

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

**Propiedades de materiales para el conjunto
membrana/electrodo de pilas de combustible PEM ^(*)**

Ing. Federico José Nores Pondal

Director

Dr. Horacio Roberto Corti

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

República Argentina

2009

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

Resumen

Entre los componentes de la pila que presentan un desafío tecnológico y cuya optimización es deseable, se encuentran los catalizadores catódicos y la membrana de electrolito polimérico, objetos de este trabajo de tesis. Actualmente se desarrollan numerosos estudios de catalizadores tendientes a mejorar la cinética lenta de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), basados por ejemplo en aleaciones bimetálicas de base Pt que han demostrado, por un lado, aumentar la eficiencia de la RRO, y por otro han permitido bajar los costos al disminuir la cantidad de metal precioso del catalizador. Los esfuerzos actuales se orientan también a encontrar una membrana que pueda reemplazar a la membrana Nafion[®], utilizada en la gran mayoría de las pilas de combustibles a pesar sus inconvenientes, como la imposibilidad de utilizarlas a temperaturas mayores de 100 °C o la alta permeabilidad al metanol en pilas PEM de metanol directo.

El objetivo de esta tesis consistió por un lado en la caracterización térmica de membranas de ABPBI preparadas en nuestro grupo, como de membranas de polibenzimidazol comercial (PBI) y Nafion[®], equilibradas a diferentes actividades de agua y en mezclas de agua-metanol, por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB). A bajas temperaturas, menores a -73 °C, se observaron transiciones débiles atribuibles a la transición vítrea del polímero en el caso del Nafion, y en el caso del ABPBI y PBI, a la transición vítrea del ácido fosfórico que dopa la membrana. En algunos casos se detectó la presencia de una cantidad considerable de agua que cristaliza dentro de las membranas, a unos pocos grados Celsius bajo cero, reduciendo su conductividad y dificultando el arranque de la pila, y que puede usarse como un criterio al momento de seleccionar la membrana para aplicaciones a baja temperatura.

Un segundo objetivo fue la síntesis de catalizadores de Pt y de aleación de PtCo, soportados sobre carbón Vulcan XC-72, utilizando cuatro métodos químicos de preparación diferentes. Los catalizadores fueron caracterizados estructuralmente: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) acoplada con espectroscopía dispersiva en energía (EDX), espectroscopía de fotoelectrones (XPS); químicamente: quimisorción de hidrógeno y deshidrogenación de ciclohexano; y electroquímicamente: voltametría cíclica en electrodo de carbono vítreo, semi-pila y pila de combustible. Los métodos químicos utilizados para la síntesis, probaron producir catalizadores con actividades comparables, y en algunos casos superiores, a la de los catalizadores comerciales; y se presentan como métodos simples de baja temperatura, fácil implementación a gran escala y bajo costo.

Abstract

Among the components of the fuel cell that present a technological challenge and for which optimization is desirable, can be mentioned the cathode catalysts and the proton exchange membrane (PEM); objectives of this thesis. Several studies are currently being carried out in order to improve the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR), using bimetallic Pt based alloys, that have shown an improved activity towards the ORR compared to pure Pt and allowed to lower the cost by diminishing the amount of precious metal. Current efforts focus also on finding a membrane that could replace Nafion[®], used in most of the fuel cells even with all its inconvenient, i. e. the impossibility to use them over 100 °C or its high permeability to methanol in direct methanol PEM fuel cells.

One first objective of this thesis consisted in the thermal characterizations by differential scanning calorimetry (DSC) of ABPBI (polibenzimidazol) membranes prepared in our group, together with commercial polibenzimidazol (PBI) and Nafion[®] membranes, equilibrated at different water activities and in water-methanol solutions. Weak transitions were observed at temperatures lower than – 73 °C, which were attributed to the glass transition of the polymer in the case of Nafion, and to the glass transition of the phosphoric acid doping the membrane, in the case of ABPBI and PBI. In some cases, a considerable amount of water that crystallizes inside the membrane was observed, a few degrees below zero Celsius, reducing its conductivity and affecting the start up of the fuel cell. Freezable water could be used as a criteria for selection of the membrane material for low temperature application.

A second objective was the synthesis of Pt and PtCo alloy catalysts, supported on Vulcan XC-72 carbon, using four different chemical methods. The structure of the catalysts was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A chemical characterization was performed by hydrogen chemisorption and cyclohexane dehydrogenation; and electrochemically characterization by cyclic voltammetry on glassy carbon, half fuel cell and fuel cell. The chemical methods used have proved to produce catalysts with similar, and in some cases even higher, activities than commercial ones, and have the advantages of being simple, low temperature methods with good scalability properties and low cost.

Agradecimientos

Quiero dejar mi sincero agradecimiento a todas aquellos que hicieron posible este trabajo de tesis:

A mi director, el Dr. Horacio Roberto Corti, por la autonomía que me dio en el trabajo, por su rigurosidad científica y por haber sabido orientarme de manera objetiva a lo largo de estos años que nos dieron también la oportunidad de conocernos mejor.

Al Dr. Alejandro Franco, a quien considero un amigo personal, por haberme invitado a realizar una pasantía de trabajo en el grupo de componentes de pilas PEM de Grenoble (Francia), una experiencia invaluable. Quiero hacer extensivo este agradecimiento a Nicolas Bardi, jefe del laboratorio, quien autorizó mi estadía.

Al Dr. Nicolas Guillet, por su orientación y discusiones sobre electroquímica.

A la Dra. Pilar Buera, por su buena predisposición y apoyo en las medidas de propiedades térmicas.

A los doctores Sergio de Miguel, Julieta Vilella y Osvaldo Scelza, por su colaboración y por haberme recibido tan cordialmente durante el mes de trabajo que compartí en su laboratorio, el INCAPE, Santa Fe.

A los doctores Élica Hermida, Arnaldo Visintin y Enrique Vallés por haber aceptado ser jurado de mi tesis.

Al Dr. Ernesto Calvo por la colaboración y apoyo financiero a través del Programa de Promoción de la Formación Tecnológica en los primeros meses de trabajo.

A mis compañeros de laboratorio y oficina de la CNEA, en particular a Liliana Díaz, Graciela Abuin, Paula Longinotti, Florencia Mazzobre y Julián Gelman Constantin, por su colaboración y compañía desde los comienzos, pero también a todo el resto del grupo con sus integrantes más recientes.

A mis compañeros del grupo de electroquímica de la UBA: Victoria Flexer, Doris Grumelli, Miguel Vago y Silvina Rotacher. A los del grupo de alimentos: Silvia Matiacevich, Carolina Schebor, Nuria Acevedo y Patricio Santagapita.

A mis compañeros del grupo de pilas de combustible de Grenoble: Jenny Jonquille, Zamir Rachidi, Olivier Lemaire, Eric, Benoît, Zamira, Christine, Dominique, etc.

Un agradecimiento especial a Griselda Polla, Miguel Torres, Laure Guetaz y Eric De Vito, por la ayuda experimental.

A la CNEA y CONICET por la beca doctoral recibida. Al CEA (Francia) y Fundación Antorchas, por el apoyo financiero.

A María Pelliza, por la confianza depositada, sus consejos certeros y su apoyo.

A mis compañeros y amigos Christian Navntoft, Sebastián Rodríguez y Hernán Sokolowsky.

A Laura, por su cariño, paciencia y comprensión. Y a Santi por nuestras charlas, siempre interesantes, y los paseos compartidos.

Por último, este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo incondicional de mi familia: papá José Roque que me acompaña desde arriba, mamá María del Carmen, mis hermanos: José Agustín, Santiago y Alejandro, mi prima y hermana: Evi, mi sobrina Paulita. Aunque a la distancia, siempre estuvieron presentes. A tío Pedro y Sonia.

A todos ellos entonces, gracias una vez más por su colaboración y buenos momentos compartidos...

A la memoria de mi padre...

A mi madre y mis hermanos...

A mi prima y hermana Evi...

A Laura...

Índice general

1 Introducción

1.1	Generalidades.....	21
1.2	La pila de combustible.....	22
1.2.1	Origen.....	22
1.2.2	Principio de funcionamiento.....	23
1.2.3	Aspectos termodinámicos.....	25
1.2.4	Curva de polarización.....	27
1.2.5	Tipos de pilas de combustible.....	28
1.3	Pila de combustible de membrana de intercambio de protones.....	30
1.3.1	Membrana.....	30
1.3.2	Electrodo difusor de gases	33
1.3.2.1	Capa difusora de gases.....	33
1.3.2.2	Capa activa – Electrocatalizador.....	33
1.3.3	Conjunto electrodo-membrana.....	35
1.3.4	Placas bipolares.....	37

2 Antecedentes

2.1	Membrana de electrolito polimérico.....	41
2.1.1	Membranas de Nafion.....	41
2.1.1.1	Propiedades mecánico-dinámicas.....	42
2.1.1.2	Propiedades térmicas.....	43
2.1.2	Membranas de ABPBI y PBI dopadas con ácido fosfórico...	46
2.1.3	Ácido fosfórico.....	49
2.2	Catalizadores.....	51
2.2.1	Catalizadores anódicos.....	52
2.2.2	Catalizadores catódicos.....	54

3 Parte experimental

3.1	Propiedades térmicas de membranas.....	63
3.1.1	Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	63
3.1.1.1	Curva CDB.....	64
3.1.1.2	Transición vítrea.....	66
3.1.2	Membranas de Nafion.....	67
3.1.3	Membranas de ABPBI y PBI dopadas con ácido fosfórico...	69
3.1.4	Transición vítrea en mezclas agua- ácido fosfórico.....	72
3.2	Catalizadores.....	73
3.2.1	Síntesis de catalizadores de Pt sobre carbón Vulcan.....	73

3.2.1.1	Método del ácido fórmico.....	78
3.2.1.2	Método de impregnación.....	80
3.2.1.3	Método del poliol asistido por microondas.....	80
3.2.2	Síntesis de catalizador bimetalico de PtCo sobre carbón Vulcan por el método del borohidruro de sodio.....	81
3.2.3	Caracterización estructural de los catalizadores.....	84
3.2.3.1	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	84
3.2.3.2	Difracción de rayos X (DRX).....	85
3.2.3.3	Espectroscopía dispersiva en energía de rayos X.....	88
3.2.3.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	89
3.2.4	Caracterización química y electroquímica de catalizadores..	90
3.2.4.1	Voltametría cíclica en electrodos de carbono vítreo..	90
3.2.4.2	Semi-Pila de combustible.....	92
3.2.4.3	Armado del conjunto electrodo-membrana.....	96
3.2.4.4	Pila de combustible.....	102
3.2.4.5	Quimisorción de hidrógeno.....	109
3.2.4.6	Deshidrogenación de ciclohexano.....	111

4 Resultados y discusión

4.1	Relajaciones térmicas en membranas de Nafion.....	115
4.1.1	CDB de Nafion 117 seco e hidratado a alta temperatura.....	115
4.1.2	CDB de Nafion 117 equilibrado con agua a baja temperatura.....	117
4.1.3	CDB de Nafion 117 equilibrado con agua-metanol a baja temperatura.....	122
4.2	Relajaciones térmicas en membranas de ABPBI y PBI.....	125
4.2.1	CDB a baja temperatura de ABPBI y PBI equilibrados con agua.....	125
4.2.2	CDB a baja temperatura de ABPBI y PBI equilibrados en agua-metanol.....	133
4.3	La transición vítrea en mezcla $H_2O-P_2O_5$	139
4.3.1	Dependencia de la transición vítrea con la composición.....	143
4.3.2	La transición vítrea del ácido fosfórico.....	147
4.4	Efecto del método de preparación sobre el tamaño de partícula de Pt	150
4.4.1	Resultados del análisis MET y DRX.....	150
4.4.2	Comparación con resultados de literatura.....	157
4.5	Quimisorción de hidrógeno y dispersión del catalizador.....	160
4.6	Actividad química: la reacción de deshidrogenación de ciclohexano.	161
4.7	Actividad electroquímica.....	162
4.7.1	Voltametría cíclica: área electroquímica.....	162
4.7.2	Efecto del tamaño de partícula.....	166

4.8	Catalizadores de PtCo obtenidos por el método de reducción del borohidruro de sodio.....	166
4.8.1	Caracterización física y estructural del catalizador PtCo/VBH.....	166
4.8.2	Semi-pila de combustible PEM: caracterización electroquímica de los catalizadores PtCo/VBH, Pt/VF y Pt/VC.....	179
4.8.2.1	Determinación del área electroquímica.....	179
4.8.2.2	Actividad electrocatalítica hacia la oxidación de hidrógeno (HOR) y la reducción de oxígeno (RRO).	183
4.8.3	Pila de combustible PEM: caracterización electroquímica de los catalizadores PtCo/VBH, Pt/VF y Pt/VC.....	189
5 Conclusiones		
5.1	Las membranas.....	199
5.2	Los electrocatalizadores.....	201
5.3	Trabajos Futuros.....	202
Referencias.....		205
Publicaciones y presentaciones a congresos.....		221

Lista de abreviaturas y símbolos más utilizados

a	Parámetro de red (Å)
ABPBI	Poli(2,5-benzoimidazol)
ABPBI-AT	Membrana de poli(2,5-benzoimidazol) preparada a alta temperatura
ABPBI-BT	Membrana de poli(2,5-benzoimidazol) preparada a baja temperatura
AE	Actividad específica ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{ Pt}$)
A_{EL}^{HCO}	Área electroquímicamente activa del catalizador ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
AF	Ácido ortofosfórico
AFH	Ácido ortofosfórico hemi-hidratado
APF	Ácido pirofosfórico
AM	Actividad másica ($\text{mA mg}^{-1} \text{ Pt}$)
APP	Ácido polifosfórico
ATG	Análisis termogravimétrico
a_w	Actividad de agua
BET	Brunauer- Emmett-Teller
CA	Capa activa
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
CDG	Capa difusora de gases
CME	Conjunto electrodo membrana (<i>membrane electrode assembly</i>)
d	Tamaño de nanopartícula del catalizador o banda d de los metales
d_{hkl}	Distancia interplanar en un cristal
D	Dispersión metálica
DABA	Ácido 3,4-diaminobenzoico
DCH	Deshidrogenación de ciclohexano
DMA	N,N-dimetilacetamida

DRX	Difracción de rayos X
ECS	Electrodo de referencia de calomel saturado
EDX	Espectroscopía dispersiva en energía de rayos X
EDG	Electrodo difusor de gases
ENH	Electrodo de referencia normal de hidrógeno
EW	Peso equivalente
fcc	Estructura cúbica centrada en las caras
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
HR	Humedad relativa
m	Gramos de agua por gramo de membrana seca (g g^{-1})
MAF	Método del ácido fórmico
MBH	Método del borohidruro de sodio
MD	Metanol directo
MET	Microscopía electrónica de transmisión
METAR	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
MGT	Modelo de Gordon y Taylor
MI	Método de impregnación
MPAM	Método del poliol asistido por microondas
M_w	Peso molecular del polímero (g mol^{-1})
N	Gramos de agua por gramo de membrana seca (g g^{-1})
NTC	Nanotubos de carbono
PBI	Polibenzoimidazol
PEM	Membrana intercambiadora de protones (<i>proton exchange membrane</i>)
PtCo/VBH	Catalizador bimetálico 20 % p/p (Pt:Co), 75:25 % atómico, preparado sobre Vulcan XC-72R por el método del borohidruro de sodio.
Pt/VC	Catalizador comercial 20 % p/p Pt sobre Vulcan XC-72

Pt/VF	Catalizador 20 % p/p Pt preparado sobre Vulcan XC-72 por el método del ácido fórmico
Pt/VI	Catalizador 20 % p/p Pt preparado sobre Vulcan XC-72 por el método de impregnación
Pt/VM	Catalizador de Pt preparado sobre Vulcan XC-72 por el método de microondas
Q_H	Carga de desorción de hidrógeno de la superficie de Pt (mC)
Q_{Href}	Carga de referencia de desorción de hidrógeno (0,21 mC cm ⁻²)
R	Relación molar: nH_2O/nP_2O_5
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROH	Reacción de oxidación de hidrógeno
ROM	Reacción de oxidación de metanol
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
SAXS	Espectroscopia de rayos X de bajo ángulo
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
w_1	Fracción en peso de ácido fosfórico en el sistema P_2O_5 -H ₂ O
w_2	Fracción en peso de pentóxido de fósforo en el sistema P_2O_5 -H ₂ O
W_f	Contenido de agua congelable en las membranas (% p/p)
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X
ΔC_p	Cambio de la capacidad calorífica específica (J g ⁻¹ K ⁻¹)
ΔE_{Ohm}	Potencial de pérdida o caída óhmica
ΔH_c	Entalpia de cristalización (J g ⁻¹)
ΔH_m	Entalpia de fusión (J g ⁻¹)
ε	Eficiencia de la pila
η_{RRO}	Sobrepotencial catódico

η_{lr}	Sobrepotencial por transporte de masa
λ_a	Moles de ácido por anillo imidazol
λ_{kal}	Longitud de onda de rayos X
λ_w	Número de moléculas de agua por anillo imidazol
μ_c	Coefficiente de utilización de combustible
ρ	Densidad (g cm ⁻³)

CAPÍTULO 1:

Introducción

1 Introducción

1.1 Generalidades

Los efectos sobre el clima de la utilización de petróleo como fuente de energía son cada día más visibles. Por ejemplo el deshielo de los glaciares, el incremento en la frecuencia de períodos de olas de calor, son algunos de los cambios que se traducen en recalentamiento global de la Tierra ligados al aumento del efecto invernadero. La producción excesiva de CO₂ es sin lugar a dudas la causa principal. Las principales fuentes que contribuyen a aumentar la cantidad de CO₂ en la atmósfera son las industrias cementeras y metalúrgicas, y los vehículos a motor de combustión interna que utilizan hidrocarburos (nafta, diesel, gas natural, etc.)

Después de la 1ª revolución industrial en el siglo XIX asociada a la llegada del vapor, tras la invención del automóvil y el avión en el 1900, y luego el advenimiento más reciente de la electrónica, todos los expertos concuerdan en decir que una 2ª revolución tendrá lugar durante el siglo XXI en el ámbito de la energía, tras el agotamiento de los recursos petroleros. Desde las dos crisis petroleras en 1973 y 1979, las sociedades industrializadas han tomado conciencia de la dependencia de su suministro de energía con el petróleo, que es una fuente de energía de origen fósil y por lo tanto, presente en cantidad limitada sobre el planeta.

Por su parte, la Argentina todavía cuenta con reservas propias de hidrocarburos e incluso exporta parte de ellos. Pero las perspectivas para nuestro país a corto y mediano plazo no son muy buenas. Con un horizonte de autoabastecimiento de unos 7 años aproximadamente teniendo en cuenta los yacimientos actuales, el país se verá en la difícil y costosa situación de transformarse en un importador de hidrocarburos, si no se realizan nuevas exploraciones y al mismo tiempo se adoptan políticas tendientes a desarrollar y fomentar nuevos tipos sustentables de energía.

En un tono más crítico y sensible, un argumento ecológico se está tomando cada vez más seriamente en consideración. Lo que se plantea es simple: las emisiones masivas de CO₂, debido a las actividades humanas y en particular a la utilización de petróleo, son el principal causante del efecto invernadero, cuyo impacto sobre la temperatura son evidentes y bien reales como lo demuestran las mediciones anuales de la temperatura media mundial.

Los acuerdos políticos como el de Kyoto, firmado por 84 países en 1998, son soluciones que en el corto plazo deben llevar a una disminución de las emisiones de CO_2 . Sin embargo, una solución verdadera a largo plazo, sólo vendrá de la mano de la investigación y desarrollo de nuevas fuentes de energía sustentables. Desde hace algunos años, se están invirtiendo grandes sumas de dinero a este respecto, por parte de algunos gobiernos y las industrias del sector energético, electrónico y automotriz.

Aunque este efecto es conocido por el ambiente científico desde hace muchos años, la toma de conciencia colectiva de los efectos nefastos sobre nuestro ambiente no sucedió sino en los últimos años. La estrategia para paliar estos efectos consiste esencialmente en la captura o almacenamiento del CO_2 generado por la actividad industrial, y el desarrollo de tecnologías no emisoras de CO_2 . Entre las soluciones alternativas consideradas, la pila de combustible ocupa un lugar importante como fuente de energía eléctrica. Entre los diferentes combustibles que pueden ser utilizados por esta pila, el hidrógeno es en principio el óptimo ya que no genera CO_2 .

En la siguiente sección se describe la pila de combustible: sus orígenes, principio de funcionamiento, termodinámica, curva de polarización y tipos de pilas.

1.2 La Pila de combustible

1.2.1 Origen

Aunque los principios básicos de funcionamiento los descubrió en 1838 Christian Friedrich Schoenbein, se considera a Sir William Robert Grove como el padre de las pilas de combustible [1]. En 1939, Grove demostró que la electrolisis del agua en ácido sulfúrico diluido era reversible. La primera pila de gas, como él las llamaba, estaba formada por cuatro celdas, cada una constituida por dos tubos invertidos sumergidos en ácido sulfúrico diluido, uno en O_2 y otro con H_2 , empleando hilos de platino como electrodos. Mediante la corriente generada por esta celda, Grove consiguió descomponer el agua de una quinta celda, generando O_2 y H_2 .

El término “pila de combustible” fue acuñado en 1889 por Mond y Langer, quienes construyeron una pila empleando aire y gas de hulla. Después del experimento de Grove, el verdadero interés en pilas de combustible, como un generador práctico, no se recuperó hasta comienzos de los años 1960 cuando, basados en los trabajos de Bacon

[2], la NASA seleccionó las pilas de combustible para su programa espacial. Fueron pilas de combustible las que proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Gemini (1963) y Apolo (1969) de la NASA.

Actualmente las pilas de combustible reciben una gran atención, y son muchos los fabricantes de vehículos que han construido prototipos propulsados por estas pilas, principalmente empleando hidrógeno como combustible.

1.2.2 Principio de funcionamiento

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica en forma de corriente continua [3,4].

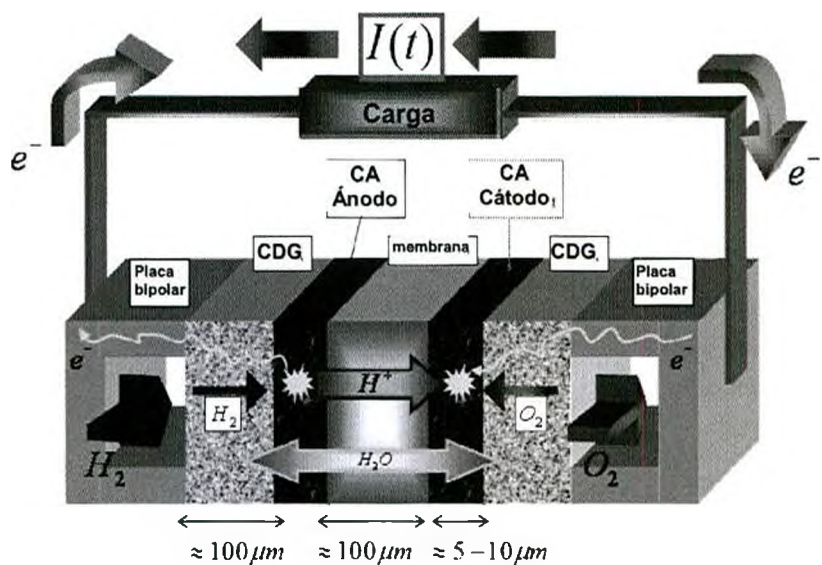


Figura 1. 1. Esquema de una pila de combustible.

Una pila de combustible está constituida básicamente por dos electrodos separados por un electrolito (membrana en el caso de una pila de combustible PEM), como se muestra en la Figura 1. 1. El combustible se hace circular continuamente por el ánodo (electrodo negativo), mientras que un oxidante, generalmente oxígeno o aire, se alimenta continuamente en el cátodo (electrodo positivo). Al usar hidrógeno como

combustible, éste se oxida en el ánodo a protones más electrones según la hemireacción electroquímica siguiente:



Estos protones son transportados del ánodo al cátodo a través de la membrana, mientras que los electrones son colectados por un circuito eléctrico externo, que conecta el ánodo con el cátodo, generando una corriente eléctrica (I). El circuito se cierra en el cátodo, donde los protones y electrones contribuyen a la reducción del oxígeno para formar agua según la hemiracción electroquímica siguiente:

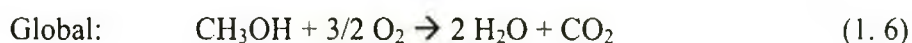
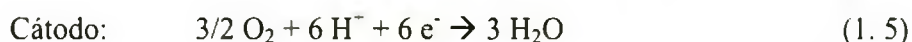


Finalmente, la reacción global que se obtiene como combinación de las dos hemireacciones (ecuaciones 1. 1 y 1. 2) no es otra que la inversa de la electrólisis del agua:



En la reacción se producen calor y trabajo eléctrico. El calor generado es utilizado en algunas ocasiones para la cogeneración de energía eléctrica mediante, por ejemplo, calentar agua cuyo vapor alimenta una turbina. El trabajo eléctrico está asociado a la fuerza electromotriz o diferencia de potencial generada por la pila, E, que en el caso de una monopila alimentada con gases puros (H_2 y O_2) a una presión de 1 bar, es de 1,23 V a temperatura ambiente y de 1,18 V a 80 °C.

En una pila de combustible alimentada con metanol (PEM MD) las reacciones equivalentes son las siguientes:



La fuerza electromotriz o potencial de la pila es en este caso de 1,21 V, a temperatura ambiente. Aunque en la práctica los potenciales alcanzados son mucho más bajos (0,4 – 0,5 V) que este valor teórico, debido mayormente a la permeabilidad (*crossover*) del metanol a través de la membrana y la baja cinética de oxidación del mismo.

Si bien los componentes son semejantes a los que forman una batería (ánodo, cátodo y electrolito), ésta difiere de una pila de combustible en que es un dispositivo de almacenamiento de energía, que suministra potencia hasta que uno de los reactivos almacenados en la misma batería se consume (si se trata de baterías secundarias, se puede regenerar este reactivo mediante la recarga). Por el contrario, las pilas de combustible son capaces de producir energía durante tanto tiempo como se mantenga la alimentación del combustible y el oxidante a los electrodos.

1.2.3 Aspectos termodinámicos

El máximo trabajo eléctrico (W_{el}) que puede obtenerse de una pila de combustible operando a temperatura y presión constantes, está dado por el cambio en energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = - n F E_r \quad (1.7)$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday (96486 C mol^{-1}) y E es el potencial reversible o ideal de la pila.

