac{100 - \text{wt.}\%}{\text{wt.}\%}\right)^{1/3}$ como predice la ec. (34) del capítulo de Resultados y Discusiones. Desde el punto de vista de la fabricación a gran escala, utilizar este método es conveniente para obtener grandes cantidades de catalizador. Esto es debido a la diferencia de densidades entre el soporte y el metal catalítico, (i.e.. $\rho_{Pt}/\rho_s \approx 200$). Variando c_p^i , las variaciones en m_p se logran fácilmente sin cambiar el volumen de la reacción y la masa del soporte. El problema de este método es que el ECSA disminuye a medida que aumenta el valor de wt.% como se observa en el catalizador E-Tek [3,4].

Referencias

1. Favilla, P.C., Acosta, J.J., Sercovich, D.J., Schvezov, C.E., Collet-Lacoste, J.R., "Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells". Chem. Eng. Sci. 101(2013) 27-34.
2. Nores-Pondal, F.J., Vilella, I.M.J., Troiani, H., Granada, M., de Miguel, S.R., Scelza, O. A., Corti, H.R., "Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods". Int. J Hydrogen Energ. 34(19)(2009) 8193–8203.

3. Maillard F., Martin M., Gloaguen F., Léger J-M. "Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition". *Electrochim. Acta*, 47(2002) 3431–3440.
4. Geniès, L., Faure, R., Durand, R., "Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media". *Electrochim. Acta* 44(8-9)(1998) 1317–1327.

APÉNDICE C

Medidas eléctricas de celdas de litio ion, EIS

En esta tesis se realizó el estudio de los parámetros de ajuste de una celda prismática de litio-ion, de 12 Ah de capacidad total, variando el potencial de circuito abierto y la carga de la celda, midiéndose en ambos casos sus respectivas impedancias faradaicas. Una vez que se obtuvieron los diagramas de impedancia experimentales se realizó el ajuste con el modelo físico-matemático que fue desarrollado en la tesis de maestría [1,2].

El estudio se llevó a cabo al potencial de circuito abierto, para distintos estados de carga, teniendo en cuenta los diferentes picos y valles que aparecen en las medidas de capacidad diferencial (ver Fig. 1). *El circuito de ajuste desarrollado por nosotros fue el mismo para todos los potenciales y se muestra en la Fig. 2.* En la Figura 3 se muestra el ajuste detallado, obtenido con este circuito, sobre la medida hecha en el estado de máxima carga: E_0 de 4,02V (SOC 100%) y a 20°C.

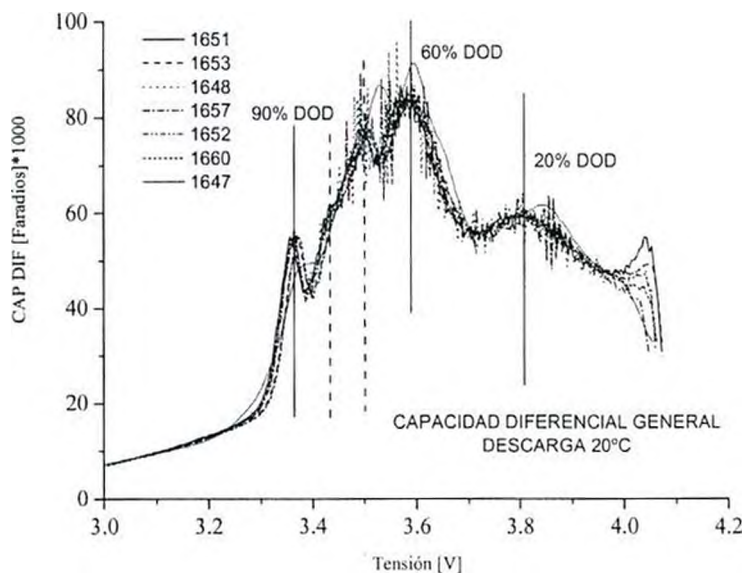


Figura 1. Capacidades diferenciales de un conjunto de 8 celdas prismáticas de Li-ion 12Ah. Descarga a C/5 y a 20°C.