El cambio en la energía libre de Gibbs viene dado también por la siguiente función de estado:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.8)$$

donde ΔH y ΔS son el cambio de entalpía y entropía, respectivamente. La energía térmica total disponible es ΔH . La energía libre disponible es igual al cambio entálpico menos la cantidad $T \Delta S$, la cual representa la energía no disponible que resulta del cambio de entropía dentro del sistema. En una pila de combustible que opera

reversiblemente, es decir cuando toda la energía libre de Gibbs se convierte en trabajo eléctrico (ecuación 1. 7), la cantidad $T \Delta S$ representa el calor producido por la pila.

El cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción puede expresarse mediante la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\prod[\text{reactivos}]}{\prod[\text{productos}]} \quad (1. 9)$$

donde ΔG° es el cambio de energía libre de la reacción a una presión estándar (1 bar) y a una temperatura T, y R es la constante de los gases. En condiciones normales de operación de la pila, los corchetes representan las concentraciones o presiones parciales de los reactivos o productos. Substituyendo la ecuación 1. 7 en la ecuación 1. 9, se obtiene la relación:

$$E_r = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod[\text{reactivos}]}{\prod[\text{productos}]} \quad (1. 10)$$

que es la forma general de la ecuación de Nernst. El potencial reversible a una presión estándar de la pila de combustible a la temperatura T, E° , se calcula a partir de ΔG° para la reacción de la pila a esa temperatura.

El potencial de Nernst, E_r , da el potencial de circuito abierto ideal de la pila de combustible, y establece el límite superior o máxima eficiencia que puede lograr la misma.

Para una pila de combustible, la energía útil entregada es la energía eléctrica producida, y la energía que consume la pila es la entalpía del hidrógeno. Suponiendo que toda la energía libre de Gibbs puede ser convertida en energía eléctrica, la eficiencia máxima posible (teórica), ϵ_r , de una pila de combustible de H_2/O_2 operando a 25 °C y 1 bar es:

$$\epsilon_r = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 83 \% \quad (1. 11)$$

Si se divide ΔG y ΔH por nF , la eficiencia de la pila puede expresarse en término de dos potenciales. La eficiencia teórica es también conocida como eficiencia termodinámica.

La eficiencia real de la pila, ε , se define como el potencial real de la pila, $E(i)$, a una dada densidad de corriente (i), dividido por el potencial reversible, E_r (ecuación 1.10):

$$\varepsilon = \frac{E(i)}{E_r} \quad (1.12)$$

En la práctica, una pila de combustible se opera en condiciones tales que no todo el combustible que alimenta la misma es consumido, es decir que parte del combustible pasa sin reaccionar. Por esta razón, hay otro parámetro que debe tenerse en cuenta para calcular la eficiencia de la pila y es el coeficiente de utilización de combustible, μ_c , y se define como el cociente entre la masa de combustible que reacciona respecto de la masa de combustible total que alimenta la pila. En este caso la eficiencia de la pila de combustible se expresa como [5]:

$$\varepsilon = \mu_c \frac{E(i)}{E_r} \quad (1.13)$$

1.2.4 Curva de polarización

El comportamiento de la pila se interpreta a partir de la curva de polarización, que representa la relación densidad de corriente-potencial de la pila. En la Figura 1.2 se muestra el perfil de una curva de polarización típica, que surge como consecuencia de un conjunto de fenómenos limitantes.

La zona A corresponde a las pérdidas relacionadas a la activación catalítica, que es función de la naturaleza y superficie del catalizador. Esta pérdida puede disminuirse mediante el desarrollo de catalizadores más activos.

La zona B es representativa de las pérdidas óhmicas, es decir las resistencias iónicas y electrónicas (membrana, interface electrodo-membrana). Una membrana que

posea una buena conductividad permite limitar estas pérdidas y así obtener para esta curva una pendiente pequeña.

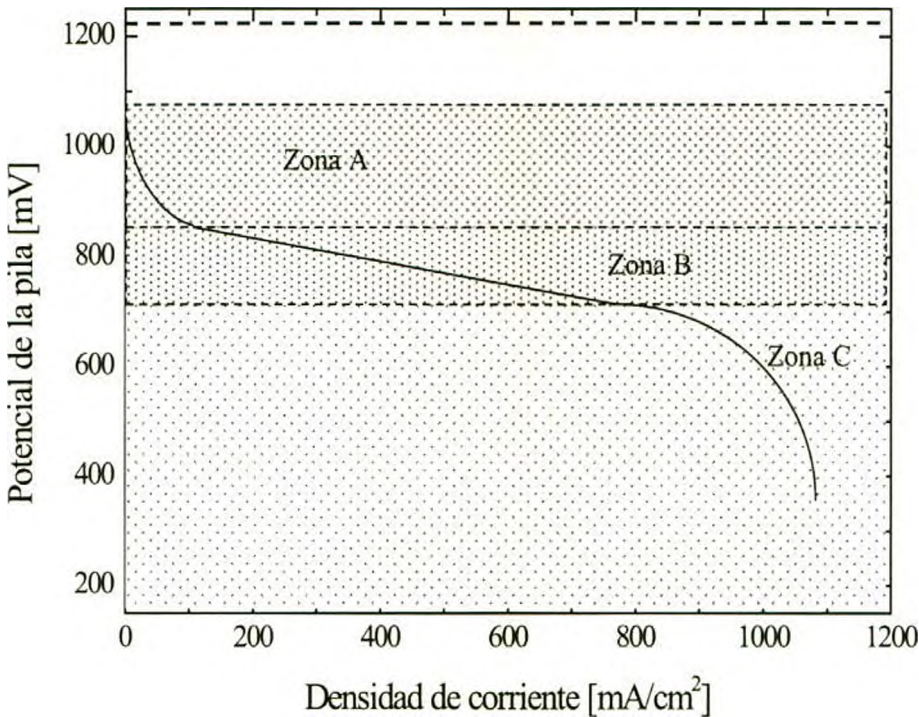


Figura 1. 2. Curva de polarización de una pila de combustible.

En la zona C las pérdidas se atribuyen a limitaciones en la difusión de los gases (transporte de masa), donde el aprovisionamiento con reactivos de los sitios activos catalíticos ya no es suficiente. La aparición de esta zona puede retardarse mediante la mejora de la ingeniería de las placas bipolares, capa difusora de gases (CDG) y capa activa (CA).

La densidad de potencia generada (mW cm^{-2}) se obtiene para cada punto de la curva de polarización, como el producto de la densidad de corriente por el potencial de la pila.

1.2.5 Tipos de pilas de combustible

Los distintos tipos de pilas de combustible se pueden clasificar según la temperatura de funcionamiento, el combustible empleado o el electrolito.

La clasificación en función del electrolito es la más habitual, y en la mayoría de los casos el tipo de electrolito da nombre al tipo de pila de combustible. El electrolito cumple dos funciones. En primer lugar, mantiene separadas las hemireacciones anódica y catódica impidiendo el paso de los gases a través de ella. Además, permite el transporte de los iones de uno a otro electrodo, cerrando así el circuito entre los dos electrodos. Según el electrolito empleado (el cual a su vez delimita el margen de temperatura de trabajo), podemos distinguir entre los siguientes tipos de pilas de combustible.

- a) Pilas de combustible electrolito polimérico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells o Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*)
- b) Pilas de combustible de metanol directo (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*)
- c) Pilas de combustible alcalinas (AFC, *Alkaline fuel Cells*).
- d) Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cells*)
- e) Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonates Fuel Cells*).
- f) Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*)

Las pilas de combustible también se pueden clasificar en dos grupos de acuerdo al rango de temperaturas en el que trabajen. Por un lado, las pilas que trabajan a baja temperatura (hasta 200 °C) necesitan del uso de metales nobles como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción, ya que a estas temperaturas las cinéticas de reacción son muy lentas. Por otro, en las pilas que trabajan a temperaturas elevadas (hasta 1000 °C) no es necesario el uso de metales nobles como el Pt para los electrodos. Además, estas temperaturas de trabajo permiten implementar procesos de cogeneración de energía.

Las pilas de combustible presentan diversas ventajas frente a los dispositivos de generación de energía convencionales. En primer lugar, los diferentes tipos de pilas de combustible presentan eficiencias del orden de 40 – 50 %, mayores que los motores de combustión, debido a que éstas no se encuentran limitadas por el ciclo de Carnot. En los casos que es posible la cogeneración de energía la eficiencia alcanzada es aún mayor.

Por otro lado, cuando una pila emplea hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, únicamente se produce agua, electricidad y calor (ecuación 1. 3). Este elevado rendimiento y la baja emisión de contaminantes (por ejemplo, incluso cuando se usa metanol como combustible, no se producen NOx) las hacen muy interesantes para aplicaciones de transporte.

Las pilas de combustible no tienen partes móviles, lo que hace que no sufran desgastes, y que sean silenciosas.

Otra ventaja es que las pilas de combustible son modulables en cuanto a potencia y tamaño, lo que las hace potencialmente adecuadas para cualquier tipo de aplicación (en transporte, generación de potencia, o para dispositivos de baja potencia).

Uno de los problemas principales que presentan las pilas de combustible son, su elevado costo de entrada en el mercado, por ejemplo, el alto costo de los catalizadores de metales nobles en las pilas de baja temperatura.

1.3 Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM)

Entre los distintos tipos de pilas de combustible las de membrana de intercambio protónico (PEM) son las que pueden funcionar a temperaturas (60-90 °C) y presiones (1-8 bar) moderadas y baja emisión de SOx y NOx. No tienen reformado interno de combustible, de modo que deben alimentarse directamente con H₂, de pureza superior a 99,95%, o debe usarse un reformador que permita obtener H₂ de dicha pureza, en el caso de trabajar con metano, alcohol o nafta.

El uso de metanol como combustible en lugar de H₂ en pilas PEM es de gran interés práctico pues permite su utilización en la microgeneración de energía, con la posibilidad de reemplazar en el futuro cercano a las baterías recargables en aplicaciones tales como telefonía celular, laptops, etc. [6,7].

1.3.1 Membrana

La función de la membrana es la de transportar los protones del ánodo al cátodo. Se constituye por un polímero que posee funciones iónicas que son el origen de este fenómeno de transporte. Estos polímeros son llamados generalmente “ionómeros” y presentan un grado de funcionalización iónica intermedia entre un polímero neutro y un polielectrolito fuertemente funcionalizado y por ello soluble en agua generalmente.

En los últimos años se realizaron numerosos estudios tendientes a determinar la microestructura de los ionómeros y comprender su efecto sobre las propiedades físicas. De todos los ionómeros existentes, el que ha sido hasta ahora más estudiado es el Nafion® [8], un ionómero perfluorosulfonado. Las membranas Nafion son en la actualidad las más comúnmente empleadas en las pilas de combustible.

La presencia de funciones iónicas en el polímero favorece la separación de fases entre los dominios iónicos hidrofílicos y la matriz polimérica mayormente hidrofóbica. Esta separación resulta de una competición entre las interacciones atractivas (dipolares, Van der Waals) y repulsivas (estéricas, hidrofóbicas) entre los dominios iónicos y no iónicos del polímero, y depende fuertemente de parámetros exteriores tales como la temperatura y grado de humidificación.

Se utilizaron muchos modelos para describir la estructura hidratada del Nafion. Entre ellos, el primero fue desarrollado por Gierke [9,10]. Para grados de hidratación superiores a 20 % de hinchamiento, este modelo propone la formación de grandes conglomerados (30 a 50 Å) de los grupos iónicos y del agua absorbida, interconectados por canales cortos más pequeños como se muestra en la Figura 1. 3. La estructura de los conglomerados se asemeja a la de una micela inversa. Esta membrana se caracteriza por un esqueleto tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfónicos que le confieren carga negativa fija, como se describe detalladamente en el capítulo siguiente (sección 2.1.1).

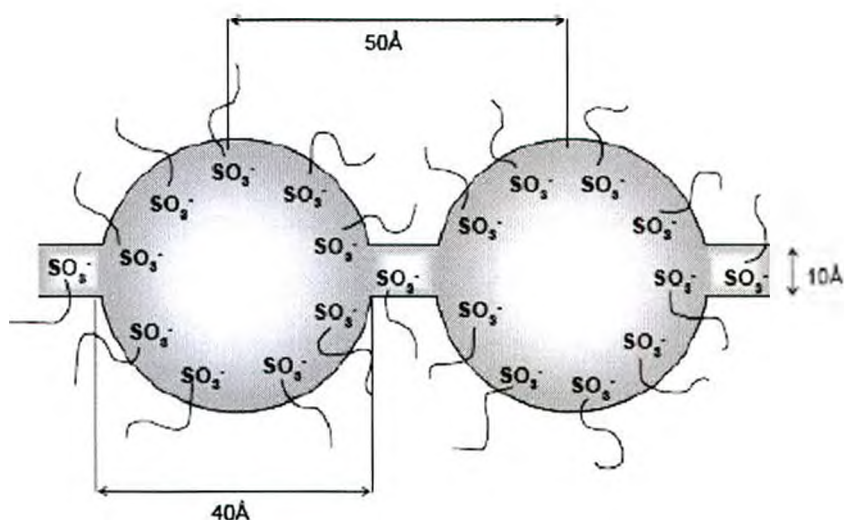


Figura 1. 3. Modelo de la estructura del Nafion según Gierke.

Una de las propiedades más importante de la membrana, su conductividad protónica, depende de la densidad, distribución de los grupos iónicos, su acidez y el grado de hidratación, entre otros. Para que esta membrana sea conductora de protones, deberá encontrarse fuertemente hidratada. Los gases de entrada deben ser humidificados para evitar la deshidratación de la membrana pero evitando la inundación de los electrodos, por lo que el balance de la humedad es clave en las pilas PEM actuales. Además la membrana, debe poseer buenas propiedades mecánicas, y ser muy estable térmica y químicamente, para soportar el ambiente óxido-reductor. Finalmente, la membrana debería ser impermeable a los reactivos: hidrógeno (o metanol) y oxígeno.

En las pilas PEM de metanol directo la membrana de Nafion no es recomendable por su alta permeabilidad al metanol (crossover). Por esta razón se han desarrollado membranas de poliamida y polibenzimidazol con mejores características y capaces de trabajar a temperaturas cercanas a 150 °C donde la oxidación de metanol ocurre a velocidades razonables.

Los polibenzimidazoles pertenecen a la familia de los polímeros aromáticos heterocíclicos, dentro de la cual se encuentra por ejemplo las polimidas (PI). En general, estos polímeros son reconocidos por su gran estabilidad térmica.

Un PBI posee en su unidad repetitiva una estructura cíclica de cinco átomos de los cuales dos son nitrógenos, como indica en la Figura 2. 1, que muestra también la unidad repetitiva de una variante del PBI comercial, el ABPBI. Para poder conducir protones el PBI debe estar dopado. El término PBI dopado se utiliza para designar un PBI asociado a una cierta cantidad de ácido mineral, generalmente el ácido fosfórico, pero también por ejemplo el ácido sulfúrico. Esta asociación se ve favorecida por el carácter básico del PBI. Existen trabajos sobre otras formas del PBI (poli[N-metilbenzimidazol] [11], PBI sulfonado [12], ABPBI [13,14]) pero es con el PBI comercial que se realizaron la mayor parte de los estudios [15].

La introducción de ácido fosfórico en la membrana de PBI se realiza comúnmente por inmersión de la membrana en una solución acuosa del ácido. De esta manera, variando la concentración de la solución [16], el tiempo de inmersión [17] y la temperatura de la solución, se puede regular la cantidad de ácido introducido en la membrana. Generalmente los dopajes estudiados están en el orden de 2 a 6 moléculas de

H₃PO₄ por unidad repetitiva de PBI. Otro método de dopado consiste en realizar el *casting* de la membrana a partir de una solución constituida por el polímero y el ácido fosfórico [18]. Un tercer método informado en la preparación de membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico, consistió en el dopado directamente a partir del medio de síntesis del polímero [19].

1.3.2 Electrodo difusor de gases (EDG)

Los electrodos de la pila de combustible, donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción, están compuestos por dos capas: una capa de difusión y una capa activa, descritas a continuación.

1.3.2.1 Capa difusora de gases (CDG)

Los electrodos utilizados en las celdas PEM son del tipo de electrodos porosos de difusión de gases. Están formados por una fina capa de Pt /C, sobre una tela o papel de carbono poroso que posee un tratamiento de hidrofobidización en una de sus caras, con un material adecuado como el PTFE. Este papel de carbón se llama capa difusora de gases (CDG) (o *gas diffusion layer*) y permite la difusión homogénea de los gases hacia la capa activa de catalizadores.

1.3.2.2 Capa activa (CA) - Electrocatalizador

La capa activa está compuesta por un electrocatalizador mezclado con una cierta cantidad de ionómero (del mismo material que la membrana).

La mayoría de los catalizadores utilizados en las pilas de combustible de baja temperatura son metales, o más específicamente metales nobles. Estos incluyen platino, iridio, rutenio, paladio, oro y plata [20]. Algunos metales no nobles demostraron también actividad catalítica, por lo general en conjunción con los metales nobles, entre los que se encuentran el níquel, hierro, cobalto, cromo, vanadio, molibdeno, estaño, tungsteno y otros. También hay algunos materiales orgánicos que demostraron actividad catalítica, incluyendo las ftalocianinas y porfirinas metálicas, entre otros. Todavía no se estableció la naturaleza exacta de la actividad de estos orgánicos, pero se piensa que la

estructura de unión de 4-nitrógenos (N-4) con el átomo metálico es el requisito clave para su actividad catalítica.

Inicialmente se utilizaron como catalizadores en pilas de combustible, metales nobles no soportados de gran área superficial, como el negro de platino. Se evaluaron como metales puros o como aleación de dos o más elementos (nobles o no). Las combinaciones incluyen tanto aleaciones multimetálicas, como mezclas simples de los metales. Estos mostraron ser activos como catalizadores pero muy caros debido a que se requerían altas cargas metálicas para lograr buenas eficiencias y performances en la pila de combustible. Las reacciones electroquímicas en la pila tienen lugar en la superficie de los catalizadores, lo que llevó al desarrollo de catalizadores de alta área superficial, imperativo para la comercialización de la pila como generador de energía, donde el costo se mide en términos de kW/\$.

Esto llevó directamente al desarrollo de catalizadores soportados, en particular aquellos donde el soporte fue el carbón; el costo relativamente bajo del carbón es factor importante a considerar. Desde el punto de vista técnico, el carbón es un soporte atrayente en el sentido que posee una conductividad eléctrica satisfactoria y puede obtenerse en distintas formas de alta área superficial. El soporte de carbón de gran área superficial provee sitios para el depósito de las partículas de platino. Como los posibles sitios son muy numerosos, el platino cristalizará en los distintos sitios inhibiendo el crecimiento de grandes partículas individuales. La distribución y tamaño de las nanopartículas de catalizador influyen en la efectividad de la oxidación de hidrógeno (ROH) y la reducción de oxígeno (RRO) de las pilas PEM [21-23]. Es posible, dependiendo de la carga de platino (porcentaje en peso de Pt/C), lograr áreas superficiales de platino mayores a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ por medio de diferentes métodos de síntesis. El área disponible del catalizador para una dada carga de platino en el electrodo es mucho mayor a la del negro de platino. Inicialmente, se empleaban cargas de Pt en el electrodo de alrededor de $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}_{\text{electrodo}}$, lo que actualmente se ha reducido a menos de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}_{\text{electrodo}}$. Para estas elevadas áreas superficiales de las partículas de catalizador, las mismas no estarán siempre en contacto físico entre ellas, lo que hace a la conductividad eléctrica del soporte un parámetro clave. Otra propiedad importante del carbón es que tiene una razonable resistencia a la corrosión en el electrolito.

Dada la baja temperatura de trabajo (por debajo de 80 – 100 °C), el catalizador de Pt es muy sensible al CO, proveniente por lo general como impureza en el hidrógeno que se obtiene del reformado de un hidrocarburo. Trazas de CO envenenan el catalizador, ya que por debajo de los 150 °C el CO se adsorbe irreversiblemente al Pt, ocupando lugares a los que no puede acceder el H₂. Para evitar la contaminación del Pt con el CO, la concentración máxima admitida de esta impureza en el hidrógeno que alimenta la pila es 10 ppm. Una línea de mejora de la actual tecnología se dirige hacia el desarrollo de membranas que puedan trabajar por encima de los 150 °C, de modo que las pilas puedan utilizar hidrógeno de menor pureza.

Mientras que el Pt soportado sobre carbón es interesante, se alcanzaron mayores actividades para las reacciones electroquímicas de la pila de combustible con catalizadores de aleaciones metálicas, las cuales pueden fabricarse sobre carbón de manera relativamente fácil. Este es el caso, en particular, de los catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) donde algunas aleaciones de platino, por ejemplo el bimetalico PtCo, han mostrado mayor actividad que el platino puro.

En el caso de las pilas PEM alimentadas con metanol directo (PEMMD) el cátodo de Pt debe reemplazarse por un catalizador bimetalico de Pt-Metal de transición, donde el metal de transición puede ser Ru, Os, Pd, W, etc., y puede contener además un tercer componente metálico [24]. Estos catalizadores pueden electro-oxidar metanol en el ánodo sin que se produzca envenenamiento por el CO producido en la reacción [25], pero aún se está lejos de lograr una composición, tamaño y soporte óptimo para lograr la eficiencia electroquímica requerida para competir con las baterías recargables avanzadas.

1.3.3 Conjunto electrodo-membrana (CEM)

En la región de la interfaz electrodo-membrana deben estar en contacto el gas, el Pt/C, y el electrolito (región de tres fases). De este modo, al mismo tiempo se debe producir la disociación del hidrógeno sobre el Pt, los protones han de ser transportados a través de la membrana hacia el cátodo, y los electrones han de alcanzar el Pt/C, y reaccionar con el oxígeno dando agua. Para que se produzcan todos estos fenómenos, ha de existir un muy buen contacto entre los electrodos y la membrana formando un

conjunto electrodo-membrana (CEM) (*Membrane Electrode Assembly*). Esto se consigue empleando diferentes técnicas de preparación.

En primer lugar se prepara una tinta del Pt/C en un solvente adecuado. Para mejorar el contacto de los electrodos con la membrana, se adiciona a la tinta una cierta cantidad del polímero del cual está fabricada la membrana, que también servirá como aglomerante. El catalizador tiene la función de aumentar la cinética de las reacciones de oxidación-reducción, mientras que el polielectrolito le permite asegurar su adherencia de la membrana con los electrodos, garantizando así el triple contacto gas/electrolito/catalizador primordial para el buen funcionamiento de la pila. La Figura 1. 4 muestra esta región de tres fases.

El modo más habitual de preparar los CEM consiste en aplicar esta tinta sobre la CDG para después evaporar el solvente. Dos electrodos así preparados se colocan a ambos lados de una membrana, y se prepara el CEM aplicando presión y temperatura (*hot-pressing*) [26].

Otros métodos alternativos consisten en depositar la tinta sobre una cara de la membrana empleando diferentes técnicas, dejar secar y aplicar la tinta a la otra cara [27].

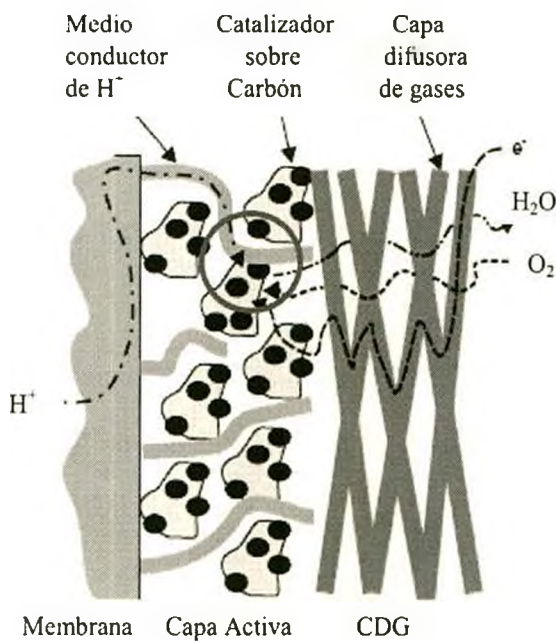


Figura 1. 4. La región de tres fases (círculo)

1.3.4 Placas bipolares

Las placas bipolares (ver Figura 1. 5) son por lo general de grafito de muy baja porosidad y sobre ellas se encuentran los canales de flujo de gases (H_2 y aire) que permiten que los mismos alcancen la CDG y la zona de tres fases. Por estos canales se produce también la regulación del flujo de agua (evacuación y humidificación de la membrana). Además de ser muy buenos conductores eléctricos, deben ser impermeables a los gases e inertes químicamente para poder resistir la agresividad del medio.

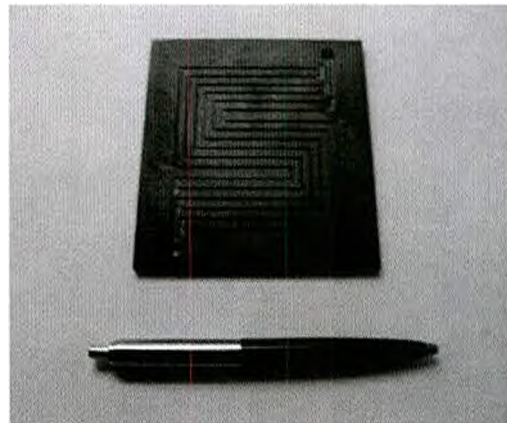
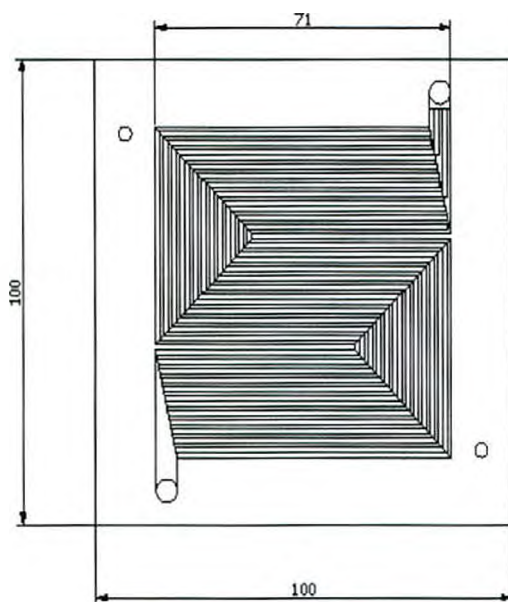


Figura 1. 5. Placa bipolar con diseño en serpentina de los canales de flujo preparada en este trabajo.

CAPÍTULO 2:

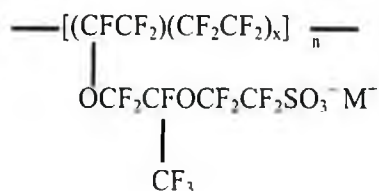
Antecedentes

2 Antecedentes

2.1 Membrana de electrolito polimérico

2.1.1 Membranas de Nafion®

El Nafion® es un ionómero perfluorosulfonado que posee alta estabilidad química, mecánica y térmica, debido a su cadena central de politetrafluoretileno (PTFE) con cadenas laterales perfluoro-alquiletersulfonadas. A continuación se muestra la estructura de la membrana de Nafion® 117 comercialmente disponible [28], donde $x = 6,5$ y M^+ es un contraión intercambiable con una capacidad (seca) de $0,91 \text{ meq g}^{-1}$ (peso equivalente = 1100).



Es utilizado principalmente como electrolito en pilas de membrana intercambiadora de protones (PEM) y en pilas de cloro-álcali para la producción de cloro y soda cáustica [29]. También utilizan Nafion como electrolito las pilas de combustible de metanol directo (PEM MD) alimentadas con metanol líquido, pero actualmente están siendo probados ionómeros alternativos para superar el problema asociado con la alta permeabilidad del metanol a través del Nafion. Una caracterización detallada de la membrana de Nafion es esencial para el desarrollo de sus aplicaciones tecnológicas.

Varios autores reportaron estudios de absorción de agua y metanol en Nafion [30-33]. A 30°C , los máximos valores de absorción de agua y metanol por inmersión de la membrana en el líquido correspondiente son $0,220 \text{ g g}^{-1}$ (membrana seca) y $0,492 \text{ g g}^{-1}$ (membrana seca), respectivamente [33]. También se estudió el transporte de iones [34-39], agua [34,37,39-43], y metanol [36,37,39,44,45], en las membranas de Nafion en función de la temperatura y el contenido de solvente.

En una revisión reciente de las propiedades del Nafion, Mauritz y Moore [8] describen el estado del arte en relación a la caracterización morfológica del Nafion. Se

discuten los experimentos de Rayos-X y dispersión de neutrones, y se analizan en detalle los modelos de estructura del Nafion, así como también la simulación dinámica de la estructura de la membrana y sus propiedades mecánico-dinámicas. Después de hacer una revisión de las propiedades mecánico-dinámicas del Nafion, estos autores concluyeron que las diferencias en la asignación de la temperatura de transición vítrea T_g de la matriz era confusa.

La abundante información sobre la estructura del Nafion puede resumirse como sigue [8]: la morfología del ionómero se reorganiza a medida que la membrana seca absorbe agua. El estado seco corresponde a agregados (*clusters*) iónicos esféricos aislados, con diámetros de aproximadamente 1,5 nm, dispersos en una matriz perfluorosulfonada. Con la absorción de agua los agregados comienzan a hidratarse y sus diámetros aumentan hasta alrededor de 4 nm, formando “nano-piletas” de agua, rodeadas por grupos iónicos $-\text{SO}_3^-$, conectados entre sí por canales de diámetro más pequeño que el de los agregados.

Debido a que una parte del trabajo de tesis está dedicada principalmente al análisis de las distintas relajaciones térmicas de las membranas de Nafion que contienen agua y metanol, en las próximas subsecciones haremos una revisión breve de las propiedades mecánicas (basadas en la revisión de Mauritz y Moore [8]) y térmicas de este material.

2.1.1.1 Propiedades mecánico-dinámicas

Los primeros estudios de péndulo de torsión realizados en la forma ácida del Nafion por Eisenberg y colaboradores [46-48] mostraron tres picos de relajación llamados α , β y γ : el pico α aproximadamente a 110 °C; el pico β localizado aproximadamente a 20 °C para la forma ácida seca, el cual se desplazaba hacia temperaturas más bajas a medida que el contenido de agua aumentaba; y un pico γ aproximadamente a -100 °C.

El pico γ se debe a movimientos moleculares de corto alcance de la cadena central de $-\text{CF}_2-$, mientras que el pico β , originalmente asignado a la temperatura de transición vítrea (T_g) de las regiones polares [46], fue luego reasignado como la transición vítrea de la matriz no-iónica del Nafion [47]. El pico de relajación α , sensible al tipo de ión, grado de neutralización y contenido de agua, fue asignado a la transición

vítrea de las regiones polares [47]. Se encontró que los picos de relajación α y β , se desplazaban a mayores temperaturas a medida que aumentaba el grado de neutralización [48]. De este modo, el Nafion ionizado en la forma Na^+ en un 90 %, mostró una relajación a aproximadamente 240 °C con un hombro (relajación β) a 140 °C, mientras que el pico γ permaneció a aproximadamente -100 °C. El máximo del pico de relajación α , también observado en la forma ácida por Miura y Yoshida [49], parece desplazarse a mayores temperaturas con el aumento del contenido de humedad [50]. Para algunas formas iónicas del Nafion, la relajación β aparece como un hombro en la zona de menor temperatura del pico α [51]. Tant *et al.* [52], reportaron una transición alrededor de 100 °C para la forma ácida del Nafion, aunque no encontraron transiciones a temperaturas menores.

Las relajaciones dependientes de los iones, α y β , fueron también observadas por Moore y Cable [53] y la correlación de sus resultados con dinámica molecular y experimentos de RMN y SAXS [54,55] les permitió a los autores atribuir la relajación α al *onset* de la movilidad de largo alcance, tanto de la cadena central como de la lateral, como resultado de los procesos de *ion-hopping*, mientras que la relajación β fue asociada con el *onset* de movimientos segmentales de cadenas dentro de la red de cadenas electrostáticamente entrecruzadas.

2.1.1.2 Propiedades térmicas

El movimiento de distintas partes de la estructura del Nafion fue estudiado también por relajación térmica. Starkweather [56] reportó puntos de fusión (o picos de pérdida de cristalinidad) alrededor de 207-249 °C, para ionómeros ácidos perfluorosulfónicos de diferentes pesos moleculares (1100-1500), obtenidos por CDB, pero no da ninguna indicación sobre otras relajaciones térmicas.

En un estudio de CDB, de 50 a 300 °C, para el Nafion 117 seco en la forma Na^+ , Moore y Martin [57] observaron dos picos endotérmicos, cerca de 150 y 260 °C. Estos autores atribuyeron estos picos a las transiciones de la matriz y del agregado iónico, respectivamente. La transición del agregado iónico se desplazaba con el tipo de ión, de 262 °C para Na a 308 °C para Mg.

Stefanithis y Mauritz [58] reportaron un estudio de CDB de Nafion en la forma ácida. Las muestras fueron primero precalentadas a 130 °C por 10 minutos, luego templadas a temperatura ambiente y el barrido de CDB se realizó a 10 °C min⁻¹ de 30 a 330 °C. Se observaron dos picos de relajación; la transición térmica a 145 °C fue correlacionada con la que se observó por análisis mecánico-dinámicos [46] y asignada a la transición de los agregados iónicos, mientras que el pico de alta temperatura a 230 °C se atribuyó a la fusión de las regiones cristalinas [56].

Se obtuvieron resultados similares en otros estudios de CDB. Así, de Almeida y Kowano [59] encontraron picos de CDB endotérmicos a 115 °C (grande) y 230 °C (pequeño) para la forma H⁺ del Nafion 117 embebido en agua. Para la forma Na⁺ los picos endotérmicos se observaron a 122 °C (grande) y 250 °C (pequeño). El pico de alta temperatura en la forma Na⁺ desaparecía después del primer barrido y no se presentó después de tres semanas de envejecimiento. El pico de baja temperatura también desaparecía después del primer barrido, pero reaparecía, desplazado hacia mayores temperaturas, después de un envejecimiento de unas pocas horas. Los autores asignaron el pico de baja temperatura a transiciones en los agregados iónicos en vez de destrucción de los mismos. Los picos de alta temperatura, al igual que antes, fueron asociados con la fusión cristalina de los ionómeros.

Sun y Thrasher [60] encontraron también, en un estudio de CDB de la forma ácida del Nafion 117 entre temperatura ambiente y 600 °C, los típicos picos debidos a las transiciones de los agregados iónicos (alrededor de 100 °C) y la fusión de la región cristalina (alrededor de 220 °C).

Sólo tres trabajos reportaron medidas de CDB de membranas de Nafion por debajo de 0 °C. Escoubes *et al.* [61] realizaron medidas de CDB en la forma ácida del Nafion de peso equivalente, EW = 1200, en el rango de temperatura de -60 a 10 °C. Para las membranas que contenían 15 % de agua (100 % humedad relativa, HR) observaron picos endotérmicos a temperaturas cercanas a 0 °C que se debían a la fusión del agua, a menor contenido de agua el pico era muy ancho y se desplazaba a menores temperaturas y no se encontró ningún pico para un contenido de agua menor a 8 % (menos de 50 % HR).

Kawano y colaboradores [62] realizaron medidas de CDB de Nafion 117 en las formas Mg^{2-} , Ca^{2-} , Sr^{2+} y Ba^{2-} en el rango de temperaturas de -50 a 350 °C a 10 °C min^{-1} . Observaron dos tipos de transiciones: una en el rango de -30 a 40 °C asociada a la fusión de agua y otra en el rango de 100 a 200 °C interpretada como una pérdida de agua del agregado iónico, acompañada por una contracción del polímero. Las transiciones de baja temperatura no se observaron durante el segundo barrido, probablemente porque no hubo tiempo para la reabsorción del agua.

Asaka *et al.* [63] realizaron estudios de CDB de Nafion 117 en el rango de temperaturas de -35 a 20 °C a 1 °C min^{-1} , para poder obtener información de la cantidad de agua congelable. Las curvas de calentamiento presentaron dos picos de fusión del agua congelable en los poros: un pico ancho alrededor de -4 °C y un pico agudo cerca de 0 °C. Las curvas de enfriamiento presentaron un pico exotérmico debido al congelamiento de agua previamente sobreenfriada en los poros. El análisis del agua congelable para diferentes contraiones indica que la forma Li^- tiene 16 % de agua congelable, la forma Na^- 21 % y otros cationes (K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, y $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$) entre 10 y 14 %. Para los iones de tetrapropil y tetrabutilamonio la cantidad de agua congelable decrece a menos de 2 %.

Resulta claro de este resumen que los estudios térmicos de las membranas de Nafion son escasos en la región de menor temperatura y que hasta ahora no se reportó ninguna evidencia del pico definido como γ , observado por estudios mecánicos a temperaturas cercanas a -100 °C. Por otra parte, no hay ningún estudio sistemático del efecto del contenido de agua sobre las relajaciones térmicas de las membranas de Nafion.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis, en lo que se refiere al Nafion, es caracterizar las transiciones de baja temperatura de membranas de Nafion 117 en agua y mezclas de metanol-agua, y estimar la cantidad de agua congelable de estas membranas como función del contenido de agua.

2.1.2 Membranas de ABPBI y PBI dopadas con ácido fosfórico

Las pilas de combustible de electrolito polimérico (PEM) son unas de las fuentes de energía alternativa más prometedoras y pueden utilizarse en muchas aplicaciones tales como vehículos eléctricos, dispositivos portables y generadores de energía estacionarios [64-70].

Los esfuerzos recientes se centran en la necesidad de desarrollar pilas PEM que puedan operar por encima de 100 °C [71,72]. La operación a $T > 100$ °C trae asociada ventajas de diseño y operacionales, por ejemplo, no hay necesidad de humidificación, hay un aumento en la cinética de reacción, una reducción de la dependencia con la temperatura del envenenamiento del catalizador con CO, un más fácil y eficiente manejo del calor e integración del sistema. Desafortunadamente, la conductividad protónica de la membrana de Nafion[®], la cual es en la actualidad ampliamente utilizada en pilas PEM operadas con H₂/O₂ y metanol directo (DM), disminuye mucho a temperaturas mayores a 80 °C debido a la deshidratación de la membrana. Por otra parte, la membrana de Nafion[®] posee una gran permeabilidad al metanol que provoca una disminución en la eficiencia de la pila de combustible PEM de metanol directo.

El diseño y síntesis de nuevos electrolitos poliméricos de alta temperatura constituyen el principal prerequisite hacia la implementación exitosa de pilas de combustible PEM de alta temperatura. El estado del arte de la tecnología existente está basado en materiales que combinan interacciones ácido-base [15,65,68] para poder lograr una alta conductividad específica protónica ($> 5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) a temperaturas que van desde 150 hasta 200 °C.

Los polibenzoimidazoles son una clase de polímeros aromáticos heterocíclicos conocidos desde hace muchos años a partir del trabajo de Vogel y Marvel [73,74]. Uno de los miembros de esta familia, comúnmente conocido como PBI, está basado en la polimerización de diaminobencidina y ácido isoftálico.

Como electrolito en pilas de combustible, el PBI necesita estar dopado con ácido, típicamente ácido fosfórico. Las fuertes interacciones del polímero con el ácido por medio de uniones hidrógeno llevan a un sistema homogéneo, el sitio -N= del anillo imidazol actúa como receptor de protones del ácido (base de Brønsted) y la conducción iónica ocurre a través de los pares ácido-base [75].

El PBI es un polímero amorfo, con una temperatura de transición vítrea, $T_g = 425 - 436\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15], su núcleo aromático le confiere una alta estabilidad térmica, aún cuando está dopado [76]. Exhibe además alta absorción de agua y ácido, alta conductividad iónica [19,70,77-80] y baja permeabilidad al metanol [70,81]. A diferencia de los conductores protónicos basados en Nafion[®], las membranas de PBI dopadas con H_3PO_4 alcanzan esta alta conductividad casi en ausencia de agua (la concentración de ácido en el dopado es muy alta), lo cual les permite operar a temperaturas por encima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La primera pila PEM de alta temperatura basada en una membrana de PBI con ácido fosfórico como conductor iónico, fue propuesta por Wainright y colaboradores [70], y se mostró que es posible obtener una buena densidad de energía a temperaturas elevadas [17,70]. Desde entonces, el PBI ha sido ampliamente probado como electrolito polimérico en pilas de combustible PEM de alta temperatura [15,82]. Se estudiaron también algunas modificaciones al PBI, las cuales incluyen la sulfonación del polibenzimidazol [12,83,84] y la modificación química de la unidad monomérica de los polímeros de polibenzimidazol [11,13,85-88]. Uno de los procesos más simples de polimerización para obtener un PBI modificado fue descrito por Asensio y Gómez-Romero [86], quienes sintetizaron ABPBI, cuya estructura química se muestra junto con la del PBI en la Figura 2. 1. Nuestro grupo ha informado recientemente algunas propiedades del ABPBI, tales como absorción de agua y ácido fosfórico [89], propiedades mecánicas [90] y se las comparó con las correspondientes a membranas de PBI y Nafion[®].

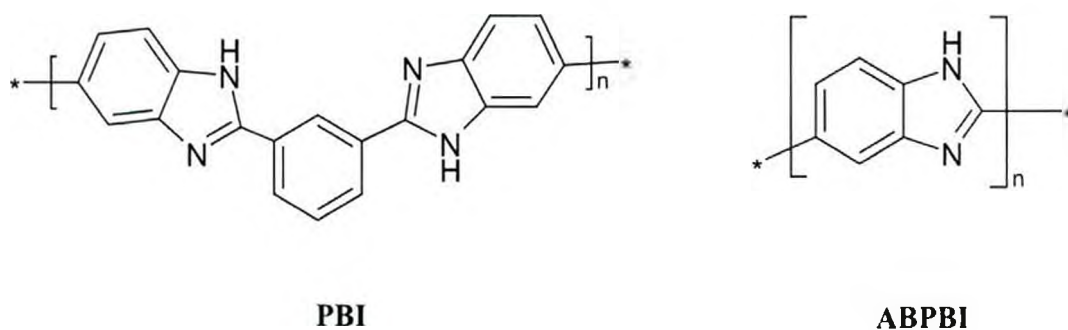


Figura 2. 1. Estructuras de PBI y ABPBI.

La estabilidad térmica del PBI ha sido extensamente estudiada por análisis termogravimétrico (ATG) con espectrometría de masas (EM) [76,91,92] y por CDB [93,94]. Un estudio de la estabilidad térmica de membranas de ABPBI dopadas con ácido fosfórico utilizando ATG, fue informado por Gómez-Romero y colaboradores [14]. Encontraron, a las mismas temperaturas, pérdidas de peso similares que para el PBI dopado con ácido fosfórico. En estos trabajos, las caracterizaciones térmicas de ABPBI y PBI fueron hechas a temperatura ambiente y mayores. El PBI dopado con ácido, muestra típicamente una pérdida de peso de 10 a 15 % hasta 150 °C, debida al agua absorbida. Hay una segunda pérdida de peso que comienza a 150 °C y que se debe al ácido fosfórico. La deshidratación del ácido fosfórico lleva a la formación de ácido pirofosfórico, y la conductividad decae. Desde 210 hasta 500 °C, no hay pérdida de peso significativa. A temperaturas por encima de 500 °C, se observa una segunda deshidratación del ácido y luego el polímero se descompone, acompañado por una pérdida de peso significativa y la formación de dióxido de carbono.

Hasta donde sabemos, no se realizó ningún estudio en el rango de bajas temperaturas de las propiedades térmicas de ABPBI y PBI dopados con ácido fosfórico. Es sabido que el ABPBI y PBI dopados con ácido fosfórico son muy higroscópicos [95]. En una pila de combustible PEM o PEM MD en operación, se produce agua en el cátodo. A temperaturas por debajo de 0 °C el agua que está presente en la membrana puede cristalizar reduciendo la conducción iónica, afectando principalmente el proceso de puesta en marcha de la pila. Esto mismo ocurre en el caso del Nafion[®], tal como fue descrito en nuestro trabajo previo [96].

Otro objetivo de esta Tesis, referido a las membranas de ABPBI y PBI, es estudiar las propiedades térmicas de estas membranas, en modo similar a lo hecho en membranas de Nafion (ver sección anterior). Por medio de la técnica de CDB, se caracterizarán las transiciones térmicas de membranas ABPBI y PBI. Los resultados serán comparados con aquellos obtenidos para el Nafion[®] 117 bajo las mismas condiciones.

2.1.3 Ácido fosfórico

Las pilas de combustible PEM de alta temperatura, que operan entre 100 y 200 °C, utilizan por lo general como electrolito un polímero neutro dopado con ácido como fue mencionado más arriba. Dentro de este grupo de materiales, el más utilizado es una membrana de polibezoimidazol (PBI o ABPBI), que para adquirir la propiedad de conducir protones necesita estar dopada con ácido fosfórico. Debido al gran interés práctico de estos sistemas como dispositivos sustentables de generación de energía, una caracterización detallada del comportamiento a baja temperatura del ácido fosfórico es relevante puesto que puede ser determinante de lo que les ocurra a estas membranas, condicionando la conductividad protónica y finalmente el desempeño de la pila.

El pentóxido de fósforo (P_2O_5), uno de los tres “formadores de vidrio” primarios (además de SiO_2 y B_2O_3), se utiliza en la preparación de muchos vidrios, como componente mayoritario [97] o dopante [98]. También recibieron considerable atención las mezclas de P_2O_5 con metales de transición *3d* debido a sus propiedades semiconductoras y ópticas y sus aplicaciones potenciales [99,100]. Por esta razón son bien conocidas las propiedades térmicas de sus mezclas con óxidos metálicos [101,102].

Al combinarse con agua, el P_2O_5 forma una serie de ácidos fosfóricos, siendo el ácido ortofosfórico (H_3PO_4) el más aplicado en una cierta cantidad de procesos químicos, y también como conductor protónico en pilas de combustible. En esta última aplicación puede ser utilizado puro (pilas de combustible de ácido fosfórico) o embebido en una matriz polimérica, como es el caso de las pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEM) alimentadas con hidrógeno o metanol.

A pesar de su gran relevancia práctica, las temperaturas de transición vítrea del P_2O_5 y sus mezclas con agua, no han podido todavía ser bien determinadas. De esta forma, la T_g del P_2O_5 permanece confusa, debido probablemente a su polimorfismo [98,103,104]. La primera temperatura de transición vítrea informada ($T_g = 535$ K) del P_2O_5 puro fue obtenida indirectamente por Sakka y colaboradores [105], extrapolando datos de viscosidad obtenidos en un rango de temperaturas más elevadas [106]. Martin y Angell [107] emplearon, por primera vez, la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB) para la medición directa de $T_g = (590 \pm 2)$ K. Más tarde, Hudgens y Martin [108] estudiaron muestras de P_2O_5 anhídrido preparadas cuidadosamente por

sublimación del compuesto en atmósfera seca y obtuvieron $T_g = 653$ K, indicando claramente que el valor medido previamente pudo haber sido afectado por la presencia de agua, aún en cantidades de trazas.

Recientemente, Sidebottom y Chanstrom [109] midieron la relajación viscoelástica en P_2O_5 fundido, usando espectroscopía de correlación fotónica, desde 850 °C hasta cerca de la temperatura de transición vítrea, y obtuvieron $T_g = (692 \pm 10)$ K por extrapolación a un tiempo de relajación promedio de 100 segundos. Estos autores también verificaron que, como lo sugirieron Martin y Angell [107], el P_2O_5 se comporta como un líquido fuertemente formador de vidrio, con un índice de fragilidad similar al informado para SiO_2 y GcO_2 [110].

Por otra parte, Kobeko y colaboradores [111] reportaron una $T_g = 152$ K para H_3PO_4 , determinada a partir de la dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica. No hubo otras mediciones de la temperatura de transición vítrea del sistema P_2O_5 - H_2O hasta que Ellis [112] presentó evidencia, a partir de estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) de línea ancha, que parecen indicar que la T_g mencionada más arriba para H_3PO_4 es incorrecta. Este autor midió la temperatura de transición vítrea mediante el cambio del ancho de línea de vidrios acuosos de P_2O_5 en la transición vítrea, y la composición del sistema se expresó en términos de la relación molar $R = nH_2O/nP_2O_5$, donde nH_2O y nP_2O_5 son los números de moles de agua y pentóxido de fósforo, respectivamente. El rango de composiciones cubierto fue entre $R = 1,17$ y $R = 3,95$ (composición cercana al reactivo común de ácido fosfórico, 92% p/p).

Se observó que las temperaturas de transición vítrea de los sistemas medidos yacen en una línea recta ($T_g = 281,1 - 17,28 R$) cuando son representadas en función de R , incluyendo el ácido metafosfórico (HPO_3), con $R = 1$, medido por Eisenberg y colaboradores [113]. De este modo, Ellis predijo una $T_g = (229 \pm 2)$ K como el valor de la temperatura de transición vítrea del ácido ortofosfórico puro ($R = 3$), un valor mucho más alto que el determinado por Kobeko y colaboradores [111] e informado en la literatura [114].

Recientemente, Ahiara y colaboradores [115], realizaron un estudio detallado sobre los mecanismos de conducción iónica de ácidos fosfóricos anhídridos e hidratados y reportaron sus temperaturas de transición vítrea, obtenidas por CDB, para concentraciones de ácido fosfórico de 75% p/p a 116% p/p ($1,50 < R < 6,63$).

Las temperaturas de transición vítreas medidas por Ahiara y colaboradores fueron mucho más bajas que las informadas por Ellis [112]. Así, se obtuvo para el ácido ortofosfórico puro, por interpolación: $T_g = (200 \pm 1)$ K, un valor 29 K más bajo que el estimado por Ellis, pero 48 K más alto que aquél informado por Kobeko y colaboradores [111].

Debido a la importancia práctica del ácido fosfórico, en particular por su aplicación en pilas de combustible PEM, y siendo que la determinación de su T_g permanece indefinida, uno de los propósitos de este trabajo de tesis es medir la temperatura de transición vítrea del sistema $P_2O_5-H_2O$, utilizando CDB en un rango de composición mayor a los informados para poder obtener un valor confiable de T_g para H_3PO_4 , y establecer su dependencia con la concentración recurriendo a modelos disponibles de transición vítrea de mezclas.

2.2 Catalizadores

Los catalizadores se emplean en general para acelerar las reacciones lentas o que no podrían efectuarse de otro modo; pero también se utilizan para modificar el nivel de temperaturas de operación, o para influir en la distribución de producto, o bien, aunque más raramente, para retardar la reacción.

Los procesos catalíticos se pueden dividir en dos grupos importantes: homogéneos y heterogéneos. Los procesos catalíticos heterogéneos de mayor importancia industrial son los que emplean principalmente catalizadores sólidos. Aparte del comportamiento catalítico específico, los sólidos tienen la ventaja de su mayor estabilidad térmica y su facilidad de separación de los fluidos reactantes.

El mecanismo de la catálisis de superficie es muy complejo. Se supone que las reacciones de este tipo en fase fluida transcurren, al menos, según estas cinco etapas:

1. Difusión de las moléculas reaccionantes, de la fase fluida, hasta la superficie del catalizador.
2. Adsorción de las moléculas, reaccionantes, en la superficie del catalizador.
3. Reacción en la superficie catalítica.
4. Desorción de los productos de la superficie catalítica.

5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.

Una ecuación para la velocidad de reacción que englobe todas las etapas es muy compleja, y las constantes cinéticas están tan íntimamente relacionadas con variables dependientes de cada etapa, que son muy difíciles de evaluar con exactitud.

Como se mencionó en el capítulo introductorio, los catalizadores para pilas de combustible PEM se componen básicamente de nanopartículas de platino, o aleaciones de platino, cuya distribución y tamaño influyen en la efectividad de la oxidación de hidrógeno (ROH) y la reducción de oxígeno (RRO) de estas pilas [21-23].

Las nanopartículas tienen propiedades físicas que difieren significativamente de sus contrapartes macroscópicas. En particular, algunas propiedades metálicas tales como la deslocalización de los electrones en los metales macroscópicos que les confiere alta conductividad eléctrica y térmica, la reflectividad de la luz y la ductilidad mecánica, pueden estar total o parcialmente ausentes en las nanopartículas metálicas. El hecho de que los catalizadores de las pilas de combustible sean nanopartículas se explica por dos factores: (1) la catálisis es un fenómeno de superficie y (2) el metal más ampliamente utilizado en la actualidad, debido a su alta actividad, es el Pt y es muy caro. Entonces, como las nanopartículas tienen una gran área específica (área por unidad de masa), maximizan de esta manera la actividad del catalizador por unidad de masa del metal, lo que redundará en una disminución de su costo, algo fundamental al pensar en la aplicabilidad de las pilas de combustible y su inclusión en el mercado energético. Las nanopartículas pequeñas, entre 1 y 10 nm, se encuentran en el rango de tamaños entre un agregado molecular y el estado sólido macroscópico (*bulk*). A medida que el tamaño disminuye, la abundante superficie comienza a tener un rol dominante, y brinda la posibilidad de aprender cómo afectan a la catálisis la unión metal-metal, la forma de la nanopartícula y su empaquetamiento. Éste constituye un objeto de estudio muy interesante de los aspectos fundamentales de la catálisis de nanopartículas.