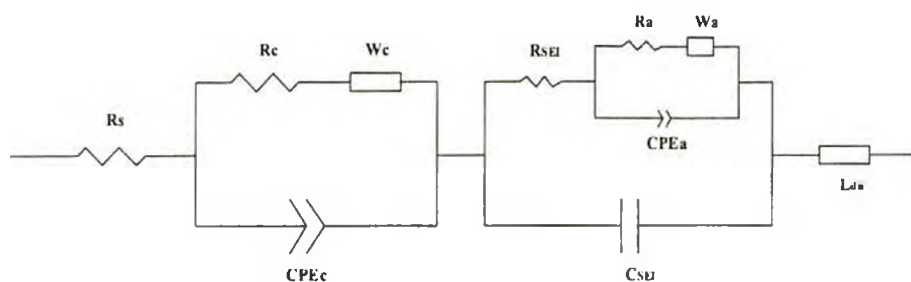


Figura 2. Esquema del circuito equivalente *desarrollado por nosotros* para el ajuste de los diagramas de impedancia de las celdas prismáticas de Li-ion de 12 Ah.

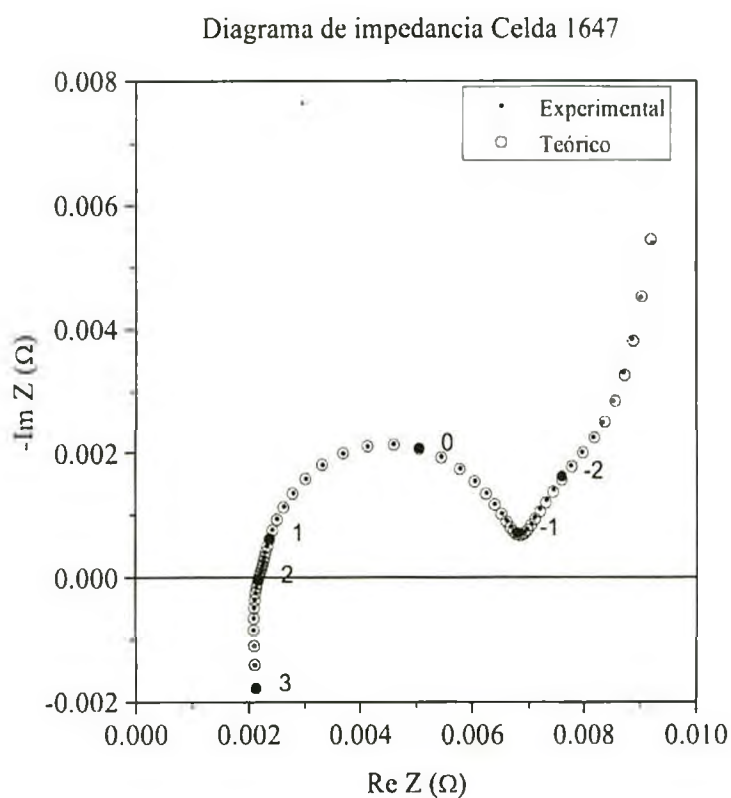


Figure 3. Ajuste del diagrama de impedancia de una celda prismática de Li-ion 12Ah. E_0 de 4,02V (SOC 100%) y a 20°C, *con el circuito equivalente desarrollado por nosotros*.

Impedancia a distintos potenciales E_0 de valles y picos

En la Figura 4 se muestran los diagramas obtenidos a corriente cero para distintos estados de carga de la celda. Tanto los picos como los valles se refieren a los picos y valles observados en las medidas de la capacidad diferencial. Los puntos intermedios son potenciales

correspondientes a valores intermedios entre un pico y un valle. La razón de haber elegido estos valores es debido a que la celda presenta en éstos cambios muy abruptos en la capacidad diferencial, y la idea era ver qué cambiaba a nivel de los parámetros de ajuste de los diagramas de impedancia. El hecho de que existan zonas de potencial con diferente capacidad diferencial plantea que la acumulación de litio sobre los electrodos no es uniforme y está más o menos favorecida según el potencial. Esto puede estar relacionado con la creación de fases más estables a distintos potenciales. En la Figura 5 se muestra un gráfico de la impedancia relativa, obtenida de estos diagramas, en función del potencial de la celda. No se observa una correlación entre los picos y valles pero si se ve que la impedancia es alta en los extremos de carga y descarga y tiene un mínimo cerca de 3,7 V.

En la Tabla I se dan los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes con el esquema de la Fig. 2.

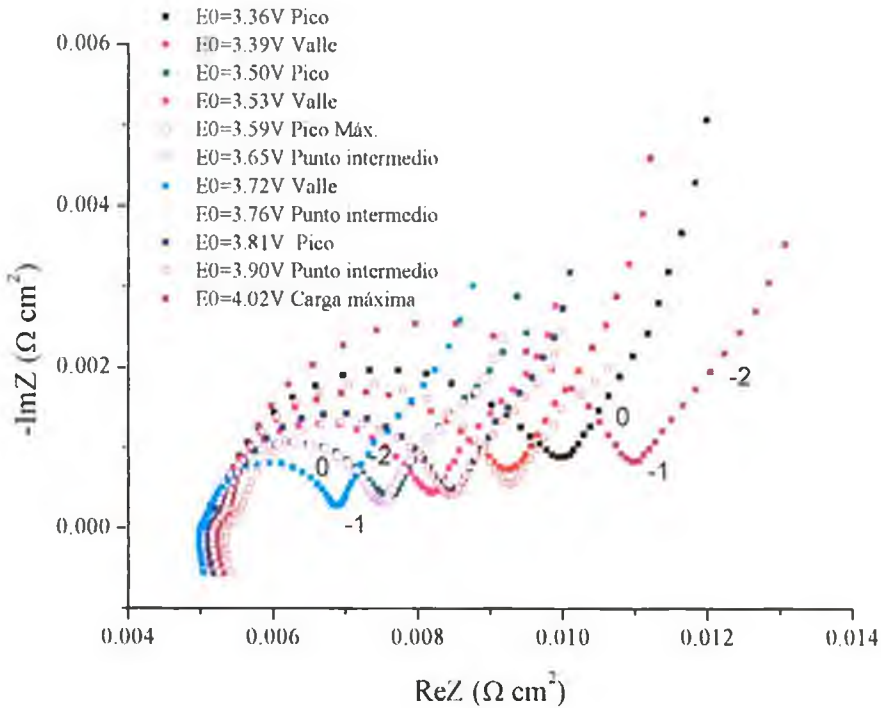


Figure 4. Diagramas de impedancia de una celda prismática de 12Ah a distintos potenciales E_0 y a 20°C.

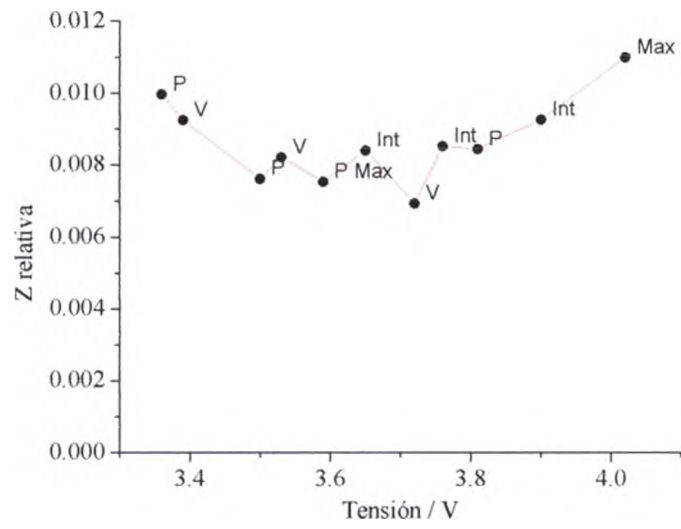


Figure 5. Impedancia relativa en función de la tensión medida de picos, valles y zonas intermedias.