2.2.1 Catalizadores anódicos

En pilas de combustible PEM operadas con hidrógeno, el Pt ha demostrado ser el catalizador con la actividad más alta para la reacción de oxidación de hidrógeno. La

elevada actividad y buena cinética de esta reacción permite la fabricación de ánodos para la ROH con cargas muy bajas del catalizador de Pt o aleación de Pt, tanto como $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, manteniendo la eficiencia de electrooxidación [116]. El principal limitante de la eficiencia de la ROH es el envenenamiento por CO del catalizador. Un estudio detallado sobre la ROH y la electrooxidación de CO y mezclas H_2/CO , en superficies bien definidas de Pt y Pt bimetálico, fue hecho por Markovic [117].

Hay investigaciones actuales tendientes a buscar alternativas al hidrógeno como combustible que se enfocan en la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas, y considerando el estado actual de desarrollo, el uso de metanol y etanol se ha establecido por ahora como la mejor alternativa. Las pilas de combustible PEM de metanol directo (MD) son atractivas como dispositivos de conversión de energía química en eléctrica, pero su desempeño se ve fuertemente limitada por algunos problemas, que incluyen restricciones cinéticas y permeabilidad (*crossover*) de metanol del ánodo al cátodo a través de la membrana [3]. Por otro lado, la mayor parte del hidrógeno producido actualmente se obtiene del reformado de otros combustibles. Sin embargo, ambas opciones tienen el inconveniente de un envenenamiento continuo del catalizador debido a la presencia de CO como impureza generado en el proceso de reformado o como intermediario producido en la adsorción disociativa del metanol (o etanol) en el catalizador (usualmente Pt). Una de las actividades de investigación más importantes hoy en día es el estudio de la electrooxidación de alcoholes, ácido fórmico, etc., y el desarrollo de catalizadores anódicos que sean más tolerantes a la presencia de pequeñas cantidades de CO.

Para el caso de la pila PEM MD, se acepta actualmente que las aleaciones de Pt-Ru son los electrocatalizadores más activos para la oxidación de metanol. La mejora de la electrocatálisis de CO se atribuyó a diferentes factores, tales como cambios en la distancia interatómica Pt-Pt [118], composición de la aleación [119], área superficial y configuración electrónica del Pt [120].

García y colaboradores [121] mostraron que un catalizador de aleación $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ soportado sobre carbono, presenta una actividad más alta para la oxidación del CO adsorbido a CO_2 que el Pt/C comercial (E-TEK), aunque menor que la del $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}/\text{C}$. Por medio de voltametría de *stripping* de CO, observaron un corrimiento hacia

potenciales más bajos del *onset* del pico de producción de CO_2 lo que indica una mejor eficiencia de los catalizadores bimetálicos respecto del Pt.

El efecto del tamaño de las nanopartículas de catalizador fue estudiado por Stevens y Dahn [122]. Indican que el tamaño óptimo para la ROH es alrededor de 2 nm para catalizadores de Pt soportados en Vulcan y se basan para ello en mediciones del área electroquímica en soluciones ácidas.

También se estudió el efecto de tamaño en la reacción de oxidación de metanol (ROM) de las nanopartículas de Pt soportadas sobre carbono [25,123,124]. Por un lado, Takasu y colaboradores [124] encontraron que la actividad específica para la ROM de catalizadores de Pt con tamaño de partícula entre 2 y 6 nm decrece con la disminución del tamaño de partícula. Por otro, Park y colaboradores [25], trabajando con partículas de Pt de tamaños de 2 a 9 nm, concluyeron que la actividad específica decrece para nanopartículas menores de 4 nm, en tanto que es similar a aquella encontrada para Pt policristalino en las partículas más grandes. Nart y colaboradores [123] realizaron un estudio detallado de la ROM con espectrometría de masa electroquímica diferencial (DEMS) y concluyeron que el tamaño óptimo de partícula para la electrooxidación de metanol a CO_2 está entre 3 y 10 nm. La pérdida de eficiencia para partículas más pequeñas que 3 nm puede explicarse por sus características morfológicas, mientras que para partículas mayores a 10 nm el efecto se relaciona a una adsorción más débil del formaldehído producido, como intermediario, en el proceso.

2.2.2 Catalizadores catódicos

De todos los metales puros, el platino es el que presenta la actividad catalítica más alta para la reducción de oxígeno. Por esta razón, como fue mencionado más arriba, se emplean típicamente cristalitas o nanopartículas de platino altamente dispersas sobre un soporte de carbono de gran área específica, como electrocatalizadores en el cátodo de pilas de combustible PEM, PEM MD y de ácido fosfórico (AF) [125]. Sin embargo, debido a limitaciones en la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) los sobrepotenciales de pérdida catódicos alcanzan 0,3-0,4 V bajo condiciones típicas de operación de las pilas PEM [125]. La búsqueda de catalizadores para la RRO más

activos y menos costosos que el Pt, llevó al desarrollo de aleaciones de platino con varios metales de transición [118,120,126-130]. Incluso, debido a problemas de permeabilidad (*crossover*) de metanol en las pilas PEM MD, el desarrollo de electrocatalizadores lo suficientemente activos y selectivos es una tarea clave para mayores progresos en esta tecnología. Los esfuerzos actuales se orientan a la evaluación de la actividad para la RRO en presencia de metanol de algunas aleaciones de los metales de transición de la primera fila, que presentan mayor actividad para la RRO que el platino en pilas de combustible de baja temperatura operadas con hidrógeno [126,131-137].

La mejora en la actividad electrocatalítica de las aleaciones de Pt se atribuyó a diferentes cambios estructurales causados por el aleado. Así, Jalan y Taylor [118] sostuvieron que el aumento en la actividad electrocatalítica del Pt observado en estas aleaciones se encuentra vinculado a la disminución de la distancia interatómica Pt-Pt. Por su parte Paffett y colaboradores [129] atribuyeron la mayor actividad para la RRO en las aleaciones a la rugosidad superficial, provocada por la disolución del componente más fácilmente oxidable de la aleación. Mukerjee y colaboradores [138] y Min y colaboradores [127] atribuyeron la mejora en la actividad catalítica del Pt a efectos combinados electrónicos (vacancias en la banda *d* del Pt) y geométricos (distancia interatómica Pt-Pt). El primero se debe a una contracción de la red causada por una sustitución parcial de átomos de Pt por Co, y en el segundo efecto, la hibridización del estado *5d* con estados desocupados por encima del nivel de Fermi reduce el número real de electrones *d*. Para el caso particular de las aleaciones de Pt₃Ni y Pt₃Co, Stamenkovic y colaboradores [139,140] propusieron que el aumento en la actividad catalítica para la RRO en la superficie de las aleaciones se debe a que se inhibe la formación de Pt-OH_{ad} en sitios de Pt rodeados por átomos de Ni y Co cubiertos de “óxido” a potenciales mayores de 0,8 V. Haciendo un análisis crítico de datos de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), Arico y colaboradores [141] y Shukla y colaboradores [130], observaron que la cantidad de óxido de Pt en electrocatalizadores de aleaciones Pt-Co/C disminuye con el aumento del contenido de Co. Según los autores se debe principalmente a un efecto de limpieza del óxido en la superficie de Pt, que poseen los metales de transición.

Nørskov y colaboradores [142-145] mostraron que la actividad catalítica de los metales puede explicarse en términos de la energía del centro de la banda d con respecto al nivel de Fermi. El modelo de Nørskov se basa en el corrimiento de la energía del centro de la banda d , aumentando o disminuyendo la reactividad de los catalizadores metálicos. A medida que el centro de banda asciende, aparece un claro estado antiligante por encima del nivel de Fermi. Como los estados antiligantes se encuentran por encima del nivel de Fermi, entonces están desocupados y la unión se hace más y más fuerte a medida que el número de estos estados desocupados aumenta. Se mostró también [143,145] que una monocapa metálica sobre diferentes sustratos metálicos puede estar sujeta a una fuerza de tracción o compresión, que está determinada por el parámetro de red del sustrato. Esto puede causar una variación en el ancho de la banda d , llevando a un corrimiento del centro de banda para mantener el grado de llenado de la misma. El corrimiento del centro de banda d fue también calculado para aleaciones de dos o más metales, o para fases segregadas en la superficie de un dado metal en una nanopartícula metálica. Por ejemplo, en el caso de una aleación de Pt con exceso de Co, para la cual el modelo predice una segregación superficial de Pt [142], hay un corrimiento hacia abajo del centro de banda d del Pt, causado principalmente por los diferentes parámetros de red y la fuerte interacción electrónica entre los átomos de Pt y Co [144]. Para la RRO [144,146,147], se mostró que un corrimiento hacia arriba del centro de banda d , que resulta en estados antiligantes desocupados, lleva a una adsorción más fuerte Pt-O^- . Lo opuesto en cambio, conduce a la formación de orbitales antiligantes ocupados y, como consecuencia, una adsorción Pt-O^- más débil. De esta manera se espera una actividad más alta para las aleaciones de Pt respecto del Pt puro, cuando el centro de banda d del Pt desciende, causando una disminución de la fuerza de adsorción de las especies oxigenadas y llevando a una cinética de electroreducción más rápida de los intermediarios de reacción.

De los distintos tipos de catalizadores bimetálicos, las aleaciones de Pt-Co fueron estudiadas extensamente, en particular el intermetálico Pt_3Co . El Pt y el Co forman una solución sólida sustitucional en todo el rango de composiciones y dos fases ordenadas (cristales) [148]. En la región de 75 % Pt, hay una red (*superlattice*) cúbica centrada en las caras (fcc) del tipo Cu_3Au (LI_2). Una terminación normal de la estructura LI_2 macroscópica perpendicular a los tres ejes principales, produce una

variedad de composiciones superficiales que van desde el Pt puro [planos (200) y (220)], pasando por 25 % Co [plano (111)], hasta 50 % Co [planos (100) y (110)]. De esta manera es posible tener una superficie con un contenido de Co más elevado que en el seno, en otras palabras, un enriquecimiento superficial sin segregación superficial [149]. Mukerjee y Srinivasan [150] explicaron la superior eficiencia electroquímica en pilas PEM de catalizadores comerciales Pt-Co/C E-TEK, basándose en la existencia de una estructura ordenada de Pt_3Co .

Catalizadores de aleaciones de platino-cobalto soportadas sobre carbono, Pt-Co/C, con bajo contenido de Co, fueron evaluados para la reducción de oxígeno en referencia a su tolerancia al metanol [131,135]. Una buena tolerancia al metanol significa que la RRO no se verá afectada por la adsorción y oxidación del metanol proveniente del ánodo (*crossover*). Se mostró que [135] las aleaciones de Pt-Co/C, 4:1 y 3:1 (relaciones atómicas) poseen una mejor actividad para la reducción de oxígeno respecto del Pt/C en presencia de metanol, tanto en electrolito de ácido sulfúrico en una celda electroquímica como en una pila de combustible PEM de metanol directo. La alta tolerancia al metanol de estos electrocatalizadores de Pt-Co/C fue atribuida a la baja actividad de los electrocatalizadores binarios para la oxidación al metanol. Se cree que la adsorción del metanol y del oxígeno compiten por los sitios superficiales y por otra parte, se sabe que para la oxidación del metanol son necesarios tres átomos de Pt adyacentes, en el arreglo cristalográfico apropiado, para activar la quemisorción del metanol [151-154]. Así estos autores, explican la menor actividad para la oxidación del metanol del catalizador de PtCo/C respecto del Pt/C, por la menor probabilidad de encontrar tres átomos vecinos de Pt en la superficie de la aleación, siempre y cuando no exista ningún enriquecimiento superficial.

Muchos autores estudiaron el efecto en la RRO del tamaño de partícula de platino soportado sobre carbono. Así, Blurton y colaboradores [155] mostraron que la actividad electrocatalítica de platino es 20 veces menor para cristalitas de 1,5 nm que en negro de platino cristalino, mientras que Bett y colaboradores [156] no observaron cambios en la actividad de platino soportado sobre carbono para tamaños de partícula en el rango de 3 a 40 nm.

Kinoshita [157] señaló algunos resultados contradictorios sobre el efecto del tamaño de partícula de platino en la cinética de la RRO en soluciones ácidas. Mientras

que algunos autores indicaron que la actividad normalizada a la masa de platino (corriente por gramo de platino) parece alcanzar un máximo alrededor de 3-5 nm [158,159]; otros en cambio observaron que la actividad por unidad de masa aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye [156,160,161]. Por otra parte, la actividad específica (corriente normalizada por cm^2 de Pt) decrece a medida que el tamaño de partícula disminuye de acuerdo a algunos autores [158-160], mientras que para otros es independiente del tamaño [156,161,162]. Kinoshita [157] encontró un máximo en la actividad másica para partículas de aproximadamente 3 nm, que fue atribuido al cambio en la fracción de átomos superficiales de los planos cristalinos (100) y (111) de partículas de Pt y se predijo que la actividad específica debería incrementarse al aumentar el tamaño de partícula de Pt. Markovic y colaboradores [163], encontraron que la cinética de la RRO en los planos (hkl) del Pt depende del electrolito utilizado. Así observaron que para HClO_4 y KOH el plano más activo fue el (111), mientras que en H_2SO_4 los planos más activos fueron el (110), seguido por el (100). Explicaron la mayor actividad del plano (110) en ácido sulfúrico a la adsorción específica de aniones sulfato/bisulfato en este electrolito, los que tienen un fuerte efecto inhibitor sobre el plano (111). Sin embargo, actualmente se acepta, y son varios los estudios que lo indican, que el plano más activo para la RRO en medio ácido es el (111); esto se muestra, por ejemplo, en los trabajos de Zubimendi *et al.*[164], Ramos *et al.*[165] y Tian *et al.*[166].

El efecto del tamaño de partícula de Pt en la RRO fue revisado recientemente por Gasteiger y colaboradores [167]. Señalaron que las actividades informadas en la literatura para catalizadores de Pt puro varían por lo general hasta en un orden de magnitud, por lo que propusieron reproducir el ambiente de una pila PEM realizando mediciones de electrodo de disco rotante (RDE) de películas delgadas de catalizador de Pt en una solución acuosa de HClO_4 . El estudio se realizó con distintos tamaños de partícula, como ser Pt policristalino (cientos de nanómetros), negro de Pt (10-20 nm), y un catalizador de Pt/C de alta área específica ($120 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$), con un tamaño de ≈ 2 nm. Los resultados confirmaron que no puede esperarse ninguna ganancia en la actividad másica de catalizadores de Pt puro con áreas superficiales mayores a $90 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ [168], correspondiente a tamaños de partícula de 3-4 nm. El efecto de tamaño que se observa por debajo de este tamaño crítico se atribuyó a la adsorción, dependiente del potencial,

de especies intermediarias oxigenadas sobre las partículas más pequeñas, que obstaculizan la etapa determinante en la cinética de la RRO [168,169]. Antoine y colaboradores [169] analizaron la cinética de la RRO en nanopartículas de Pt (2,5 – 28 nm) dentro de Nafion[®] y encontraron que una caída pronunciada en la actividad específica de las partículas más pequeñas lleva a un máximo en la actividad másica para partículas de Pt de aproximadamente 3 nm.

Yano y colaboradores [170] estudiaron el efecto de tamaño sobre la actividad hacia la RRO de nanopartículas (1,6 – 4,8 nm) soportadas en negro de carbono, junto con las características espectrales del RMN de ¹⁹⁵Pt. Encontraron que las propiedades electrónicas de los átomos superficiales en las nanopartículas de Pt no muestran efecto de tamaño.

En resumen, los resultados del efecto del tamaño de partícula de los catalizadores de Pt utilizados en pilas de combustible PEM y PEM de metanol directo, parecen indicar que las grandes áreas superficiales del catalizador medio, alcanzan los requerimientos de tamaño de partícula para una óptima eficiencia electroquímica con cargas de Pt del orden de 0,1 a 0,5 mg cm⁻².

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es hacer una comparación de las características de catalizadores de Pt puro preparados sobre carbón Vulcan por tres métodos diferentes (ácido fórmico, impregnación seguida de reducción con hidrógeno a alta temperatura, y etilenglicol asistido por microondas) con el objeto de relacionar el tamaño de las partículas de Pt con la actividad electrocatalítica.

Por otra parte, un segundo objetivo en lo que atañe a electrocatalizadores, fue la fabricación de electrocatalizadores más activos y selectivos para la reducción de oxígeno, y a la vez menos costosos que el Pt puro. Debido a sus características, se escogerá el catalizador de aleación platino-cobalto soportado sobre Vulcan preparado por el método de reducción con borohidruro de sodio. El catalizador preparado de Pt-Co/C se comparará con el Pt/C obtenido por el método de reducción con ácido fórmico y con el Pt/C comercial (E-TEK).

CAPÍTULO 3:

Parte experimental

3 Parte experimental

En este capítulo se reseña la metodología experimental utilizada para la preparación de los distintos materiales (membranas y catalizadores) estudiados en este trabajo y de su caracterización fisicoquímica.

3.1 Propiedades térmicas de membranas

Como se indicó en el Capítulo 2, entre los objetivos de esta tesis se encuentra el estudio de las propiedades térmicas de las membranas de Nafion utilizadas en pilas de combustible PEM alimentadas con H_2 , y también en PEM MD y de membranas de PBI y ABPBI que se consideran buenos candidatos para celdas PEM alimentadas con H_2 , a temperaturas mayores de 100 °C y en celdas PEM MD.

Las mediciones de las propiedades térmicas se realizaron en las facilidades que dispone el grupo de la Dra. Pilar Buera de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires, en particular el calorímetro diferencial de barrido (CDB).

3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La Calorimetría diferencial de barrido (en inglés: *Differential Scanning Calorimetry* o DSC) es una técnica termoanalítica en la que se registra la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y una referencia, en función de la temperatura y del tiempo. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura durante la medición. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis CDB es diseñado de tal modo que la temperatura del porta muestra aumenta linealmente en función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, cuando una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la

misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Determinando la diferencia de flujo calórico entre la muestra y la referencia, los calorímetros CDB son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La CDB es también muy utilizada para determinar cambios más sutiles tales como las transiciones vítreas [171-173].

Portamuestra

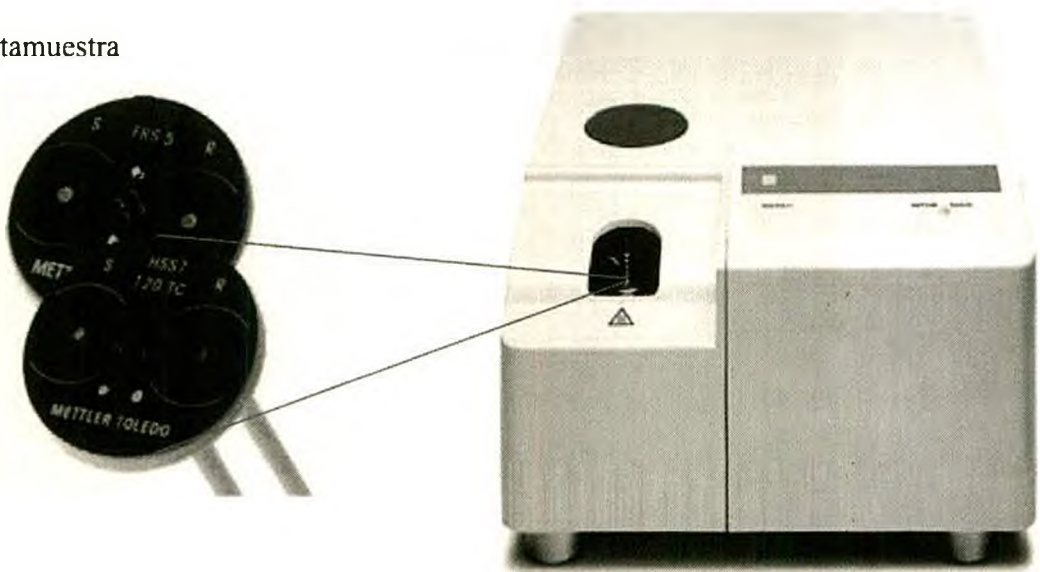


Figura 3. 1. Sistema de Análisis Térmico Mettler 822, software versión 6.1 (Mettler Toledo AG, Suiza) utilizado en las mediciones de este trabajo.

3.1.1.1 Termogramas CDB

El resultado de un experimento CDB es un termograma de flujo calórico versus temperatura o vs. tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo un termograma CDB pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se

realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. De este modo, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = K A \tag{3. 1}$$

donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas [172]. Para una muestra dada, su masa se obtiene pesando la misma antes de la medición, normalmente en balanza analítica. Teniendo la masa como dato, es posible determinar entonces una entalpía específica, relativa a la masa de la muestra.

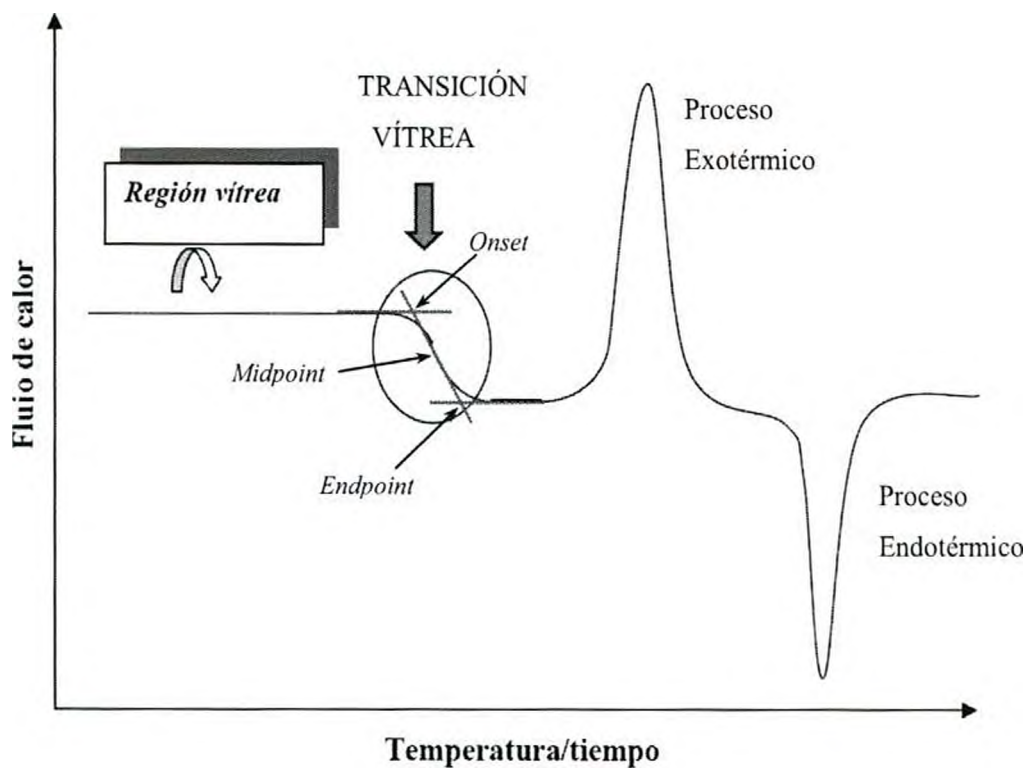


Figura 3. 2. El termograma típico de CDB (adaptado de Matiacevich [174]) muestra las transiciones que pueden encontrarse y además se señalan las temperaturas de *onset*, *midpoint* y *endpoint*.

3.1.1.2 Transición vítrea y cambios de fase

Al ocurrir la transición vítrea, se producen cambios o discontinuidades en algunas propiedades dieléctricas, mecánicas y térmicas [175,176]. Diferentes métodos pueden detectar alguno de estos cambios en función de la frecuencia de la perturbación, del tiempo o de la temperatura.

La técnica más utilizada para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) es la CDB, la cual detecta la transición vítrea en base al cambio en la capacidad calorífica (ΔC_p).

El flujo de calor, Φ , puede expresarse como:

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = c_p m \frac{dT}{dt} \quad (3.2)$$

donde c_p es la capacidad calorífica específica y m la masa de la muestra. El flujo de calor medido durante la transición vítrea en un experimento de CDB está relacionado directamente con el cambio en la capacidad calorífica.

En la Figura 3. 2 se muestra un termograma (obtenido por CDB) con los procesos típicos de transición de fase y cambios de estado de un sistema, por ejemplo, un polímero amorfo que contiene agua. El ΔC_p que ocurre a la temperatura de transición vítrea de la muestra, se evidencia como un cambio en la línea de base del termograma. A temperaturas mayores que T_g , las moléculas del polímero tienen mayor movilidad y éste se torna más flexible. A medida que la temperatura aumenta, el agua sobreenfriada contenida en el polímero cristaliza (proceso exotérmico) y luego funde (proceso endotérmico). Al aumentar más aún la temperatura el agua se desorbe y finalmente el polímero se degrada (no mostrados en el esquema).

Existen otras técnicas para determinar T_g , como por ejemplo análisis dinámicos mecánicos (DMA, también referidos como análisis dinámicos termomecánicos, DMTA) [46-55], análisis dieléctricos (DEA, también referidos como análisis termodieléctricos, DETA) [177] y técnicas espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear (NMR) [112], resonancia de espín electrónico (ESR) y espectroscopía de correlación fotónica [109]; pero no se profundizará aquí sobre ellas. Los factores más importantes que

afectan la T_g en los sistemas poliméricos que nos interesan en este trabajo son: 1) el contenido de agua y 2) la estructura química y masa molar del polímero.

La movilidad molecular en un polímero amorfo puede ser afectada por la adición de un agente plastificante. Un plastificante es una sustancia que al ser agregada a un material, aumenta su flexibilidad y extensibilidad y en general modifica sus propiedades térmicas (modifica la T_g del sistema). Para que un compuesto sea plastificante debe ser compatible con el material al que se incorpora. El plastificante más común en polímeros conductores de protones es el agua. A medida que aumenta el contenido acuoso, disminuye la T_g . En cuanto al efecto de la estructura química y masa molar, algunos autores observaron, en el caso de polímeros, que el grado de entrecruzamiento afecta la temperatura de transición vítrea [178] y produce una mejora de las propiedades mecánicas [179,180]. Un efecto similar se observó para la masa molecular del polímero, por ejemplo Fox y Flory [181], trabajando con poliestireno de distintas masas moleculares, observaron un notable aumento de T_g al aumentar la masa molecular; mientras que Lobato *et al.* [182] encontraron mejores propiedades mecánicas para el PBI de mayor masa molecular.