E_0	R_s	R_c	Y_c	α_c	R_{SEI}	R_a	Y_a	α_a	C_{SEI}	σ_c/L_c	L_c^2/D_c	σ_a/L_a	L_a^2/D_a	L_{Ind}	α_{Ind}
3,36	$4,95 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	65,1	0,626	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$6,06 \cdot 10^{-2}$	30,5	$5,45 \cdot 10^{-3}$	6,66	$1,80 \cdot 10^{-3}$	5,77	$1,67 \cdot 10^{-7}$	0,921
3,39	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$5,71 \cdot 10^{-4}$	25,4	0,616	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	29,1	$4,30 \cdot 10^{-3}$	6,82	$8,97 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-7}$	0,838
3,5	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-4}$	13,8	0,824	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$7,69 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$7,39 \cdot 10^{-2}$	27,3	$2,51 \cdot 10^{-3}$	1,08	$5,73 \cdot 10^{-4}$	0,64	$4,37 \cdot 10^{-7}$	0,826
3,52	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-4}$	28,1	0,678	$9,70 \cdot 10^{-4}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$7,25 \cdot 10^{-2}$	28,3	$2,59 \cdot 10^{-3}$	13,3	$4,64 \cdot 10^{-4}$	2,43	$3,57 \cdot 10^{-7}$	0,851
3,59	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$	16,5	0,750	$4,22 \cdot 10^{-4}$	$5,94 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$6,99 \cdot 10^{-2}$	27,6	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$4,75 \cdot 10^{-4}$	0,31	$4,00 \cdot 10^{-7}$	0,844
3,65	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$6,68 \cdot 10^{-4}$	16,2	0,658	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$	29,5	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,933	$4,57 \cdot 10^{-4}$	10,6	$1,35 \cdot 10^{-6}$	0,724
3,72	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	51,8	0,571	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$9,18 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-1}$	30,3	$2,27 \cdot 10^{-3}$	8,40	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,65	$3,93 \cdot 10^{-7}$	0,847
3,76	$5,04 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$	18,2	0,706	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$6,66 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-1}$	28,9	$2,55 \cdot 10^{-3}$	11,6	$2,92 \cdot 10^{-4}$	0,43	$4,19 \cdot 10^{-7}$	0,846
3,81	$4,65 \cdot 10^{-3}$	$7,68 \cdot 10^{-4}$	16,7	0,625	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$	30,8	$3,30 \cdot 10^{-3}$	29,9	$3,25 \cdot 10^{-4}$	2,54	$1,90 \cdot 10^{-6}$	0,693
3,9	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$	9,72	0,802	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$	30,0	$2,64 \cdot 10^{-3}$	27,0	$4,73 \cdot 10^{-4}$	2,45	$1,23 \cdot 10^{-6}$	0,728
4,02	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$7,51 \cdot 10^{-4}$	14,6	0,654	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$7,66 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	30,4	$3,00 \cdot 10^{-3}$	3,09	$5,88 \cdot 10^{-4}$	1,61	$2,90 \cdot 10^{-6}$	0,649

Tabla I. Resumen de los parámetros de ajuste de EIS a distintos E_0 .

Variaciones de las resistencias en función de E_0 a corriente cero

Estas resistencias calculadas a partir de los ajustes de los diagramas de impedancia son las resistencias a corriente cero sobre cada uno de los electrodos, el SEI y el electrolito. La evaluación de estas resistencias es importante porque son las causantes de la caída de potencial cuando se le demanda corriente a la celda y sirven para evaluar el envejecimiento de la celda estudiando su variación con el tiempo. Estos valores son los máximos que tiene la celda a ese potencial porque son los valores a corriente cero, donde la resistencia es máxima. La resistencia del electrolito (R_s) no presentó cambios en función del potencial y su valor fue del orden de los 5 m Ω . La resistencia del cátodo (R_c) del óxido mixto y la resistencia de la SEI (R_{SEI}) fueron muy bajas y casi no presentaban cambios con el potencial. Sin embargo, la resistencia del ánodo presentó un mínimo a 3,7 V lo que muestra que la causa de la disminución de la impedancia relativa y la forma de la curva en la Fig. 5 es debido mayormente a una disminución de la resistencia en el ánodo (R_a) del electrodo carbonoso. Sin embargo, estos no son los únicos elementos disipativos de la celda, a estos hay que agregar los generados en los CPE_c y CPE_a , que al ser elementos distribuidos presentan un aumento de la resistencia con la disminución de la frecuencia. Los aportes de estos elementos fueron más importantes en los extremos de carga (4,02V) y descarga (3,36V), como se puede apreciar en la Fig. 5. Estas pérdidas de energía están asociadas a procesos de reordenamiento dentro de los materiales activos y son típicos de estos sistemas con altas capacidades de adsorción de material activo.