3.1.2 Membranas de Nafion

Materiales

La membrana de Nafion 117 (DuPont Inc.) tiene un peso equivalente, EW = 1100, o una capacidad de intercambio iónica de $0,91 \text{ meq g}^{-1}$, y un espesor de $178 \mu\text{m}$. Todas las membranas de Nafion utilizadas en este trabajo fueron limpiadas y convertidas a la forma ácida mediante el siguiente procedimiento estándar: las membranas fueron tratadas sucesivamente con una solución de peróxido de hidrógeno (3 % p/p) para eliminar impurezas orgánicas, agua, ácido sulfúrico (1 mol dm^{-3}) para protonar la membrana, y finalmente enjuagadas en agua a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Algunas membranas pretratadas fueron inmersas durante 18 horas en una solución acuosa de cloruro de sodio (1 mol dm^{-3}) para intercambiar el contraión y convertir la membrana a la forma Na^+ , y luego enjuagadas con agua para remover el electrolito en exceso. Las membranas pretratadas fueron cortadas en discos de 5 mm, y equilibradas a diferentes

humedades relativas, o inmersas en agua o en soluciones de metanol-agua. Antes del análisis de CDB, las membranas inmersas en agua o metanol-agua fueron secadas suavemente con papel absorbente para remover el líquido superficial.

La membrana seca en la forma ácida se obtuvo por dos métodos: (i) equilibrando la membrana con P_2O_5 durante varios días; (ii) calentando la membrana a 105 °C a lo largo de la noche.

Para preparar las soluciones se utilizaron metanol de grado analítico (Merck) y agua purificada en un desionizador Milli-Q.

Propiedades termofísicas

La temperatura de transición vítrea (T_g), el cambio reversible de la capacidad calorífica específica (ΔC_p), las temperaturas de cristalización y fusión (T_c y T_m , respectivamente) y los calores de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m), fueron determinados por medio de la técnica de CDB usando un Sistema de Análisis Térmico Mettler 822, software versión 6.1 (Mettler Toledo AG, Suiza).

Las temperaturas de transición vítrea fueron tomadas como la temperatura del *onset* de las discontinuidades en las curvas de flujo de calor versus temperatura (cambio en capacidad calorífica); las temperaturas de cristalización y fusión se tomaron como las temperaturas del *onset* de los cambios exotérmicos y endotérmicos, respectivamente (ver Figura 3. 2). El instrumento se calibró utilizando compuestos estándar (indio, cinc y plomo) de punto y calor de fusión definidos.

Todas las mediciones se hicieron con masas de muestra de 8 a 20 mg, a una velocidad de barrido de 10 °C min⁻¹, utilizando crisoles de aluminio herméticamente sellados de 40 µl de volumen interno (Mettler), y como referencia se utilizó un crisol vacío. Las muestras fueron enfriadas y mantenidas isotérmicamente a -145 °C durante 3 minutos, previamente a las medidas dinámicas de CDB de -145 a 25 °C, a una velocidad de barrido de 10 °C min⁻¹. Los datos informados son el promedio de tres determinaciones.

3.1.3 Membranas de ABPBI y PBI dopadas con ácido fosfórico

Preparación de las membranas

Las membranas de PBI fueron preparadas a partir de soluciones 5% p/p del polvo original (Goodfellow) disuelto en N,N-dimetilacetamida (DMA) a 70 °C bajo agitación. La solución fue vertida en un molde de vidrio y colocada en un horno de vacío a 80 °C durante 4 horas para obtener una membrana de 50 a 150 μm de espesor.

El ABPBI se preparó por condensación del monómero de ácido 3,4-diaminobenzoico (DABA) en ácido polifosfórico (PPA) siguiendo el procedimiento informado por Asensio y Gómez-Romero [86]. El polímero resultante fue condensado en agua, molido y lavado con agua. Luego se lo sumergió en una solución al 10% p/p NaOH en agitación, durante 20 horas para eliminar el ácido polifosfórico remanente. Finalmente fue enjuagado hasta alcanzar un pH neutro y secado a 90 °C.

Las membranas de ABPBI fueron preparadas en nuestro laboratorio por L. Díaz y G. Abuin, utilizando dos métodos de *casting* (colado): de alta temperatura (ABPBI-AT) y de baja temperatura (ABPBI-BT), descritos en un trabajo previo [89]. De modo resumido, las membranas de ABPBI-AT fueron coladas a partir de una solución 5% p/p de ABPBI en metanosulfónico puro alrededor de 200 °C, mientras que las membranas de ABPBI-BT fueron coladas a partir de una solución 1% p/p de ácido fórmico a temperatura ambiente.

Las membranas así preparadas se cortaron en discos de 5 mm y se sumergieron en una solución H_3PO_4 10,64 M para protonar los anillos imidazoles. Luego de tres días las membranas fueron retiradas del ácido fosfórico, secadas suavemente con papel para remover la solución superficial y seguidamente se equilibraron a diferentes HR o se sumergieron en soluciones de agua-metanol. Las membranas secas (0% HR) se obtuvieron por equilibrio con P_2O_5 durante varios días. Cuando fue necesario, antes de las mediciones de CDB, en los casos de las muestras equilibradas a altas HR o en agua-metanol, las membranas fueron secadas nuevamente con papel para remover la solución en exceso.

Para preparar las soluciones se utilizaron ácido fosfórico 85% p/p grado analítico (Merck), metanol (Merck) y agua Milli-Q, también PPA, DMA y DABA, todos de grado analítico.

Propiedades de las membranas

En la Tabla 3. 1 se detallan los valores previamente medidos [89] de absorción de agua, expresada como λ_w : número de moléculas de agua por anillo imidazol, y del grado de dopado de ácido, λ_a : moles de ácido por anillo imidazol, de las membranas de ABPBI y PBI. Estos resultados corresponden a membranas dopadas en solución acuosa de H_3PO_4 10,64 M y en equilibrio isopiéstico con la misma solución de ácido ($a_w \approx 0.32$). Sólo una pequeña fracción del total de ácido absorbido, aproximadamente 10%, no está ligada a los grupos imidazol del polímero en las membranas de ABPBI y PBI.

Las isotermas de absorción de agua de las membranas de ABPBI y PBI dopadas, determinadas a 30 °C en un rango de humedades relativas de 0,15 a 1, presentan la forma tipo III en la clasificación de Brunauer, para las membranas ABPBI-BT y ABPBI-AT, y parecida a la tipo II para las membranas de PBI [89]. Se observó también que para actividades de agua mayores a 0,2, la absorción de agua de las membranas de ABPBI fue mayor que en las membranas de PBI, y que a su vez las membranas de ABPBI-BT mostraron una mayor absorción de agua que las de ABPBI-AT, lo cual es consistente con la absorción de ácido de las membranas de ABPBI-BT. La absorción de agua de las membranas de ABPBI y PBI dopadas es mucho mayor que las correspondientes a las membranas de Nafion[®] en su forma protonada.

Tabla 3. 1. Grado de dopado (λ_a), a 25 °C y absorción de agua (λ_w) a 30 °C para membranas de ABPBI y PBI dopadas en 10,64 M H_3PO_4 acuoso [89].

Membrana	M_w (g mol ⁻¹)	λ_a	λ_w
ABPBI-BT	18800	3,5	3,35
ABPBI-AT	18800	2,8	2,19
PBI	19600	1,9	2,19

Para obtener la absorción de agua a las humedades relativas estudiadas en este trabajo: 44, 84, 97 y 100%, se utilizó la ecuación de BET modificada, comúnmente conocida como Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) [183-185], que es una isoterma de tres parámetros expresada por:

$$m = \frac{m_0 c f a_w}{(1 - f a_w)(1 + (c - 1) f a_w)} \tag{3.3}$$

donde *m* es la absorción de agua (base seca), *m*₀ es la masa (en gramos) de agua en la monocapa por gramo de membrana seca, *a_w* es la actividad de agua, *c* = exp [(*E*₁-*E_L*)/*RT*], como en la isoterma BET, está relacionada a la diferencia entre la energía de absorción de la primera capa de agua (*E*₁) y el calor licuefacción del agua pura (*E_L*), mientras que *f* = exp [(*E*₂-*E_L*)/*RT*], está relacionada con la diferencia de energía de las capas de agua subsiguientes (*E*₂) y el calor de licuefacción del agua pura.

La absorción de agua en las membranas se calculó entonces introduciendo en la ecuación 3. 3 los parámetros informados, obtenidos a partir de las isotermas correspondientes [89]. Las absorciones de agua calculadas, expresadas como gramo de agua por gramo de membrana seca (*m*) se detallan en la Tabla 3. 2.

Tabla 3. 2. Valores de absorción de agua (*m*) a 30 °C de membranas de ABPBI y PBI dopadas calculados mediante la ecuación de GAB [89].

% HR	ABPBI-BT	ABPBI-AT	PBI
44	0,78	0,58	0,34
84	2,16	1,85	0,66
97	2,92	2,73	0,86
100	3,20	3,00	0,93

3.1.4 Transición vítrea en mezclas agua- ácido fosfórico

La temperatura de transición vítrea (T_g), el cambio reversible de la capacidad calorífica específica (ΔC_p), las temperaturas de cristalización y fusión (T_c y T_m , respectivamente) y los calores de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m); se determinaron a por medio de la técnica de CDB utilizando el equipo descrito en la sección 3.1.1.

Todas las mediciones se hicieron con masas de muestra de 8 a 20 mg, utilizando crisoles de acero inoxidable herméticamente sellados, de 120 μl de volumen interno (Mettler) y con recubrimiento interno de película de oro depositada por *sputtering* (pulverización), para evitar la corrosión del acero con el ácido fosfórico. Como referencia se utilizó un crisol vacío (con aire). Todas las muestras fueron enfriadas y mantenidas isotérmicamente a $-145\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 minutos, previamente a los barridos dinámicos de CDB de -145 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad de barrido de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Los resultados para cada muestra, en algunos casos incluyendo duplicados y triplicados, se muestran en la Tabla 4. 5.

Materiales

Las muestras de ácido fosfórico de concentración menor a 85% p/p se prepararon por dilución de ácido fosfórico (Merck) usando agua ultrapura (Milli-Q). Aquellas con concentraciones superiores a 85% p/p se prepararon por hidratación de P_2O_5 (Baker) controlada por peso, o por hidrólisis de ácido polifosfórico (Aldrich) correspondiente a 115% p/p H_3PO_4 .

La concentración de las muestras, detalladas en la Tabla 4. 5, se expresaron como la fracción en peso de H_3PO_4 (w_1) y, puesto que alguna de las muestras poseen un menor contenido de agua, también se utilizó la fracción en peso de P_2O_5 (w_2^*), la cual está relacionada con la relación molar R utilizada por Ellis [112], de la siguiente manera:

$$w_2^* = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{P}_2\text{O}_5} / M_{\text{H}_2\text{O}} + R} \quad (3. 4)$$

donde el cociente de pesos moleculares es $(M_{\text{P}_2\text{O}_5} / M_{\text{H}_2\text{O}}) = 7,886$.

3.2 Catalizadores

3.2.1 Síntesis de catalizadores de Pt sobre carbón Vulcan

Varias estrategias se han utilizado para la fabricación de catalizadores tanto soportados como no soportados. En un trabajo reciente, Wee y colaboradores [186] hacen una revisión de métodos de síntesis de electrocatalizadores con baja carga de Pt para pilas de combustible PEM. Mencionan el método de electrodeposición, *sputtering* (pulverizado), IBAD (*Ion-beam assisted deposition*) dual, deposición química (*electroless*), *electro-spray* y soles de Pt (preparados a partir de mezclas de soluciones de ácido cloroplatinico y citrato de sodio). Del análisis de los distintos métodos concluyen que aunque con el método de electrodeposición se consigue un buen control del tamaño de la nanopartícula de catalizador y una alta utilización de Pt, la aplicación de este método a gran escala es dudosa debido a aspectos relacionados a la complejidad del sistema (celda electroquímica, etc.). En la electrodeposición las nanopartículas se forman aplicando una corriente determinada durante un corto período de tiempo y si se repite el proceso, pueden generarse nuevas partículas metálicas en cada ciclo. De esta manera, controlando la magnitud de la corriente o el potencial, se puede alterar el tamaño y estructura de la nanopartícula [187,188]. Por otra parte, la ventaja del método de *sputtering* es su capacidad de depositar Pt directamente sobre diferentes componentes del conjunto electrodo membrana (CEM) con cargas de Pt extremadamente bajas. Sin embargo, la baja utilización y la pobre adherencia del Pt al sustrato permanecen como desafíos a resolver. Otros métodos, tales como el IBAD, *electro-spray* y soles de Pt, exhiben carga de Pt relativamente más bajas y mayores utilidades de Pt, pero requieren mayor investigación para mejorar su reproducibilidad. Por último sugieren que los métodos químicos son una buena aproximación para la producción de catalizadores con baja carga y alta utilización de Pt, en particular la síntesis de aleaciones binarias de base Pt.

Algunos de los métodos químicos de reducción del precursor de Pt (usualmente ácido cloroplatinico) descritos en la literatura, que difieren entre sí en el agente reductor empleado, incluyen: el método del ácido fórmico [189,190], el método de impregnación seguido por reducción en atmósfera de hidrógeno a alta temperatura [191] y el método

asistido por microondas en etilenglicol [192]. El dimetil(1,5-ciclooctadeno) platino(II) fue también utilizado como precursor en el método de impregnación utilizando dióxido de carbono supercrítico [193]. Otros métodos de impregnación alternativos [194] utilizan como precursores: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ o $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, seguido de reducción con hidrógeno a alta temperatura.

Las aleaciones soportadas sobre carbón se preparan normalmente sintetizando primero el platino sobre el soporte (Pt/C) seguido luego de la deposición de un segundo metal sobre el Pt/C y realizando finalmente un proceso de aleación a alta temperatura. Antolini [195] hizo una revisión de las aleaciones Pt-M soportadas sobre carbón preparadas por este método. Sin embargo, los tratamientos térmicos a temperaturas por encima de 700 °C en atmósfera inerte o hidrógeno, provocan un crecimiento no deseado de la partícula metálica, por coalescencia y sinterizado de las mismas, que pueden resultar en una disminución de la actividad másica para la RRO, teniendo en cuenta que la actividad másica de catalizadores de platino altamente dispersos comienza a disminuir para tamaños de partícula mayores a 5,5 nm aproximadamente.

En general, el principal problema asociado a la preparación de aleaciones de Pt-M soportadas sobre carbono es el bajo contenido del metal no precioso en la aleación, en otras palabras la verdadera composición de la aleación tiene menos de este metal que la composición nominal del catalizador. Por esta razón los parámetros clave a tener en cuenta en la preparación de catalizadores de aleaciones de Pt soportados sobre carbón son:

- (1) La relación atómica real de Pt:M, que puede ser diferente a la esperada a partir de las concentraciones de los precursores utilizados en la síntesis.
- (2) La cantidad de M verdaderamente aleado, que puede ser menor que el contenido total de M en el catalizador.
- (3) El tamaño de partícula del catalizador, ya que la actividad electrocatalítica depende del área superficial del metal.

En vista del crecimiento del tamaño de partícula de platino cuando se realiza un tratamiento térmico a temperaturas mayores a 600 °C, existe una manera alternativa de preparar aleaciones de base platino soportadas sobre carbón con tamaño de partícula pequeño que es la impregnación simultánea sobre el soporte de carbón de los

precursores de Pt y M, seguido por reducción a temperaturas bajas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) o intermedias ($200\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

En un trabajo reciente Antolini y colaboradores [196] hicieron una revisión de métodos de síntesis químicos a temperaturas bajas o moderadas para la fabricación de electrocatalizadores de aleaciones binarias de Pt-M, donde se evita este crecimiento no deseado de la nanopartícula asociado a los métodos de aleación de alta temperatura. La síntesis de los catalizadores Pt-M se realizó, dependiendo del método, por impregnación del soporte de carbón con una solución de los precursores de Pt y M, o por adsorción del Pt y M en forma coloidal sobre la superficie del carbón; seguida por la reducción del Pt y el metal base por diferentes métodos: calentamiento en atmósfera de hidrógeno en un rango de temperatura de $300\text{ a }500\text{ }^{\circ}\text{C}$, y por la reducción química con borohidruro de sodio, formato de sodio, hidracina y ácido fórmico a temperaturas menores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. De todos los métodos, postulan que los más prometedores son el de microemulsión, el de precursores organometálicos (metal-carbonilo) y el de impregnación seguida por reducción con NaBH_4 . Utilizando el método de reducción con borohidruro de sodio se puede obtener un catalizador Pt-Co/C con un buen grado de aleación, pero sólo para bajos contenidos de Co, hasta $25\text{ }\%$ atómico de Co.

En la búsqueda de menores cargas de platino en pilas PEM, se analizaron diferentes tipos de soporte carbonosos como alternativa al Vulcan, incluyendo negro de carbono pregrafitizado [197], nanotubos de carbono (NTC) [198,199] y nanofibras de grafito [199,200], aunque en la actualidad el Vulcan sigue siendo el soporte más extensamente utilizado para el catalizador de Pt en pilas de combustible PEM.

En general los métodos químicos en fase líquida poseen ciertas etapas que son comunes y pueden resumirse como se muestra en la Figura 3. 3, la cual está particularizada para los casos de reducción con borohidruro de sodio y una variante del método de reducción con ácido fórmico. Una de las formas de regular el tamaño de nanopartícula final es mediante la concentración de las sales precursoras, donde concentraciones mayores favorecen tamaños de nanopartículas más grandes. En todos los casos pueden identificarse 4 pasos: (1) mezclado de la solución de los precursores (o reductor) con el soporte, (2) proceso de impregnación de los precursores (o reductor) sobre el soporte de carbón, (3) proceso de reducción y formación de nanopartículas de

catalizador sobre el carbón, por agregado del reductor (o precursores), y (4) filtrado, enjuague y secado del catalizador resultante.

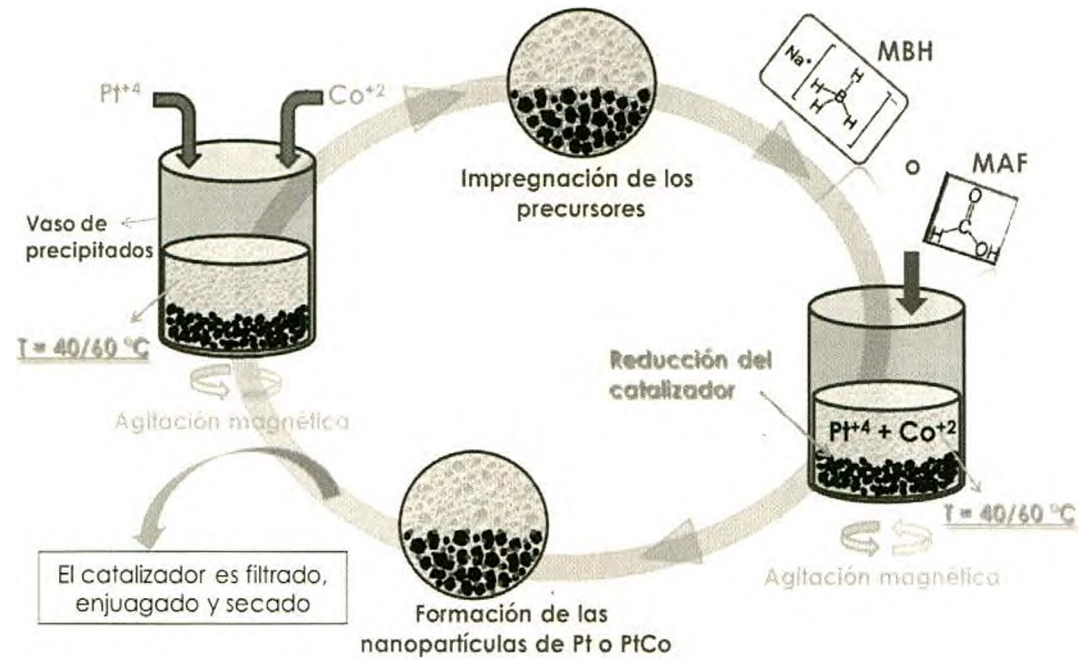


Figura 3. 3. Esquema típico de métodos de síntesis químicos en fase líquida a baja temperatura para la preparación de electrocatalizadores de Pt/C o Pt-M/C. En la figura se muestran los casos particulares de los métodos ácido fórmico y borohidruro de sodio.

De todos los métodos mencionados más arriba, en este trabajo se escogieron los métodos de síntesis en fase líquida, puesto que se realizan a baja temperatura $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a diferencia de los llamados métodos de aleación donde se hacen tratamientos térmicos a temperaturas $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) y son simples: no requieren de equipos complejos y costosos como otros métodos (electrodeposición, *sputtering*, *electro-spray*, etc).

Se prepararon catalizadores soportados conteniendo 20% p/p de Pt utilizando tres métodos diferentes descritos a continuación y un catalizador 20 % p/p (Pt-Co)/C por el método del borohidruro de sodio, con una relación atómica Pt:Co de 75:25.

La síntesis de los catalizadores de Pt por el método de impregnación y reducción en atmósfera de hidrógeno, y el método del poliol asistido por microondas, se realizaron en colaboración con el grupo del Dr. Osvaldo Scelza, en el INCAPE, Santa Fe, donde trabajé bajo la supervisión de los doctores Sergio de Miguel y Julieta Vilella. Se realizaron allí también la caracterización de los mismos por las técnicas de quimisorción de hidrógeno y deshidrogenación de ciclohexano.

Por su parte, la síntesis del catalizador bimetálico de PtCo y su caracterización por distintas técnicas, en particular la caracterización electroquímica en semi-pila y pila de combustible; fueron el resultado de una pasantía realizada en el Laboratorio de Componentes para pilas de combustible PEM (LCPem), LITEN, DTH, del “Commissariat à l’Énergie Atomique” (CEA) de Grenoble (Francia), por invitación del Dr Alejandro Franco y trabajé bajo su dirección y la del Dr Nicolas Guillet, siendo el jefe de laboratorio Nicolas Bardi.

El soporte de carbono utilizado en este trabajo fue Vulcan XC-72, con un área específica (BET) de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un tamaño medio de partícula de 40 nm (datos del fabricante: Cabot corp). Las impurezas inorgánicas iniciales presentes en el carbón Vulcan, se redujeron por medio de tratamientos sucesivos en soluciones acuosas de 10% p/p HCl, HNO₃ y HF durante 48 horas cada una, como se detalla en la Tabla 3. 3. Luego de un secado a 120 °C, se trató térmicamente al Vulcan durante 8 horas a 850 °C bajo flujo de hidrógeno ($5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), para eliminar los compuestos sulfurados, que pueden envenenar las partículas de Pt.

Tabla 3. 3. Impurezas (% p/p) del soporte de carbono antes y después del tratamiento de purificación.

Impurezas del soporte	Al	Si	S
Vulcan (antes)	0,022	0,073	0,149
Vulcan (después)	0,006	0,012	0,025

3.2.1.1 Método del ácido fórmico (MAF)

Este método utiliza ácido fórmico como agente reductor y consiste en la adición en tres etapas, de un total de 6,8 ml, de solución acuosa de 0,1 M H_2PtCl_6 (Aldrich, A.C.S. Reagent) a una suspensión en agitación de 0,5 g del soporte carbonoso en 25 ml de solución acuosa de 0,1 M HCOOH (Merck, grado analítico) a 50 °C [189,190]. Cada adición se realizó luego de que el Pt estuviera completamente reducido, utilizando yoduro de potasio como indicador. La reducción ocurre preferencialmente sobre la superficie del soporte de carbono y, cuando se completa, se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente, se filtra y seca el catalizador en aire a 80 °C. Designamos a este catalizador como Pt/VF.

Una variante de este método es hacer primero la impregnación del soporte de carbón con los precursores metálicos y agregar posteriormente el reductor, tal como está esquematizado en la Figura 3. 3. Es decir que se invierte el orden respecto a la metodología que se utilizó en este trabajo de tesis, donde se impregnó el soporte primero con el reductor de ácido fórmico y recién luego se agregaron lentamente los precursores metálicos. De acuerdo a González y colaboradores [189] se obtienen mejores resultados procediendo de esta última manera.

El procedimiento detallado para la síntesis de catalizador 20 % p/p Pt/C es el siguiente:

1) Preparación de soluciones:

- Se prepararon 6.8 ml o más, de solución 0,1 M H_2PtCl_6 (o 3.9% p/p)
- Preparación de 100 ml de solución de almidón.

Se hizo una pasta con 1 g de almidón y una pequeña cantidad de agua. Se agregó 100 ml de agua en ebullición agitando y se hirvió durante 1 minuto, agitando. Se dejó enfriar y se agregó 0,1 ml de cloroformo como conservante.

Se prepararon 50 ml de solución de yoduro de potasio, agregando 8 g en 40-50 ml de agua.

- Se prepararon 50 ml de solución 0,1 M de HCOOH . Nota: debe prepararse momentos antes de la síntesis.

Todas estas soluciones deben prepararse momentos antes de la síntesis.

- 2) En un vaso de precipitados de 250 ml se colocaron 0,5 g de C Vulcan XC-72 y posteriormente se adicionaron 25 ml de 0,1 M HCOOH.
- 3) Inmediatamente después se introdujo el vaso con la suspensión en un baño ultrasónico durante 15 minutos, para disgregar las partículas de C.
- 4) Se colocó el vaso con la suspensión en un agitador magnético con calefacción a “baño María” y se llevó la temperatura a 60 °C. Se regularon las revoluciones por minuto de manera que toda la solución esté en movimiento. Tiempo estimado: 30 minutos.
- 5) Se realizó el primer agregado de 2,3 ml (de los 6.80 ml) de 0,1 M H_2PtCl_6 .
- 6) Ensayo de reducción de Pt: con una micropipeta automática (20 μl) se tomó una muestra de la solución y se agregó 1 gota en un tubo de ensayo. Luego se adicionaron: $\sim$ 2 ml de agua milli-Q, 1 gota de yoduro de potasio y finalmente unas pocas gotas de solución de almidón. En todos los casos luego de cada adición se agitó bien para homogeneizar.

Evaluación de la coloración obtenida en la muestra:

- Azulada: platino sin reducir (Pt^{+4})
- Incolora: platino reducido (Pt^0)

Se repitió el ensayo a distintos intervalos de tiempo hasta que se observó una reducción completa del Pt. Cuando fue necesario, y siempre después de transcurridas al menos dos horas del agregado, se adicionó más ácido fórmico, 5-10 ml, para finalizar la reducción.

- 7) Una vez que todo el Pt del primer agregado se redujo, se realizaron el segundo y tercer agregado de 2,3 ml de 0,1 M H_2PtCl_6 , con los respectivos ensayos de reducción para cada uno de ellos.

Nota: la reducción tomó aproximadamente 2 horas para cada agregado de precursor.

- 8) Se dejó enfriar, se filtró con filtro de 0,45 μm de nitrato de celulosa, y se enjuagó con agua destilada y deionizada para eliminar los restos de cloro del catalizador. Se secó en estufa a 80°C durante 1 hora.

3.2.1.2 Método de impregnación (MI)

El método de impregnación es un método clásico en donde el soporte se impregna con el precursor del metal y luego se realiza una reducción en atmósfera de hidrógeno, por lo general a temperaturas moderadas a elevadas ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$). El soporte de carbono se adicionó a una solución en agitación (agitador magnético, 1400 rpm) de ácido cloroplatínico, con una relación de volumen de solución a masa de soporte de 30 ml g^{-1} , necesaria para la obtención de 20 % p/p Pt/Vulcan. La agitación se mantuvo por 6 horas a temperatura ambiente y luego se calentó la suspensión a evaporación a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo la agitación, para asegurar la completa deposición del ácido cloroplatínico sobre el soporte de carbonoso [191]. Lo que se obtiene es una impregnación por saturación del precursor de Pt sobre el soporte, que de otra manera no se lograría debido a la alta carga de Pt (20 % p/p) que está muy por encima de la absorción de equilibrio de ácido cloroplatínico sobre el carbón. Cuando la suspensión alcanza una consistencia de barro por la evaporación del solvente, se detiene la agitación y el secado se finaliza en estufa a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. La reducción del platino se llevó a cabo en un reactor a baja temperatura, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 2 horas bajo flujo de hidrógeno. Ésta es una condición mucho menos severa que el procedimiento de impregnación utilizado anteriormente [191] donde la temperatura de reducción fue más elevada ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$). El catalizador obtenido por este método se designó Pt/VI.

3.2.1.3 Método del poliol asistido por microondas (MPAM)

Este método consiste en el calentamiento con microondas de una solución de ácido cloroplatínico en etilenglicol [192]. De manera breve, para obtener un catalizador 20 % p/p Pt/C, se mezclaron 1,0 ml de solución acuosa de $0,05\text{ M H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, A.C.S. Reagent) con 25 ml de etilenglicol (Carlo Erba), y 0,75 ml de $0,4\text{ M KOH}$. Luego, se adicionaron a la mezcla 40 mg de carbono Vulcan XC-72 y se colocó la suspensión en baño ultrasónico durante 30 minutos. Finalmente, se calentó la mezcla en un horno de microondas doméstico (White Westinghouse, 800 W) durante 50 segundos a la máxima potencia. La suspensión se filtró, se enjuagó el residuo con

acetona y se secó a 100 °C durante la noche en un horno de vacío. El catalizador así obtenido se designó Pt/VM.

3.2.2 Síntesis de catalizador bimetálico de PtCo sobre carbón Vulcan por el método del borohidruro de sodio (MBH)

Además de ser un fuerte agente reductor, el borohidruro de sodio se utiliza ampliamente en la generación de hidrógeno, en contacto con el agua reacciona exotérmicamente para producir H₂. Debido a esta propiedad al borohidruro de sodio se lo considera también como un medio de almacenamiento de hidrógeno. La autohidrólisis del borohidruro para producir hidrógeno puede impedirse casi por completo mediante el uso de soluciones estables de NaBH₄, fuertemente básicas, como por ejemplo 14 M NaOH. Más aún, la regulación del pH de la solución se utiliza como un medio efectivo de control de la cinética de generación de hidrógeno. Cuando se piensa al hidrógeno como uno de los combustibles del futuro, en particular su utilización en pilas de combustible, el almacenamiento y el transporte son cuestiones clave teniendo en cuenta que éste es un gas, que por ser tal, tiene baja densidad de energía y es fácilmente inflamable. Por esta razón el borohidruro de sodio representa entonces una manera estable y segura de producir, transportar y almacenar hidrógeno, con una densidad de energía mayor que el hidrógeno gaseoso.

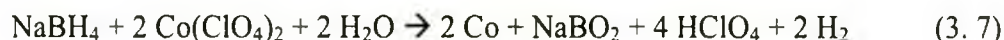
A continuación se dan las ecuaciones químicas para la generación de hidrógeno y para la reducción de platino y metales de transición de la primera fila, tales como el cobalto. El borohidruro de sodio genera cuatro moles de hidrógeno y uno de metaborato de sodio cuando un mol de borohidruro reacciona con dos moles de agua:



la reacción exotérmica libera aproximadamente 55 kJ de calor por mol de hidrógeno.

En el caso en donde se utiliza el NaBH₄ como agente reductor de los metales Pt⁻⁴ y M⁺³ las reacciones de reducción pueden expresarse como sigue:





En este trabajo de tesis se utilizó el borohidruro de sodio como reductor. Así, se prepararon electrocatalizadores de Pt-Co/C con una composición nominal de Pt:Co 75:25 porcentaje en peso, por impregnación de un carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72R) con la solución de los precursores (H_2PtCl_6 and $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, Aldrich), utilizando NaBH_4 como agente reductor. El precursor perclorato de Co fue disuelto en agua-metanol 1:1 a pH 2, luego el pH se aumentó hasta un límite de 6 por adición de NaOH (o en su defecto NH_4OH). Los metales se redujeron seguidamente con una solución de borohidruro de sodio, la cual fue agregada en forma lenta al precursor bajo agitación magnética. La concentración del NaBH_4 fue de $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$. La reducción se llevó a cabo a una temperatura de 40°C . El catalizador se enjuagó, filtró y se dejó secar en aire a temperatura ambiente. Se designó al catalizador obtenido por este método como PtCo/VBH.

En la Figura 3. 3 se muestra un esquema del método del borohidruro de sodio para la preparación de catalizador Pt-Co/C.

La síntesis de las nanopartículas metálicas se realizó en una solución de los precursores ácida, con un $\text{pH} \approx 2$. Al agregar la solución básica del reductor en etapas, la síntesis comienza a un pH fuertemente ácido y termina a un pH básico con el último agregado de borohidruro. Esta es una variante al procedimiento regular de síntesis de nanopartículas metálicas utilizando borohidruro, donde se parte de una solución de los precursores en medio básico para controlar la reactividad del NaBH_4 . La síntesis en medio ácido realizada en este trabajo de tesis permitió obtener una configuración de nanopartículas sobre el soporte donde se pueden distinguir al menos grados de orden diferentes.

El procedimiento detallado para la síntesis de Pt:Co, 75:25 % p/p, sobre un soporte de Vulcan XC-72R es el siguiente:

1 – Se prepararon 100 ml de solución acuosa de $0,1 \text{ M H}_2\text{PtCl}_6$ a partir del compuesto original: Hydrogen hexachloroplatinate (IV) Hydrate, (Fluka). El H_2PtCl_6 es un ácido

fuerte, con una constante de acidez elevada para la primera desprotonación, obteniendo para una solución 0,1 M un $\text{pH} \approx 1$.

2 – Se prepararon 50 ml de 0,1 M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ como se indica a continuación:

En un frasco de 50 ml se pesaron 1,83 g de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se agregaron 50 ml de solución metanol:agua (1:1) hasta alcanzar la marca de 50 ml del frasco. Luego se agregaron unas gotas (aproximadamente 60) de 1 M HCl para bajar el pH de la solución hasta 2 y conseguir una buena disolución del precursor. Finalmente se agregó 1 M NaOH (en su defecto NH_4OH) para llevar nuevamente el pH a 6 (60 gotas aproximadamente). Un mayor agregado de hidróxido de sodio provoca la formación de precipitados.

3 – Preparación de 100 ml de NaBH_4 0,4M en 1 M NaOH:

Se preparó una solución de 0,4 M NaBH_4 a partir de polvo de borohidruro de sodio, agregando el mismo a una solución acuosa de NaOH, típicamente 1M. Para ello, se colocaron 4 g de NaOH en un frasco de 100 ml y se agregó agua deionizada hasta la marca. Luego, se adicionaron 1,5 g de NaBH_4 .

4 – Preparación de 30 ml de suspensión de carbón Vulcan XC-72R:

Se pesaron 500 mg de carbón Vulcan XC-72R en un vaso de precipitados de 100 ml. Las partículas de carbón deben estar completamente mojadas para maximizar la impregnación de los precursores metálicos. El Vulcan tiene una alta área específica y para poder mojar bien las partículas es necesario un solvente con baja tensión superficial, por esta razón se agregaron 5 ml de etanol absoluto al vaso de precipitados con Vulcan. Luego se adicionaron 25 ml de agua deionizada y se colocó la suspensión en una placa calefactora a 40 °C con agitación magnética.

5 – Adición de los precursores metálicos:

Se adicionaron 5,1 ml de 0,1 M H_2PtCl_6 gota a gota a la suspensión en agitación, luego, se adicionaron 5,4 ml of 0,1 M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ de la misma manera.

La suspensión se dejó durante 30 minutos a 40 °C bajo agitación, para permitir la impregnación de los precursores sobre el soporte de carbón y homogeneizar la temperatura.

6 – Agregado del agente reductor:

Se agregaron 3,2 ml de 0,4 M NaBH_4 gota a gota en cuatro etapas, 0,8 ml por etapa, cada 30 minutos.

7 – El catalizador fue finalmente filtrado, enjuagado con agua deionizada y secado en aire a temperatura ambiente en una cámara dedicada a polvos nanométricos, con el objeto de evitar su inhalación debido a los posibles riesgos para la salud.

Debe acotarse que, aunque las cantidades de los precursores utilizadas corresponden a Pt:Co 75:25 % p/p, el catalizador finalmente obtenido fue con una relación Pt:Co 72:28 % atómico, correspondiente a Pt_3Co , determinado por EDX. Las cantidades de Vulcan y precursores de Pt y Co utilizadas, fueron las necesarias para obtener un carga metálica total (PtCo) sobre el soporte de 20 % p/p.

3.2.3 Caracterización estructural de los catalizadores

3.2.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Un moderno MET se compone de un sistema de iluminación, un porta muestra, lentes objetivo, sistema de magnificación, sistema de almacenamiento de datos, y dispositivo de análisis químico. El cañón de electrones es el corazón del sistema de iluminación, que generalmente utiliza una fuente de emisión termoiónica de LaB_6 o una fuente de emisión de campo.

La nanomorfología de los catalizadores de Pt soportados se observó por microscopía electrónica de transmisión (MET) con un equipo Philips CM 200, y la del catalizador bimetalico PtCo soportado con los equipos: JEOL 4000EX y FEI TITAN 80-300 de alta resolución (METAR). Las muestras para MET se prepararon suspendiendo los catalizadores en agua y colocando la suspensión en baño ultrasónico por 1 hora. Luego se aplicó una gota de la suspensión en una grilla de cobre limpia (tamaño de red 200) con depósito de película de carbono (Structure Probe, Inc.). El *software* Matrox Inspector 2.1, para edición de imágenes, se utilizó para determinar el tamaño de partícula de los catalizadores de Pt/C a partir de las micrografías MET, por medio de la construcción de histogramas de distribución de tamaños.

3.2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica importante que ha sido utilizada durante mucho tiempo para abordar todas las cuestiones relacionadas con la estructura cristalina de sólidos, incluyendo constantes de red y geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales, orientación preferencial de policristales, defectos, tensiones, etc [201]. El ancho del pico en un difractograma es ampliamente utilizado para medir el tamaño de partículas metálicas y distribución de tamaño de las mismas. El método más simple para evaluar los perfiles de DRX es la aplicación de la ecuación de Scherrer para obtener el tamaño medio de cristalitas [201,202]. Los límites de la técnica se establecen por lo general para partículas metálicas de tamaño entre 2 y 50 nm aproximadamente. Las partículas mucho mayores a 50 nm no producen ancho en los picos del patrón de difracción, mientras que en las de tamaño < 2 nm los picos se tornan extremadamente anchos y débiles, llegando a ser indistinguibles de la línea de fondo.

La técnica de DRX es un método conveniente para la estudio de la macroestructura, y la determinación de la constante de red por uno de los métodos estándar [203] sirve para identificar la fase difractante. Para el caso de catalizadores de nanopartículas metálicas (< 10 nm) la DRX da información sobre todo el volumen de la muestra. La posición de los picos de difracción es medida con precisión con la DRX, lo que la constituye en una técnica apropiada para medir tensiones homogéneas e

inhomogéneas [204,205]. Las tensiones elásticas uniformes u homogéneas generan un corrimiento de la posición del pico de difracción. A partir de este corrimiento de la posición del pico se puede calcular el cambio en el espaciado interplanar d_{hkl} , que ocurre como resultado de la variación de las constantes de red bajo tensión. Las tensiones inhomogéneas varían de cristalita en cristalita (dominios monocristalinos) y causan un ensanchamiento de los picos de difracción que aumentan con el $\sin\theta$. El ancho del pico se debe también al tamaño finito de las cristalitas, pero aquí el ensanchamiento es independiente de $\sin\theta$. Si no hay tensiones inhomogéneas, el tamaño medio de cristalita, d , puede estimarse a partir del ancho del pico con la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k \lambda_{k\alpha 1}}{B_{2\theta} \cos \theta_{max}} \quad (3. 8)$$

donde d es el tamaño medio de la partícula en Å, k un coeficiente tomado aquí como 0,9 [206], $\lambda_{k\alpha 1}$ la longitud de onda de los rayos X utilizados, $B_{2\theta}$ el ancho del pico en radianes a la mitad del máximo, θ_{max} el ángulo correspondiente a la posición del máximo del pico. Para el caso de los catalizadores preparados de nanopartículas soportadas sobre carbón Vulcan, se utilizó el pico asociado al plano (220) de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del platino debido a que aparece en la región donde se pueden despreciar las contribuciones del carbón, eliminando contribuciones de fondo y permitiendo un ajuste Gaussiano de los picos. En el caso de catalizadores de nanopartículas soportadas debe tenerse en cuenta también, el hecho de que en algunos casos las nanopartículas se presentan de a pares formando estructuras dobles (*twin particles*) o aglomeradas y por esta razón, la ecuación de Scherrer puede dar resultados no siempre representativos de los tamaños de partícula. Sin embargo, las estructuras dobles o de más partículas, pueden detectarse por medio de otras técnicas como la microscopía electrónica, complementando en estos casos la técnica de DRX en la determinación del tamaño verdadero de partícula.

La DRX es también muy útil para estudiar la formación de aleaciones en catalizadores bi y multimetálicos, a partir de la posición y forma de los picos de

difracción. Para las aleaciones se aplican también limitaciones similares a lo expuesto en el uso del ensanchamiento del pico para la determinación de tamaño de cristalita.

La ley de Vegard describe una relación lineal entre la distancia interplanar, o equivalentemente el parámetro de red, y la composición de una aleación binaria miscible que forma una solución sólida, como es el caso del Pt y el Co. Esta relación puede describirse mediante la siguiente expresión empírica:

$$a_A = C_{Pt}a_{Pt} + C_{Co}a_{Co} \quad (3.9)$$

donde a_A es el parámetro de red de la aleación PtCo, C_{Pt} y a_{Pt} son la concentración atómica y el parámetro de red del Pt, y C_{Co} y a_{Co} son magnitudes equivalentes del Co. Para el sistema bimetálico, se tiene también la relación:

$$C_{Pt} + C_{Co} = 1 \quad (3.10)$$

Combinando estas dos ecuaciones y resolviendo para C_{Co} , se obtiene:

$$C_{Co} = \frac{a_{Pt} - a_A}{a_{Pt} - a_{Co}} \quad (3.11)$$

Suponiendo que la dependencia del parámetro de red con el contenido de Co es la misma para las aleaciones de PtCo soportadas y no soportadas, la ecuación anterior puede reescribirse como:

$$C_{Co} = \frac{a_{Pt}^s - a_A^s}{k} \quad (3.12)$$

donde a_{Pt}^s y a_A^s son ahora los parámetros de red del Pt y de la aleación soportados sobre Vulcan, respectivamente, y $k = (a_{Pt} - a_{Co}) = 0,0368$ nm, es una constante que se obtiene a partir de los parámetros de red del Pt (0,3923 nm) y la aleación Pt₃Co (0,3831 nm), no soportados, asumiendo una dependencia lineal con la fracción atómica del Co.

El parámetro de red a_A^s de la aleación PtCo se determinó experimentalmente a partir del patrón de DRX, mediante la siguiente expresión que tiene en cuenta la ley de Bragg:

$$a_A^s = \frac{\lambda_{k\alpha 1}}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.13)$$

donde $\lambda_{k\alpha 1}$ es la longitud de onda del rayo X, igual a 1,5405 Å para una fuente de Cu K α a 40 kV y 30 mA, θ es el ángulo de difracción, y (hkl) son los índices de Miller.

Los patrones de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Philips X'Pert System, utilizando un difractómetro controlado PW-3710, con pasos de 0,03° y tiempo de conteo de 10 segundos, para 2θ en el rango de 30° a 100°.

3.2.3.3 Espectroscopía dispersiva en energía de rayos X (EDX)

Cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación, el ión excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. Esta energía se pone de manifiesto en forma de rayos X. La energía de la radiación es la emisión característica del elemento químico del que proviene. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de algunos microvolúmenes de muestra sólida (en un rango general que va desde uno a cientos de micrómetros cúbicos) y es lo que se conoce normalmente como microanálisis.

El dispositivo de microanálisis está acoplado al microscopio electrónico y permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa de los elementos químicos de la muestra.

Tanto el voltaje acelerador (la energía del haz de electrones), como el número atómico medio de la muestra influyen en la resolución espacial de rayos X. A mayor energía de haz y menor número atómico medio, mayor volumen de interacción y por lo tanto, menor resolución. Existen métodos para calcular aproximadamente el diámetro de este volumen de interacción, pero por lo general este diámetro no es menor que un micrómetro.

La relación de átomos de platino a átomos de cobalto del electrocatalizador de Pt-Co/C se determinó por la técnica de EDX acoplada a los microscopios electrónicos de transmisión: JEOL 4000EX con un detector de silicio con ventana de Be y aplicando 20 keV, y FEI TITAN 80-300 de alta resolución (METAR).

3.2.3.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Típicamente la espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA) es una técnica de análisis superficial cuantitativo no destructivo, sensible exclusivamente a las primeras capas de la superficie de los sólidos (20-30 Å), lo que permite obtener información sobre las propiedades químicas, físicas y electrónicas de las mismas.

El interés técnico de esta información es enorme en campos tales como catálisis, corrosión, tratamientos de superficies de vidrios, fenómenos de flotación y adherencia, y los de segregación en metalúrgica, etc.

La característica más importante de la técnica XPS es que permite diferenciar distintos estados de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación) de los átomos en las muestras sólidas analizadas así como el estudio de perfiles de composición combinando la técnica con el desbastado iónico empleando iones Ar^+ acelerados. El límite de detección es del 0.5% para cada especie química.

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace E_B , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética E_{kin} dada por la ecuación de Einstein:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\phi \quad (3.14)$$

donde e es la función de trabajo del equipo, que es pequeña y casi constante.

Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Por otra parte, la ecuación 3.14 indica que cualquier cambio en las E_B se reflejará en las E_{kin} , lo que significa que se pueden seguir los cambios en el ambiente

químico de un átomo estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química. La Figura 3. 4 muestra un esquema del proceso.

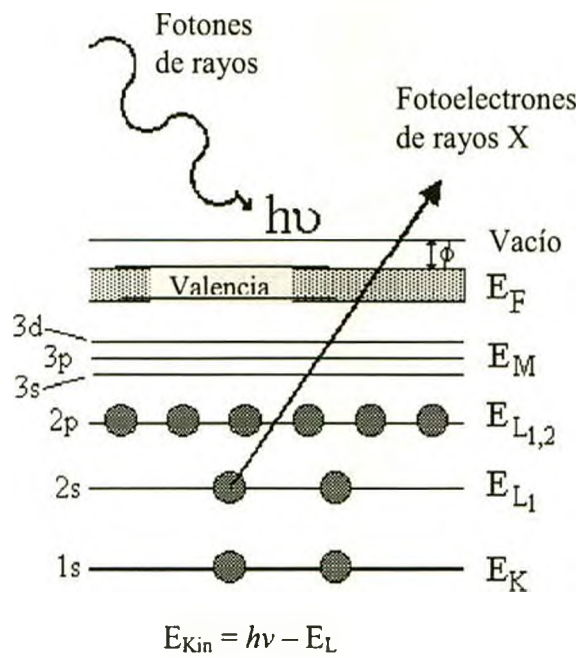


Figura 3. 4. Esquema de los niveles energéticos en un átomo y generación de fotoelectrones a partir de la excitación fotónica.

Un espectrómetro XPS de la marca *Surface Science Instruments* (SSI), con una fuente de $AlK\alpha$ monocromatizada (1486,6 eV), fue utilizado para el análisis de los electrocatalizadores. Los espectros se registraron con un ángulo de colección de fotoelectrones de 35°. No se realizó ninguna abrasión en las muestras para no modificar los estados químicos analizados.

3.2.4 Caracterización química y electroquímica de catalizadores

3.2.4.1 Voltametría cíclica en electrodos de carbono vítreo

La voltametría cíclica se refiere a ciclar el potencial entre un valor mínimo y otro máximo, elegidos, y registrar la corriente en esta región de ciclado. La representación resultante de potencial versus corriente, se llama voltagrama. El barrido

del potencial se realiza linealmente, y la velocidad de barrido puede controlarse en un amplio rango, típicamente entre 1 y 1000 mV s⁻¹.

Los catalizadores se caracterizaron por medio de la técnica de voltametría cíclica empleando un potenciostato/galvanostato (TEQ-02, Argentina) con una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió en una capa activa hecha con una suspensión compuesta de 60 mg Pt/C, 0,5 ml de una solución 5% p/p NafionTM en alcohol (Ion Power Inc.), y 0,5 ml de agua deionizada. Luego de una homogenización en baño ultrasónico (1 hora), se depositó una gota de 8 µl de esta suspensión en un electrodo de carbono vítreo (área 0,2 cm²) previamente pulido con pasta de alúmina (Buehler Micropolish) hasta 1 µm, y enjuagado por 15 minutos en tres soluciones sucesivas de acetona, agua-etanol (1:1) y agua, en ese orden. La película resultante (2,5 mg_{Pt/C}.cm⁻²) se secó en aire durante 1 hora a 90 °C para asegurar la adhesión al disco de carbono vítreo. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 °C). El contraelectrodo era una lámina de Pt y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS). Todos los potenciales fueron referidos a su potencial (0,241 V versus electrodo normal de hidrógeno, ENH). Como electrolito se utilizó una solución de 1 M H₂SO₄ (Merck) degasada por 2 horas con N₂ antes de cada medición. El flujo del gas inerte se mantuvo por encima de la solución y se aplicaron 10 ciclos voltamétricos a 50 mV s⁻¹ (-0,191 a + 1,159 V versus ECS) para limpiar la superficie del catalizador. Luego se realizaron dos voltagramas en el mismo rango de potencial y a la misma velocidad de barrido. El área electroquímica del Pt se determinó a partir de la carga obtenida de la integración de los picos de adsorción de hidrógeno en el segundo ciclo.

De la voltametría cíclica se puede obtener información muy valiosa sobre los distintos procesos que suceden en la superficie de los electrodos. Así por ejemplo, en el caso de los catalizadores de Pt, el análisis y medida de la carga voltamétrica en la zona donde se producen los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y aniones del electrolito se utiliza en la medida del área electroquímicamente activa o en la identificación de los sitios superficiales. En el electrodo conformado por las nanopartículas del catalizador de Pt, una reacción superficial como la formación de una monocapa adsorbida de hidrógeno y su posterior oxidación o reducción, produce una

corriente de tipo farádico. La carga producida en esta reacción será proporcional al número de sitios activos y por tanto a la superficie accesible del electrodo.

El área electroquímicamente activa (A_{EL}^H) de los catalizadores, informada en la Tabla 4. 8, se obtuvo a partir de la carga requerida para la reducción de la monocapa adsorbida de hidrógeno sobre la superficie de Pt, Q_H , calculada por integración de los picos de adsorción, como los que se muestran en la Figura 4. 21 (la región rayada representa el área de integración). El área se normalizó con respecto a la masa de platino de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$A_{EL}^H = \frac{Q_H}{m_{Pt} Q_{Href}} \quad (3. 15)$$

donde Q_{Href} es un valor de referencia igual a $0,21 \text{ mC cm}^{-2}$ que resulta de considerar una densidad superficial de $1,3 \cdot 10^{15} \text{ átomos cm}^{-2}$, un valor generalmente aceptado para Pt policristalino [207], y m_{Pt} es la masa de platino.

3.2.4.2 Semi-Pila de combustible

La semi-pila es un electrodo, que forma parte de una celda electroquímica en un arreglo convencional de dos o tres electrodos y que fue puesto a punto para evaluar los componentes de una pila de combustible PEM en presencia de gases puros, por ejemplo O_2 , H_2 o N_2 ; o bien en presencia de hidrógeno gaseoso con impurezas de monóxido de carbono. El gas inerte (N_2) se utiliza para purgar el sistema y también para la determinación del área electroquímica del catalizador (ver descripción en la sección anterior), siendo en este caso el protón proveniente del electrolito la especie que reacciona sobre la superficie del catalizador.

La semi-pila como electrodo de trabajo, en una celda de tres electrodos, presenta la ventaja de ser un sistema simplificado, de un uso casi directo, asociado siempre a una puesta en marcha rápida. Además, su principal característica es que permite reproducir el funcionamiento del compartimento anódico o catódico de la pila de combustible (desacople de los fenómenos electroquímicos) en un ambiente bien controlado. Esta configuración muy próxima a la de la pila de combustible se debe a que posee un semi-

conjunto electrodo membrana (CEM) como elemento principal. Un semi-CEM es básicamente un CEM donde uno de los electrodos está ausente, quedando así expuesta en una de sus caras la membrana y en la otra la capa activa de catalizador junto con la capa difusora de gases (CDG). El lado de la membrana va en contacto con la solución de electrolito, 0,5 M H_2SO_4 en este caso, mientras que la capa activa se mantiene en contacto con los gases: O_2 , H_2 , N_2 , o $\text{H}_2 + \text{CO}$, según la reacción que se desee estudiar sobre el catalizador. El caudal utilizado en todos los casos fue de $2 \text{ dm}^3/\text{h}$. La Figura 3.5 muestra un esquema de la semi-pila y una fotografía del sistema utilizado, con la celda electroquímica y los reguladores de caudal para cada gas.