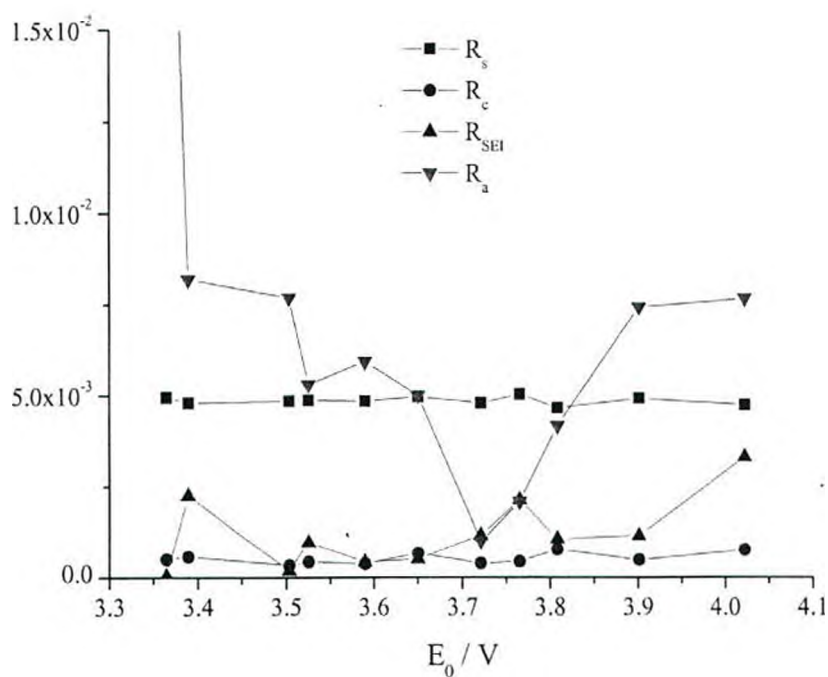


Figure 6. Parámetros de ajuste R_s , R_c , R_{SEI} y R_a a distintos E_0 .

La capacidad del SEI

En la Figura 7 se presentan los resultados de la capacidad del SEI que se la tomó como una capacidad pura. Los valores son bastante similares a todos los potenciales, con una pequeña disminución entre 3,5 y 3,6 V.

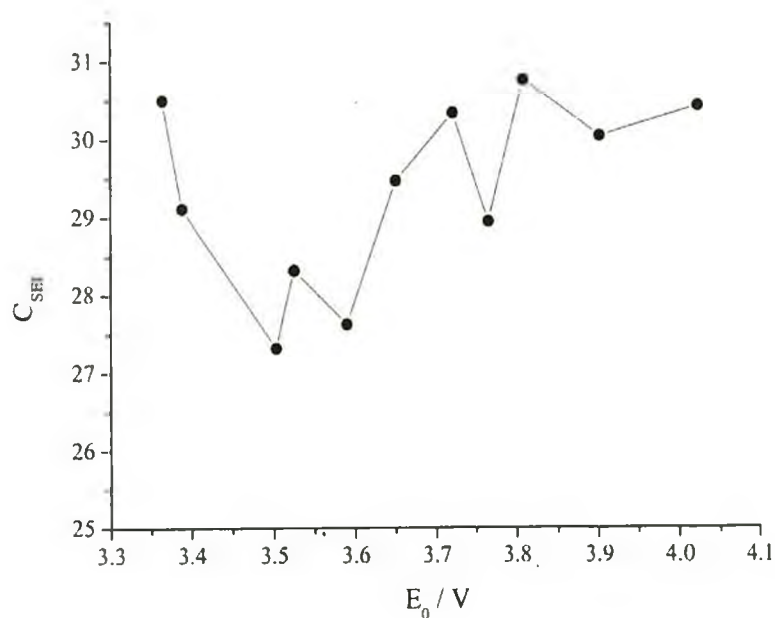


Figure 7. Parámetros de ajuste C_{SEI} a distintos E_0 .