La semi-pila se utilizó para la caracterización de los catalizadores sintetizados en este trabajo y permitió, gracias a su configuración próxima a la de una pila, la evaluación de los mismos en condiciones más cercanas al contexto real de operación. A diferencia de, por ejemplo, la caracterización de catalizadores por medio de films delgados sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo, donde se evalúa el catalizador en forma independiente y no como parte del conjunto electrodo-membrana.

Las técnicas electroquímicas empleadas en la semi-pila para la caracterización incluyeron: voltametría cíclica convencional, descrita en la sección anterior, voltametría de *stripping* de CO, y evaluación de la reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno mediante voltametrías en presencia de O_2 y H_2 , respectivamente. En ambos casos la velocidad de barrido fue 20 mV s^{-1} , y los rangos de potencial utilizados fueron para la RRO entre 0,05 y 1,15 V (vs. ENH), y para la ROH entre 0 y 0,235 V (vs. ENH).

Para la realización de estas técnicas se conectó la celda electroquímica con la semi-pila a un potenciostato Biologic – Sciences Instruments, VMP2 Multichannel potentiostat (cuatro canales). El software de control del equipo utilizado era EC-Lab V9.54.

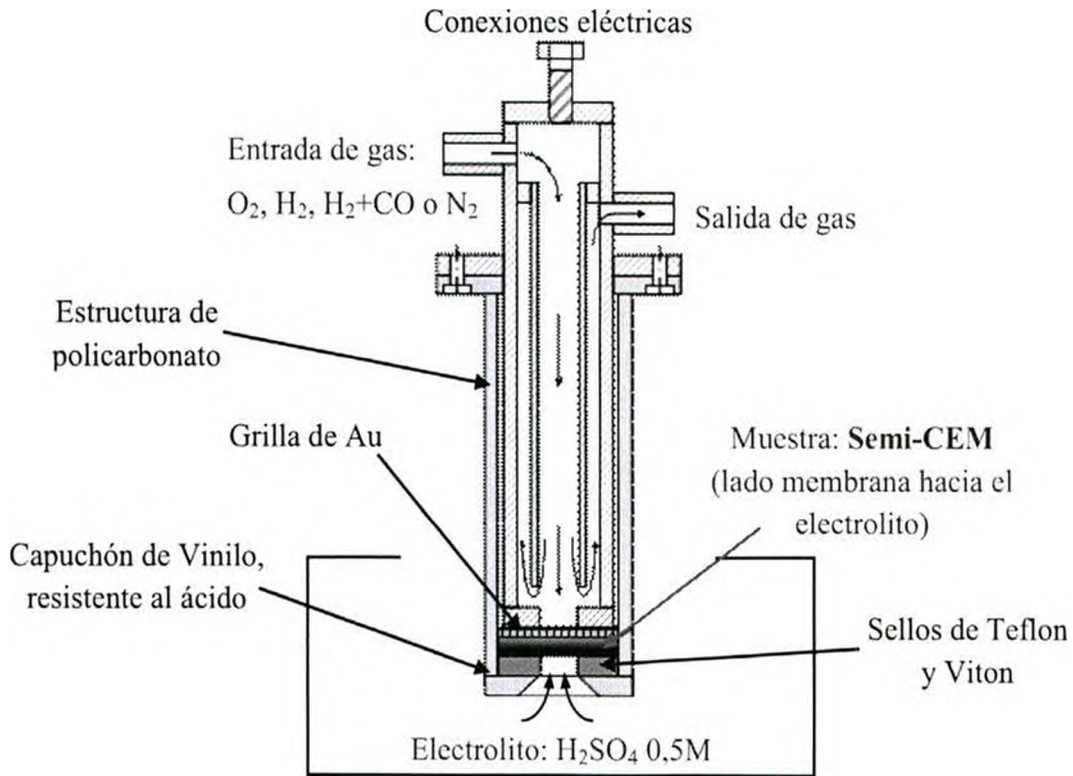
Previamente a cada medición, en todas las técnicas mencionadas, la solución de electrolito fue degasada con burbujeo de N_2 durante al menos 30 minutos, manteniendo luego un pequeño flujo sobre la superficie de la solución durante la medida.

En la técnica de *stripping* de CO, se hace circular en primer lugar hidrógeno gaseoso con impurezas de monóxido de carbono del lado de la capa activa. El CO se adsorbe en la superficie del Pt rápidamente y no se necesitan más de 30 minutos para tener una monocapa completa de CO sobre el Pt. Durante el proceso de adsorción de

CO, el potencial de la celda es ciclado entre 0 y 0.25 V (vs. ENH), manteniéndose así a un valor menor que el potencial de oxidación de CO. Mediante el seguimiento de la evolución de la corriente de oxidación de hidrógeno a medida que la impureza de CO va ocupando los sitios activos del Pt, se puede estudiar el grado y la cinética de contaminación. Al comienzo la corriente desciende fuertemente y luego llega un momento que alcanza un valor casi constante, en este punto se produce la saturación del catalizador con CO. Posteriormente un gas inerte como el nitrógeno o argón, se utiliza para purgar el sistema durante unos 30 minutos del gas que contiene CO, quedando de este modo dentro de la celda sólo el CO que se encuentra adsorbido sobre la superficie del Pt. Se puede entonces, manteniendo el caudal de gas inerte, realizar un barrido de potencial para inducir la oxidación del CO.

Cuando la superficie de Pt se encuentra bloqueada por la adsorción de la monocapa de CO, la adsorción de hidrógeno se torna imposible. Entonces, en el voltagrama cíclico del catalizador de Pt en la región de potenciales de adsorción y desorción de hidrógeno no aparecen los picos característicos. Una vez que la capa de CO se remueve por oxidación a potenciales elevados, la superficie del catalizador de Pt queda disponible nuevamente para la adsorción y desorción de hidrógeno, y los picos correspondientes aparecen. Para poder observar entonces este proceso de ocupación y liberación de los sitios activos del Pt por parte del CO, se programa la voltametría para que el barrido de potencial comience hacia potenciales menores, partiendo del potencial de circuito abierto en atmósfera de N_2 y realizando el ciclado entre 0,05 y 1,15 V (vs. ENH). De esta manera, en el primer ciclo no se observan los picos característicos en la región de adsorción/desorción de hidrógeno y a potenciales más elevados se genera el pico de *stripping* de CO, donde el CO se oxida a CO_2 liberando la superficie del Pt. En el segundo ciclo aparecen entonces los picos característicos del hidrógeno, el cual corresponde formalmente a una voltametría convencional de un electrodo de Pt en presencia de hidrógeno, de la cual puede obtenerse A_{EL}^H . Al circular gas inerte del lado del semi-CEM que se encuentra en contacto con la fase gaseosa, el hidrógeno que se adsorbe y reacciona sobre la superficie del catalizador de platino, proviene de la solución electrolito en forma de protones que atraviesan la membrana hacia la capa activa.

a)



b)

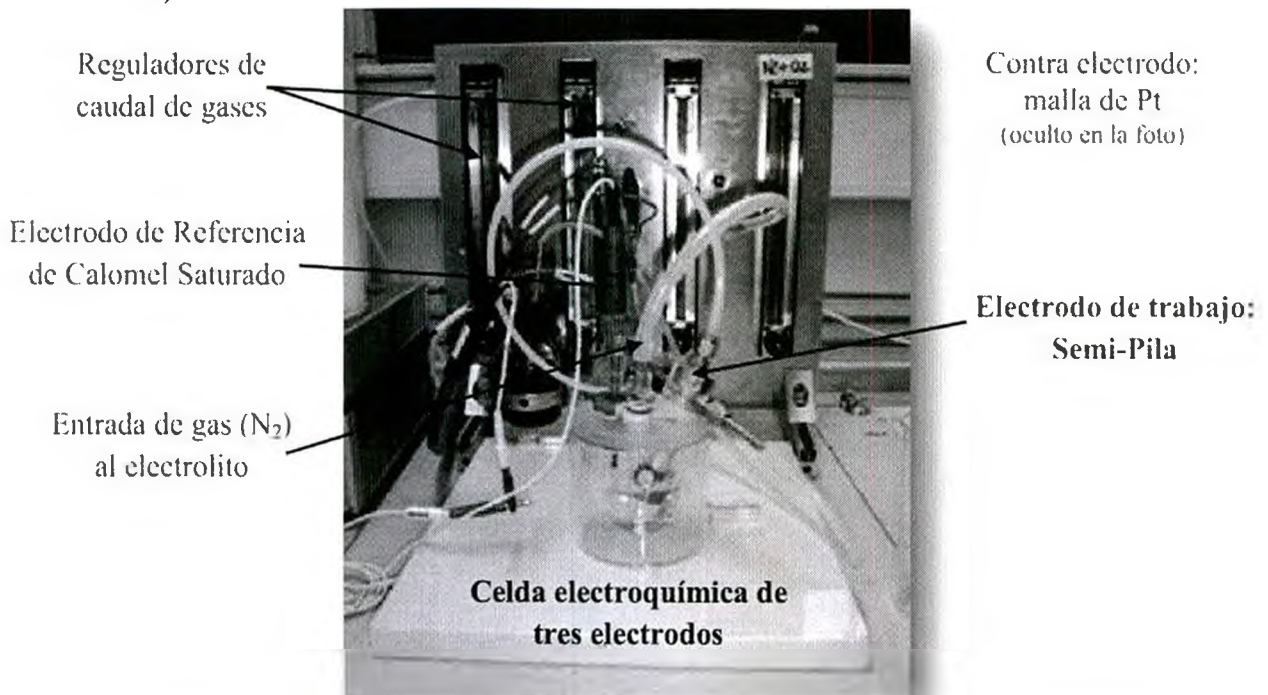


Figura 3. 5. Semi-pila de combustible. a) Esquema de la semi-pila (electrodo de trabajo en la celda electroquímica); b) Fotografía del arreglo experimental mostrando la celda de tres electrodos.

El área electroquímicamente activa, un parámetro importante para comparar la actividad de los catalizadores y descrito en la sección anterior, puede obtenerse también de la voltametría de *stripping* de CO a partir del pico de desorción de CO (A_{EL}^{CO}). El proceso de cálculo del área electroquímica es similar al utilizado para A_{EL}^H , obtenida de los picos de adsorción de hidrógeno, pero particularizado para el caso de CO:

$$A_{EL}^{CO} = \frac{Q_{CO}}{m_{Pt} Q_{COref}} \quad (3.16)$$

donde m_{Pt} es la masa de platino Q_{CO} es la carga requerida para la oxidación y desorción del CO, Q_{COref} es un valor de referencia igual a $0,42 \text{ mC cm}^{-2}$ que, como en el caso de la adsorción/desorción de hidrógeno, resulta de considerar que por cada átomo de Pt se adsorbe un átomo de CO, teniendo en cuenta que en la reacción de oxidación de CO a CO_2 intervienen dos electrones y suponiendo una densidad superficial del Pt policristalino de $1,3 \cdot 10^{15} \text{ átomos cm}^{-2}$.

Para la obtención de Q_H se utiliza el primer ciclo, en donde los sitios activos del Pt se encuentran bloqueados por el CO, como una línea de base para la integración de los picos de hidrógeno obtenidos en el segundo ciclo. Mientras que, a su vez, el segundo ciclo se toma como línea de base para el cálculo de Q_{CO} por integración del pico de *stripping* de CO obtenido en el primer ciclo. En la Figura 4. 31 se representan en regiones sombreadas dichas áreas de integración.

3.2.4.3 Armado del conjunto electrodo-membrana (CEM)

El conjunto electrodo membrana (CEM) es el corazón de la pila de combustible. Como su nombre lo indica está compuesto por los electrodos y la membrana, que son los elementos principales de la pila, donde ocurre la reacción electroquímica para la producción de energía eléctrica. Tanto la estructura y propiedades de cada componente, como la configuración y armado del CEM que determinan el proceso y la forma en que se unen los componentes entre sí, influyen decididamente sobre la eficiencia de la pila. En general se busca que la unión entre los componentes sea lo más íntima posible, en

particular entre la capa activa y la membrana, para favorecer la formación de regiones de tres fases (gas, catalizador y electrolito) necesarias para que ocurra la reacción.

Se han desarrollado varios métodos para el armado del CEM, y en su gran mayoría todos ellos involucran un proceso de prensado de los componentes para obtener una estructura tipo “sándwich” como se indica en el esquema de la Figura 3. 6. Dentro de estos primeros métodos, puede destacarse el de Ticianelli et al [26], que consiste en el depósito de una solución 5 % p/p de Nafion (conductor de protones) sobre un electrodo difusor de gases (EDG) y en un prensado posterior, a 120 °C y 50 atm, de una membrana de Nafion con un EDG de cada lado. Un EDG es una capa difusora de gases (CDG) en la cual se depositó un catalizador de Pt. Por su parte, Wilson y Gottesfeld [27] desarrollaron un método donde fabrican en forma separada la capa activa de catalizador y la CDG. Para ello preparan una tinta del catalizador que contiene el ionómero (Nafion), que cumple a la vez las funciones de aglomerante y conductor de protones, y la depositan sobre una lámina de Teflon (PTFE). Luego de secar la tinta, la transfieren a una membrana de Nafion mediante un prensado en caliente a 125 °C y 70-90 atm durante 90 s. Ambos métodos lograron aumentar la eficiencia de utilización del catalizador de Pt, con la consiguiente disminución en los costos. Las cargas utilizadas fueron de 0,35 a 0,5 mg_{Pt} cm⁻² por cada electrodo. En general los métodos actuales de preparación de CEM utilizan variantes de estos métodos.

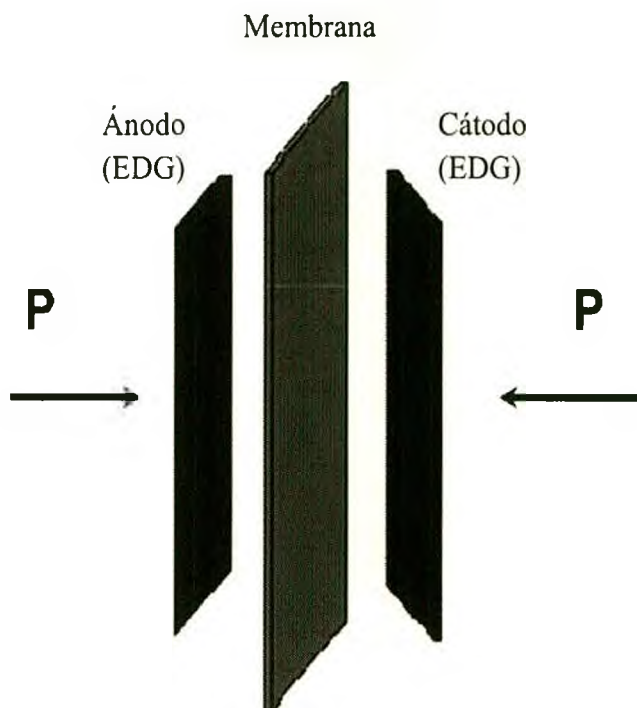


Figura 3. 6. Esquema del prensado del CEM en estructura tipo “sandwich”, de la membrana con los EDGs.

En este trabajo se prepararon CEMs y semi-CEMs, para la pila y semi-pila de combustible, respectivamente. Los semi-CEMs son circulares con un diámetro de 14 mm. Montados en la semi-pila, éstos presentan un área activa de $0,5 \text{ cm}^2$, correspondiente a una porción de la muestra expuesta de 8 mm de diámetro. Los CEMs para la pila de combustible, poseen por su parte un área activa rectangular de 25 cm^2 (5 cm x 5 cm).

El método adoptado en este trabajo para la preparación de los CEMs y semi-CMEs, consistió en el depósito de una tinta del catalizador, conteniendo el ionómero, sobre una CDG para obtener un EDG. Luego del secado de la tinta, se realizó un prensado de uno o dos de los EDGs preparados, con una membrana de Nafion.

Una preparación típica de tinta de catalizador se indica en la Tabla 3. 4. En un pequeño frasco de vidrio, de $3 \text{ a } 5 \text{ cm}^3$, se adicionaron en las proporciones indicadas el catalizador de Pt o aleación de PtCo, soportado sobre carbono Vulcan XC-72, una solución de Nafion, agua dcionizada (Milli-Q) y etanol absoluto. En algunos casos, se reemplazó la mitad del etanol, por isopropanol. Luego de la adición, para mezclar y

homogeneizar la tinta, se colocó el frasco tapado en un baño ultrasónico durante 20 minutos. La cantidad de solución de Nafion utilizada, fue la necesaria para obtener una composición de tinta seca de 70 % p/p de catalizador soportado y 30 % p/p del ionómero de Nafion.

Tabla 3. 4. Composición de la tinta del catalizador, para depósito en la CDG y armado del CEM.

Orden	Componentes	Adición, mg	Tinta húmeda, % p/p	Tinta seca, % p/p
1	Pt/VC, Pt/VF o PtCo/VBH:	10	2,6	70
2	Solución de Nafion 22 % p/p (23 µl):	20	5,2	30
3	Agua deionizada (Milli-Q) (200 µl):	200	51,7	---
4	Etanol absoluto (200 µl):	155-160	40,5	---

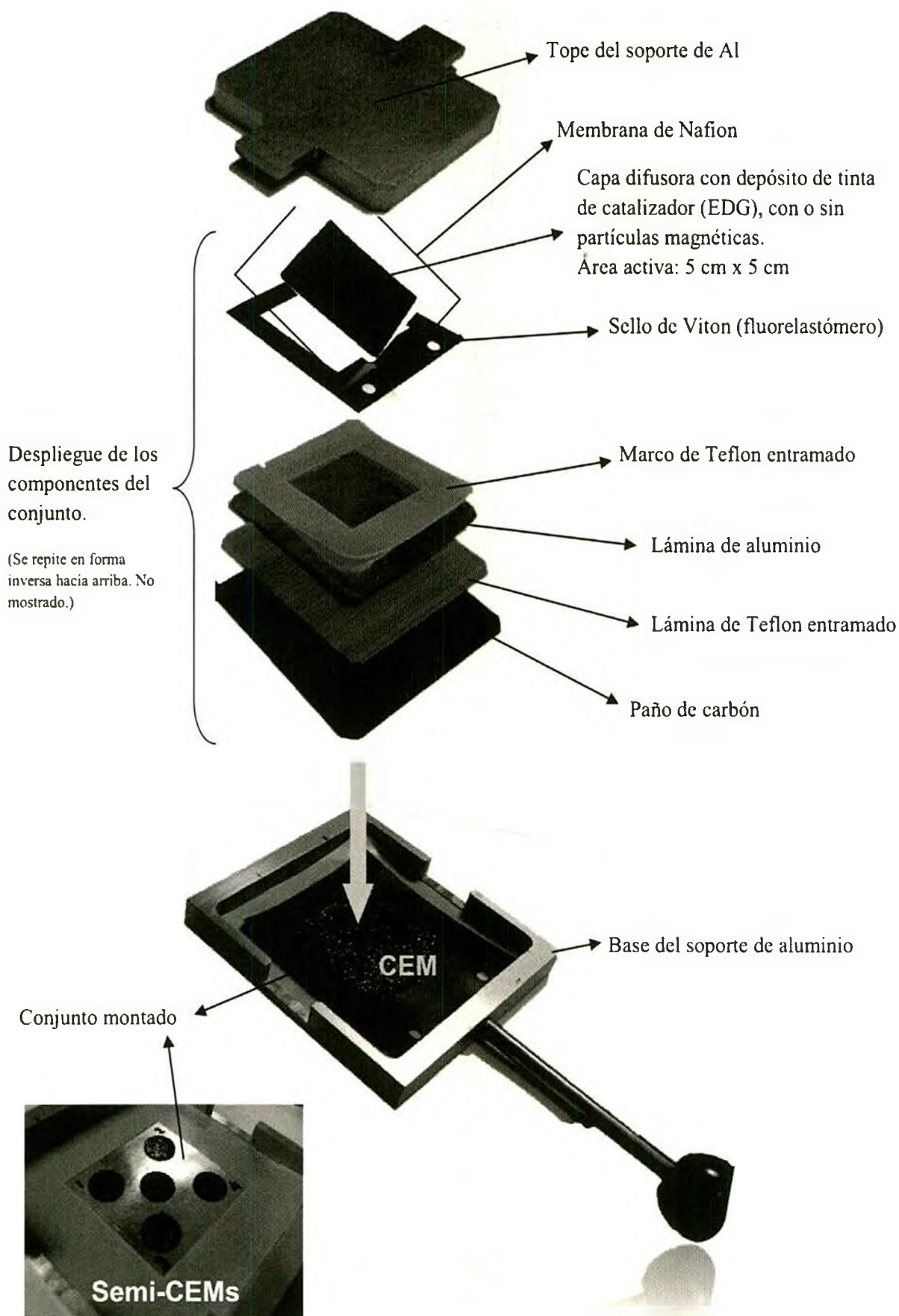


Figura 3. 7. Fotografía de los componentes del CEM y semi-CEMs, tal como van montados en el soporte para la prensa, al momento del armado.

El depósito de la tinta de catalizador sobre las CDG para la obtención de los EDG, se realizó por dos métodos: por pulverización utilizando un aerógrafo, en el caso de los CEM para pila; y con micropipeta, en el caso de los semi-CEM de una área más pequeña. En todos los casos, las CDGs utilizadas fueron telas de carbono, de nombre comercial GDL ELAT LT 1200 W, que poseen un tratamiento hidrofóbico con Teflon (PTFE) en una de sus caras, para favorecer la difusión de los gases. La carga de Pt depositada en los semi-CEM fue de $0,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, y para los CEMs de $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (ánodo: $0,13 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, cátodo: $0,27 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$).

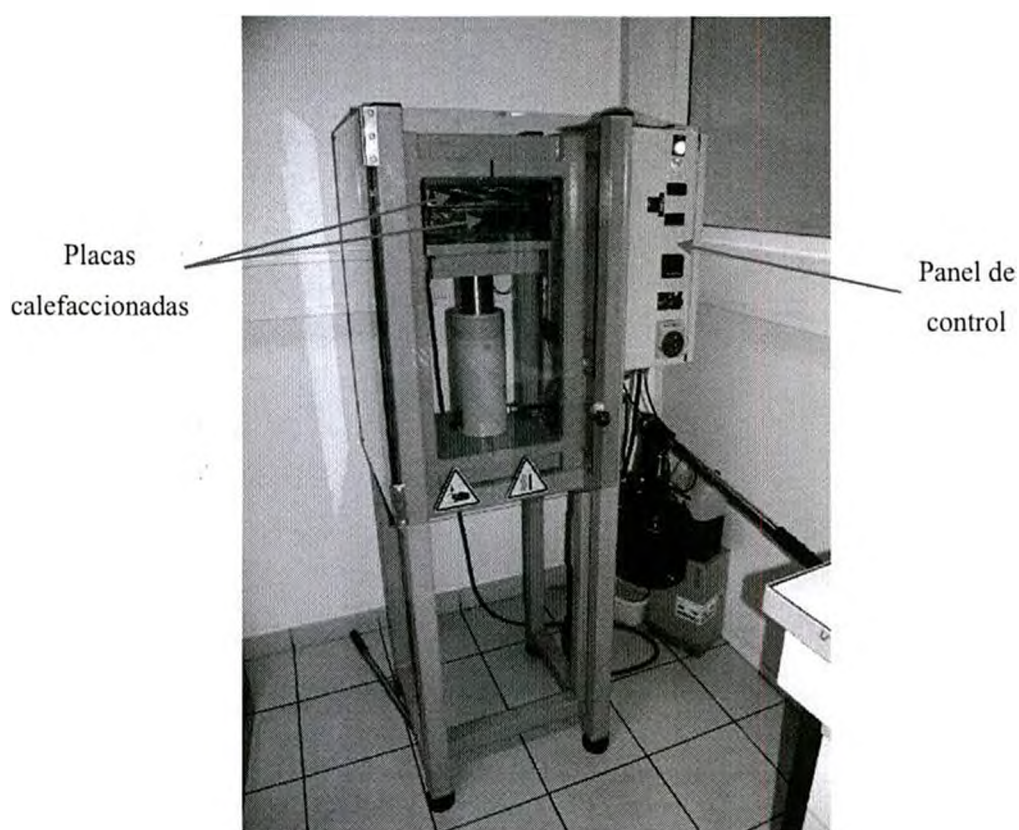


Figura 3. 8. Prensa calefaccionada con control de temperatura y presión, utilizada para el armado de los semi-CEMs y CEMs.

La membrana utilizada para el prensado con los EDGs así obtenidos, fue Nafion[®] NRE 212 CS (H⁻) para semi-CEM, NRE 211 CS (H⁺) para el CEM de catalizadores sintetizados en este trabajo y Nafion 115 para un CEM de referencia hecho con EDGs comerciales (ánodo y cátodo): GDE ELAT[®] (E-TEK) HT 250 EW SI (0,5 mg_{Pt} cm⁻²). Las membranas fueron empleadas directamente como vinieron de fábrica. La Figura 3. 7 muestra una fotografía con un despliegue de los elementos utilizados en el prensado de la membrana con dos EDGs, para la obtención de un CEM. Como se observa, además de la membrana y los EDGs, el CEM se prensó junto con sellos de fluorelastómero Viton[®], uno de cada lado, para evitar la fuga de gases una vez montado en la pila. Además se utilizaron separadores y marcos de Teflón para regular y distribuir la presión, y láminas de aluminio para poder despegar fácilmente el lado de los electrodos al finalizar el prensado.

Para el armado de los CEMs se utilizó una prensa calefaccionada, con control de temperatura y presión. La Figura 3. 8 es una fotografía de la prensa utilizada. En el prensado se coloca primero el soporte de aluminio conteniendo el CEM o semi-CEMs, entre las placas de la prensa termostatizadas a 135 °C, sin ejercer presión, durante 2,5 min para homogeneizar la temperatura. Luego se aplica una presión de 14 bar para el CEM, durante 3,5 min. Se retira el soporte, se deja enfriar y se extrae el CEM. Para los semi-CEMs, la presión ejercida sobre el soporte de aluminio depende del número de semi-CEMs que se prensen a la vez. Así, por ejemplo, en el caso de prensar cinco muestras, como se indica en la Figura 3. 7, la presión a ejercer es 11 bar, durante 3,5 min.