Impedancia a distintas corrientes

A manera exploratoria se estudió a un potencial fijo (3,65 V) el efecto de la aplicación de una corriente estacionaria sobre los diagramas de impedancia. En el caso de celdas de litio ion, la corriente no puede ser muy alta dado que se necesita que durante toda la medida el potencial inicial no cambie demasiado, de manera de definir los valores calculados a ese estado de carga. Las corrientes fueron del 1,6% como máximo de la capacidad de la celda (12Ah), o sea la corriente necesaria para descargarla del DOD de 0 a 100% en una hora. En la Figura 8 se muestran los diagramas de impedancia obtenidos y en la Tabla II se dan los valores obtenidos de los parámetros del ajuste con el esquema de la Fig. 2.

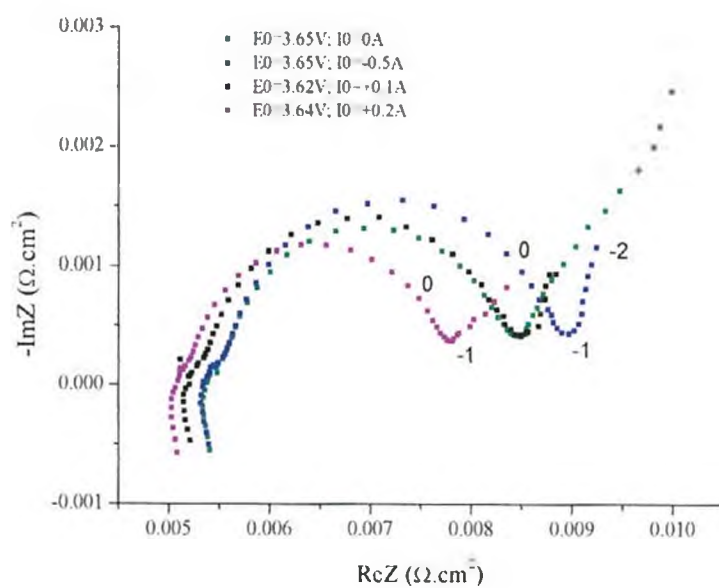


Figure 8. Diagramas de impedancia de una celda prismática de 12 Ah a distintas corrientes y a 20°C.

I / A	R _s	R _C	Y _C	α _C	R _{SEI}	R _s	Y _s	α _s	C _{SEI}	σ _c /L _c	L _c ² /D _c	σ _s /L _s	L _s ² /D _s	L _{ind}	α _{ind}	R _{SEI} C _{SEI}
-0,5	4,89 10 ⁻³	7,87 10 ⁻⁴	17,2	0,634	2,25 10 ⁻³	1,00 10 ⁻³	4,17 10 ²	1,61 10 ⁻³	29,9	2,86 10 ⁻³	0,974	2,16 10 ⁻⁴	7,62	2,08 10 ⁻⁶	0,673	6,72 10 ⁻²
0	4,98 10 ⁻³	6,68 10 ⁻⁴	16,2	0,658	5,05 10 ⁻⁴	5,00 10 ⁻³	2,75 10 ²	2,06 10 ⁻²	29,5	2,53 10 ⁻³	0,933	4,57 10 ⁻⁴	10,6	1,35 10 ⁻⁶	0,724	1,49 10 ⁻²
0,1	4,95 10 ⁻³	5,62 10 ⁻⁴	37,9	0,626	1,59 10 ⁻³	3,64 10 ⁻³	5,34 10 ²	5,97 10 ⁻²	29,7	3,58 10 ⁻³	0,751	5,14 10 ⁻⁴	10,0	5,81 10 ⁻⁷	0,791	4,71 10 ⁻²
0,2	4,65 10 ⁻³	6,79 10 ⁻⁴	23,5	0,591	1,99 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,58 10 ³	2,0 10 ⁻¹	30,2	4,33 10 ⁻³	1,78	8,00 10 ⁻⁴	8,64	1,00 10 ⁻⁶	0,760	6,01 10 ⁻²

Tabla II. Resumen de los parámetros de ajuste de EIS a distintas corrientes.

Variaciones de las resistencias en función de la corriente

En la figura 9 se presentan los valores de las resistencias obtenidas para diferentes corrientes. La resistencia del electrolito (R_s) no presentó casi cambios en función del potencial y su valor fue del orden de los 5 m Ω . La resistencia del cátodo (R_c) presentó los valores mínimos y no varió apreciablemente con la corriente. La resistencia R_a fue máxima a corriente cero y disminuyó al aumentar el módulo de la corriente en carga o descarga. Lo mismo sucedió con la resistencia de la SEI (R_{SEI}) pero en forma inversa, fue mínima a corriente cero y se incrementó al aumentar el módulo de la corriente. Por otro lado, también se observó un efecto similar en el valor de la capacidad del C_{SEI}^* como se muestra en la Fig. 10. Sin embargo, los valores son todos muy similares, del orden de los 30 F. Esto muestra que la constante de tiempo del SEI, que es igual a: $R_{SEI} C_{SEI}^*$, se incrementa a medida que aumenta el módulo de la corriente (Fig. 11).

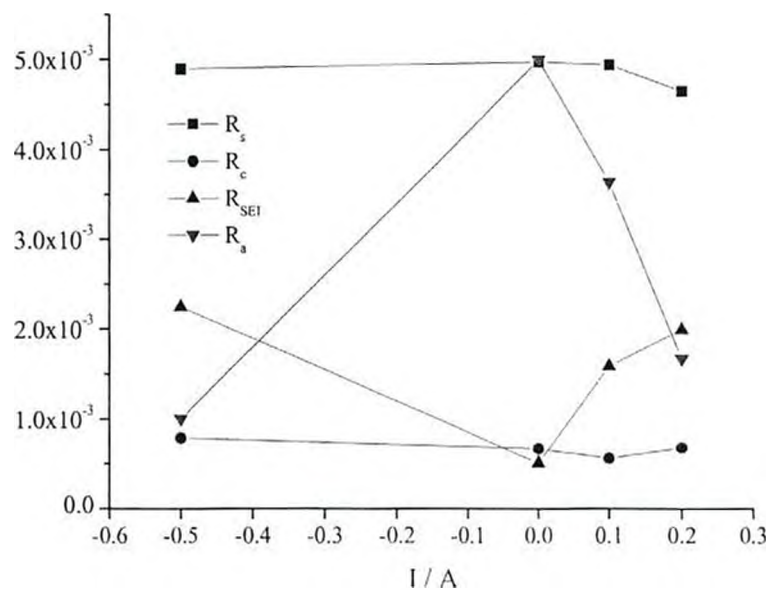


Figure 9. Parámetros de ajuste R_s , R_c , R_{SEI} y R_a a distintas corrientes.

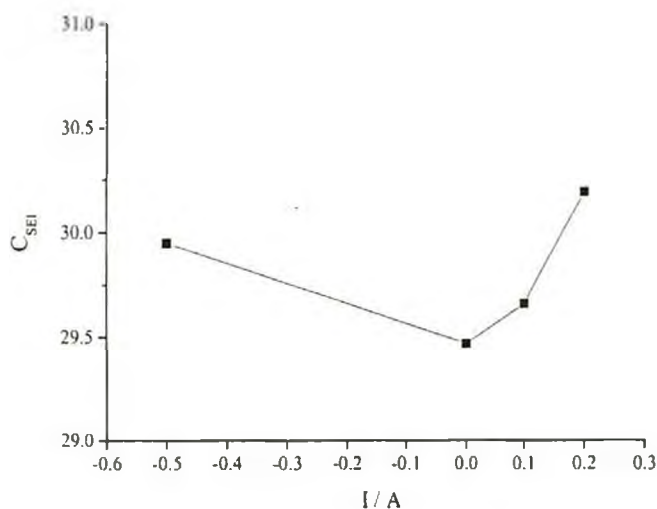


Figure 10. Parámetros de ajuste C_{SEI} a distintas corrientes.

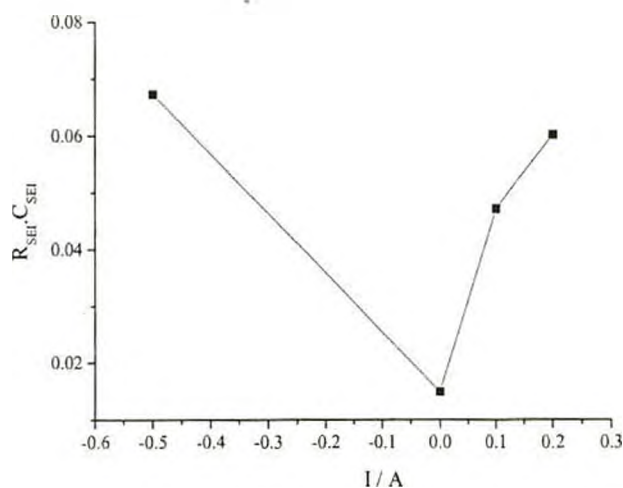


Figure 11. Relación entre $R_{SEI} \cdot C_{SEI}$ y la corriente.

Referencia

1. J.J. Acosta. "*Caracterización eléctrica y electroquímica de celdas de litio-ion*" Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto J. Sabato. 2009.
2. J.J. Acosta, P.C. Favilla, C.E. Schvezov, J.R. Collet-Lacoste. "*Electrical and electrochemical characterization of lithium ion cells*" Annual Meeting Supplemental Proceedings TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2013.

Publicaciones y participación en congresos

Durante el periodo de esta tesis de doctorado se publicaron los siguientes trabajos:

Artículos científicos en scopus:

Acosta J.J., Favilla P.C., Schvezov C.E., Collet-Lacoste J.R. "Electrical and electrochemical characterization of lithium ion cell". TMS2013 TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2013 Annual Meeting Supplemental Proceedings. San Antonio, TX; March 2013, pp. 547-554.

Favilla, P.C., Acosta, J.J., Sercovich, D.J., Schvezov, C.E., Collet-Lacoste, J.R. "Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells". Chem. Eng. Sci. 101(2013) 27-34.

Favilla P.C., Acosta J.J., Schvezov C.E., Collet-Lacoste J.R. "Understanding the size control mechanism for Pt/C catalysts made using polyol method". TMS2013 TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2013 Annual Meeting Supplemental Proceedings. San Antonio, TX; March 2013, pp. 165-172.

Congresos internacionales:

Acosta J.J., Favilla P.C., Schvezov C.E., Collet-Lacoste J.R. "Electrical and electrochemical characterization of lithium ion cell". TMS2013 TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2013. San Antonio, TX; March 2013.

Favilla P.C., Acosta J.J., Schvezov C.E., Collet-Lacoste J.R. "Understanding the size control mechanism for Pt/C catalysts made using polyol method". TMS2013 TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2013. San Antonio, TX; March 2013.

Jorge J. Acosta, Pablo C. Favilla, Carlos E. Schvezov y Juan R. Collet-Lacoste. "Síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos basados en Pt soportados en carbón". 13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013, Iguazú Misiones, Agosto de 2013.

Acosta J.J., Favilla P.C., Schvezov C.E., Collet-Lacoste J.R. "Caracterización eléctrica de celdas de litio-ion". Cuarto Congreso Nacional–Tercer Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía–HYFUSEN 2011, Mar del Plata, Junio de 2011.

J.J. Acosta, J.R. Collet-Lacoste, P. Favilla, C.E. Schvezov. "Caracterización eléctrica y electroquímica de celdas de litio-ion" IBEROMET XI, X CONAMET/SAM, Viña del Mar, Chile, Noviembre de 2010.

Otros

Exposición "Misiones Innova 2010". Presentación de un electrolizador de 10 litros/hora. P.C. Favilla, J.J. Acosta, J.R. Collet Lacoste.