3.2.4.4 Pila de combustible

De todos los catalizadores de Pt sintetizados en este trabajo, por medio de distintos métodos, se utilizó como criterio elegir el que presente mejores resultados para ser utilizado en el ánodo de un CEM, para la prueba definitiva en una pila de combustible. En nuestro caso, como se verá más adelante, este catalizador fue el de Pt/VF, cuya técnica de preparación se describe en la página 78. Del mismo modo, y como catalizador del cátodo del mismo CEM, se utilizó el catalizador bimetalico de PtCo, sintetizado por el método del borohidruro. De esta manera, se fabricó un CEM

íntegramente con catalizadores sintetizados en este trabajo de tesis y el desempeño de los mismos fue evaluado en condiciones reales de operación en una pila de combustible. Para la fabricación del CEM se siguió el procedimiento descrito en la sección precedente.

La Figura 3. 9 muestra fotografías de los componentes de la pila utilizada para las mediciones y su secuencia de montaje. En el montaje de la pila los componentes se fueron colocando uno sobre otro, de acuerdo al siguiente orden: (1) placa de cierre de acero inoxidable, que posee dos orificios pasantes para la entrada y la salida del gas reactivo (H_2 , O_2 o aire) y otros seis distribuidos en sus lados para los tornillos de sujeción que aseguran un cierre homogéneo (torque de cierre de ≈ 5 N.m aplicado con una llave dinamométrica); (2) lámina aislante de Teflon, que permite aislar eléctricamente la lámina colectora con la placa de cierre de acero, y dos *O-rings*, uno en la entrada y otro a la salida del gas reactivo, para evitar la fuga del mismo; (3) lámina colectora de corriente, de cobre con recubrimiento de oro; (4) placa monopolar, hecha a base de grafito, colectora de corriente y con canales de flujo en forma de serpentina para la distribución del gas reactivo en la cara que va en contacto con el electrodo; (5) CEM; (6-9) se repite la secuencia 1-4 en sentido inverso. Se observa en la fotografía (9) una resistencia calefactora, colocada en forma de parche sobre cara externa de la placa de cierre de acero inoxidable, que se utiliza para elevar la temperatura de la pila durante el arranque.

Una vez montados todos los componentes se realizó una prueba de hermeticidad, como se muestra en la Figura 3. 10, para verificar que no haya pérdida de gases. Esta etapa es importante para reducir los riesgos de mezcla combustible/carburante y para poder establecer una presión de gas en la pila. La prueba consistió en la inyección de aire a una presión de 3 bar por las entradas de gases de las placas de cierre, las cuales se encontraban interconectadas con la fuente de aire por medio de una pieza de conexión en T, mientras que las salidas se mantenían conectadas entre sí, formando de este modo un circuito cerrado. Luego se detuvo la fuente de aire, dejando el circuito cerrado a la presión de 3 bar. La presión se monitoreó entonces con la ayuda de un manómetro. Si al cabo de 5 minutos la presión se mantenía prácticamente sin disminuir, entonces la pila se consideraba lo suficientemente hermética y podía ser utilizada en el banco de prueba. Las conexiones para gases utilizadas en la pila fueron Swagelok® de acero inoxidable.

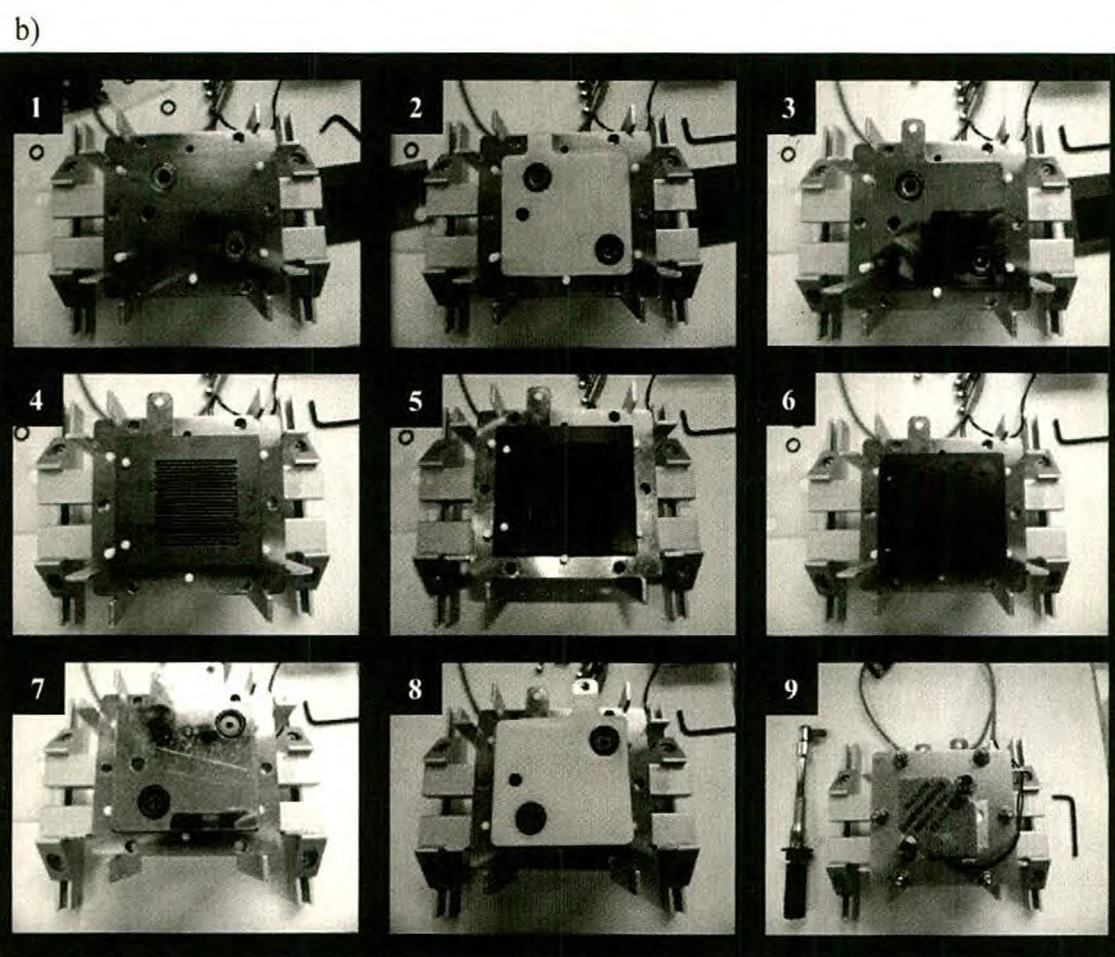
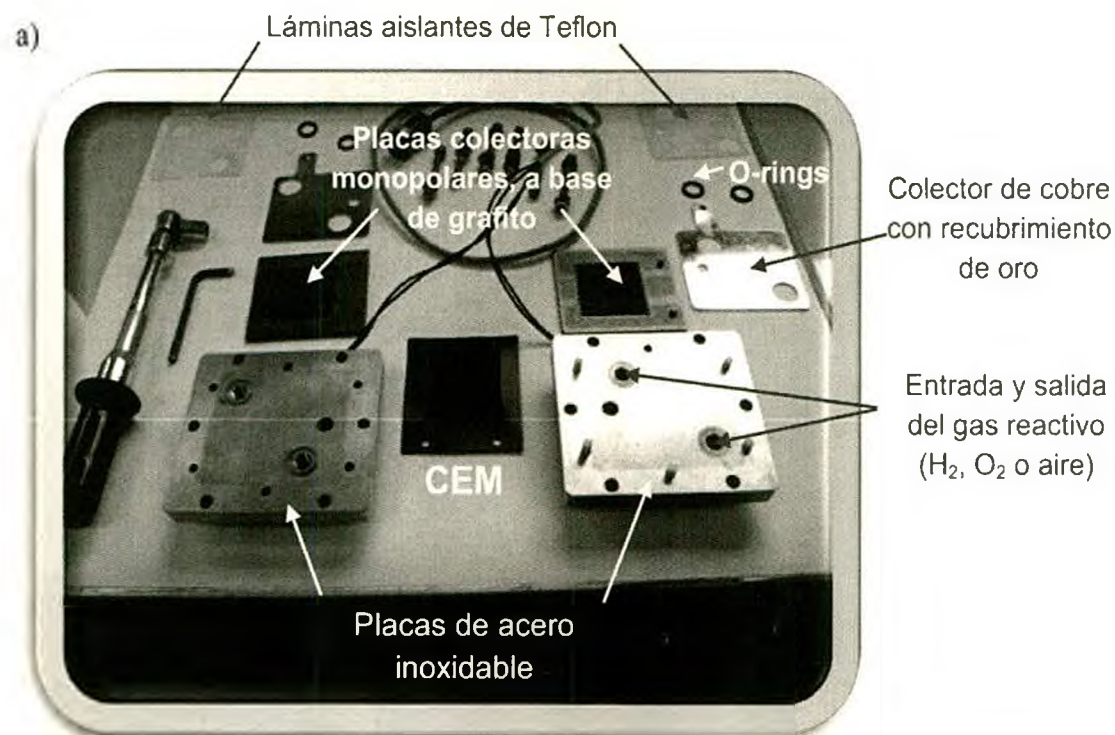


Figura 3. 9. Fotografías mostrando: a) los componentes de la pila utilizada; b) la secuencia de montaje.

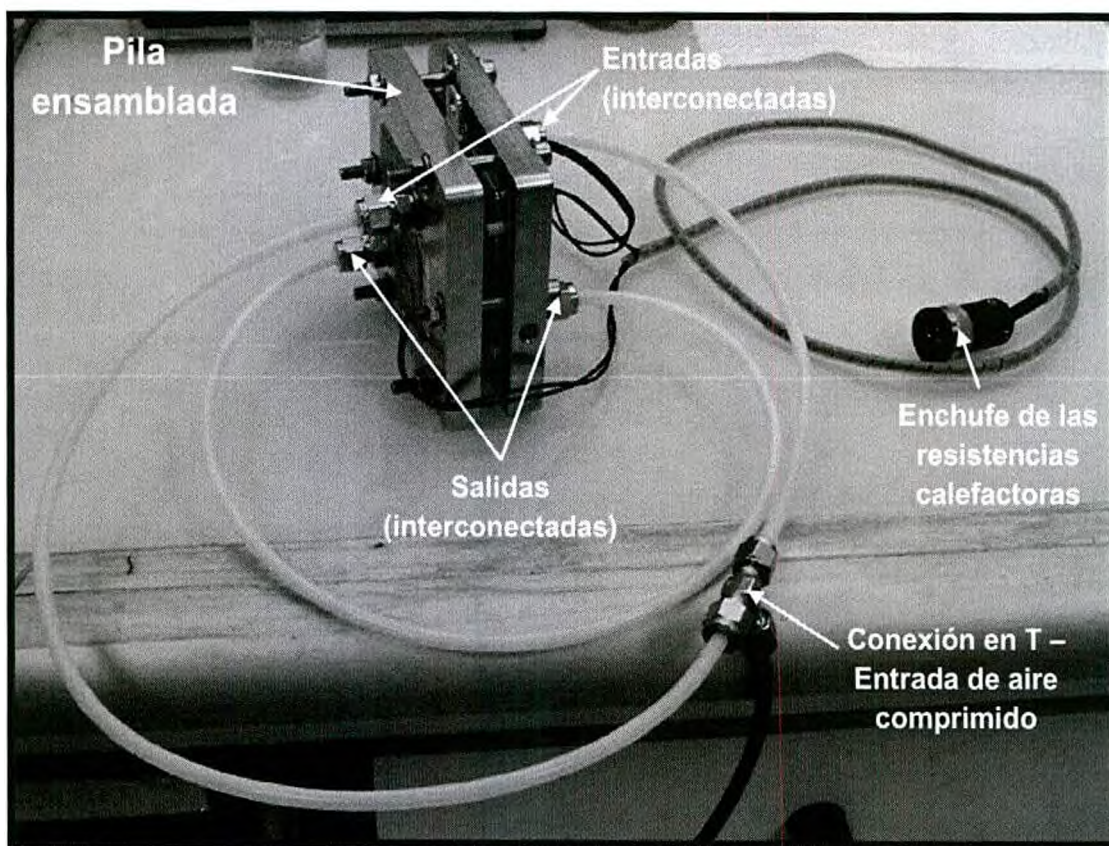


Figura 3. 10. Pila de combustible ensamblada y conectada con aire a presión para la prueba de hermeticidad que se realiza previamente al ensayo en el banco de prueba.

La pila de combustible fue ensayada en un banco de prueba Lynntech®, que se muestra en la Figura 3. 11, adaptado para la caracterización de pilas de combustible PEM de mediana superficie (25 a 50 cm²). El banco permite caracterizar la pila en varias condiciones de operación, en términos de temperatura y presión, flujo o humedad relativa de los gases. Las temperaturas usuales de funcionamiento son del orden de 70 - 80 °C y las presiones de 1,5 a 4 bar absolutos. La tensión no supera 1 V y la corriente los 50 A.

Todas las variables de operación se fijan y regulan con controladores PID u ON/OFF:

- La temperatura de operación se alcanza por medio de resistencias calefactoras alimentadas con 220 V, se mide con una termocupla tipo K y se regula con un controlador PID West 8200.
- La presión de los gases se fija manualmente y se mide con sensores de presión.

- El flujo de los gases se mide y se regula con ayuda de caudalímetros de masa.
- Los gases son humidificados por burbujeo en agua y la humedad relativa resultante depende de la temperatura del humidificador (burbujador) previamente calibrado: $T_{\text{rocío}} (^{\circ}\text{C}) = f(T_{\text{humid}})$. Las líneas de entrada de gas son calefaccionadas a una temperatura 15 $^{\circ}\text{C}$ superior a la del humidificador con el fin de evitar la condensación.

El control de estas variables de proceso se realiza y se almacena, por medio de un software específico: FC POWER[®]. Este software permite la caracterización de la pila por curvas de polarización, cronoamperometría y otras técnicas electroquímicas.

Para la medición, se conectan a la pila de combustible: las entradas y las salidas de gases, los cables de la carga (ánodo-cátodo), las termocuplas y las resistencias calefactoras. Estas últimas son alimentadas con 220 V, y por esta razón se conecta además la pila con un cable a tierra para evitar el riesgo de electrocución. La carga que utiliza el banco es del tipo electrónica y puede ser operada en modo galvanostático o potencioestático, es decir, fijando el valor de la corriente o del potencial de la pila.

Se realizaron curvas de polarización en una pila de combustible (área activa: 25 cm^2) del CEM preparado con los catalizadores Pt/VF (ánodo) y PtCo/VBH (cátodo), y de un CEM comercial utilizado como referencia (ánodo y cátodo: GDE ELAT[®] (E-TEK) HT 250 EW SI). Las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de pila de 70 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura de los humidificadores (cilindros con agua) se fijó en 58 $^{\circ}\text{C}$, que de acuerdo a la curva de calibración de los mismos corresponde a una humedad relativa de entrada a la celda de 60 % HR para el H_2 y el O_2 . La presión de los gases fue de 1,5 bar absolutos y el flujo se reguló mediante un sistema de control estequiométrico: 1,2 para el H_2 y 2 para el O_2 . A corrientes bajas ($< 0,2 \text{ A cm}^{-2}$) se hizo necesario fijar un flujo mínimo para mantener la presión deseada en la línea de gas. La resistencia de la pila (resistencia de conducción iónica de la membrana y resistencias eléctricas de contacto, etc.) se determinó por mediciones de impedancia realizadas *in situ* con la ayuda de un potencióstato (Biologic – Sciences Instruments, VMP2 Multichannel potencióstato) conectado a los bornes de la pila, de manera similar a la descrita en la

sección 4.4.5.2. Para cada punto de la curva, el potencial de pila fue estabilizado durante 15 segundos.

Además de las curvas de polarización se realizaron ensayos de durabilidad del CEM preparado con los catalizadores sintetizados en este trabajo, manteniendo una corriente en la pila de 800 mA/cm^2 durante una semana.

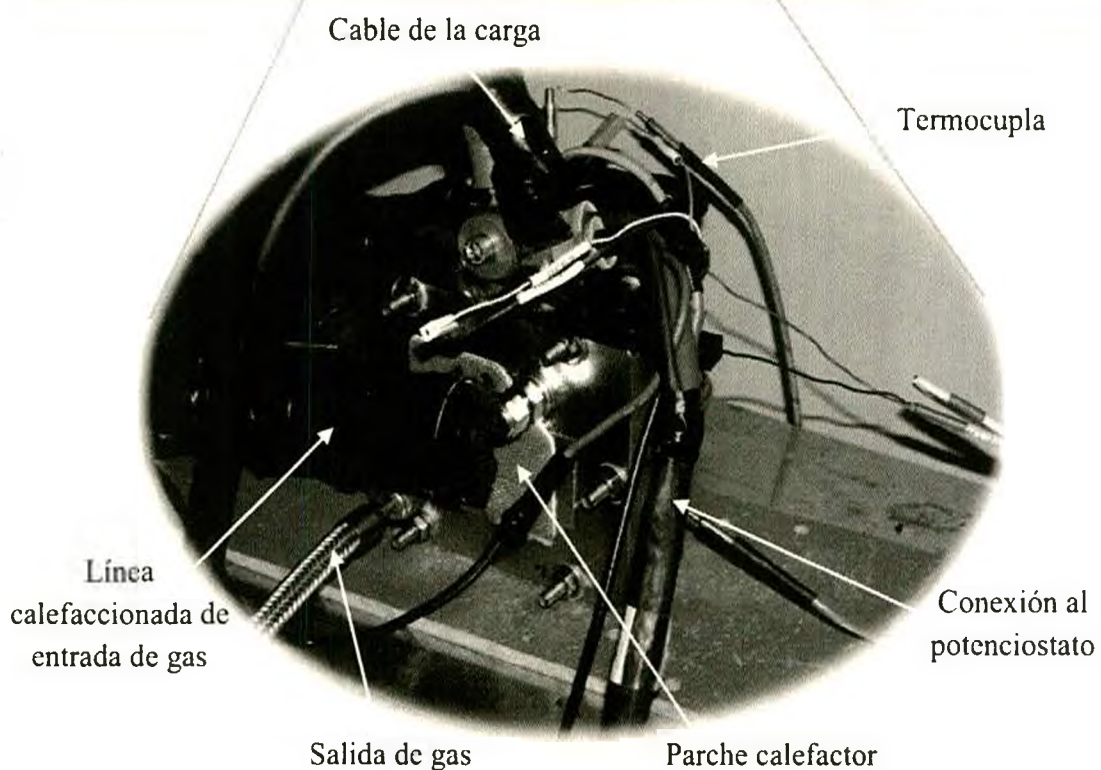
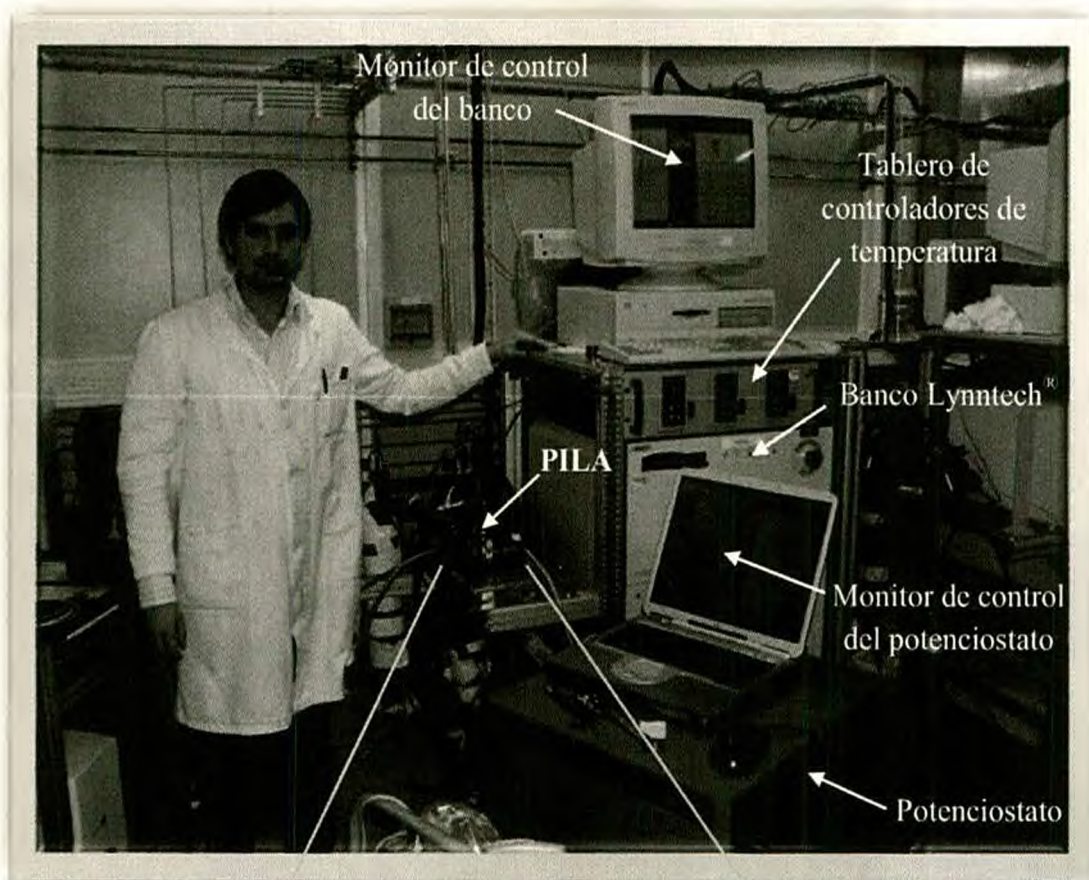


Figura 3. 11. Banco de prueba. En el detalle se muestra la pila de combustible de 25 cm^2 durante la medición.

3.2.4.5 Quimisorción de hidrógeno

Una de las primeras teorías de la catálisis por superficies sólidas fue propuesta por Faraday en 1825, y en algunos aspectos aún se admite actualmente. Esta teoría establece que primeramente se produce una adsorción de los reactivos y que la reacción transcurre en la capa de fluido adsorbido. En la actualidad se admite que la adsorción es condición necesaria (pero no suficiente) para asegurar la reacción por la influencia de una superficie sólida.

La adsorción es debida a una atracción entre las moléculas de la superficie del adsorbente y las del fluido, el cual se denomina adsorbato. Experimentalmente se ha encontrado que la intensidad de esta atracción puede ser de dos órdenes de magnitud diferentes: en algunos casos, la atracción es débil (por fuerzas tipo van der Waals) y se denomina *adsorción física*; en otros casos, las fuerzas de atracción son parecidas a las que intervienen en la formación de enlaces químicos, y el proceso se denomina *adsorción química o quimisorción*.

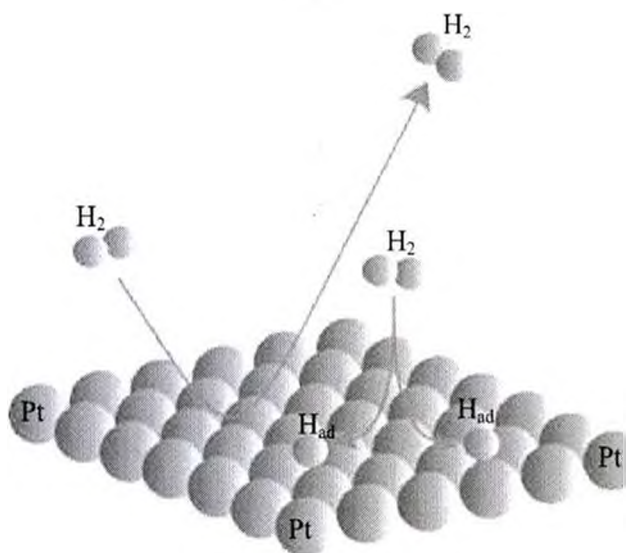


Figura 3. 12. Esquema de la quimisorción de hidrógeno sobre la superficie de platino.

La Figura 3. 12 es un esquema de la quimisorción de hidrógeno sobre la superficie de platino. En la molécula de H_2 los electrones de valencia están involucrados en un enlace sigma (H-H), no hay electrones adicionales que puedan interactuar con los átomos del sustrato de Pt . En la quimisorción ocurre un proceso de disociación, en el

cual el enlace H-H se rompe, permitiendo que cada átomo de hidrogeno interactúe independientemente con el sustrato. Las especies adsorbidas son átomos de hidrogeno.

La heterogeneidad de la superficie del catalizador está confirmada por el hecho de que el calor de adsorción disminuye gradualmente a medida que transcurre la quimisorción. La superficie contiene átomos de diferentes grados de saturación; los que se encuentran en las aristas de los cristales y en las grietas o protuberancias están, probablemente, menos saturados y, en consecuencia, son más activos. Una de las modernas teorías sobre la actividad superficial dice que esta se debe a ciertos defectos de red. El hecho de que pequeñas cantidades de aditivos o elementos aleantes, denominados promotores, aumenten la actividad de los catalizadores se explica satisfactoriamente en algunos casos al comprobar que los átomos del promotor penetran en la red cristalina del catalizador, originando distorsiones y tensiones en la red. Este es el caso de las aleaciones de PtCo, que fueron descritas en la sección 2.2.2 y presentan una actividad mejorada para la RRO respecto del Pt puro [118,127,138,142-145].

En la actualidad está perfectamente establecido que la quimisorción y las reacciones químicas se efectúan en lugares preferentes de la superficie, denominados puntos, centros o sitios activos. La quimisorción está limitada a la formación de una capa monomolecular, lo que constituye otro indicio de reacción en la superficie, puesto que las fuerzas de valencia disminuyen rápidamente con la distancia (la adsorción física nunca está limitada a una capa monomolecular).

Las consideraciones anteriores pueden, en lo que afecta a la cinética de reacción, resumirse en los siguientes puntos:

1. La adsorción es necesariamente una etapa preliminar para las reacciones catalizadas por superficies sólidas.
2. La quimisorción es invariablemente el tipo de adsorción implicada en tales casos, y tiene las características de una reacción química entre el adsorbato y las moléculas de la superficie.
3. Las superficies catalíticas son heterogéneas y la quimisorción tiene lugar preferentemente en los sitios activos de la superficie.

Las mediciones de quimisorción de hidrógeno se realizaron en un equipo discontinuo. Las muestras fueron previamente reducidas a 100 °C durante 3 horas bajo

flujo de hidrógeno, luego evacuadas a $7 \cdot 10^{-8}$ bar, y finalmente enfriadas hasta temperatura ambiente. Las isotermas de adsorción de hidrógeno se realizaron a temperatura ambiente entre 0,03 y 0,13 bar, y fueron lineales en este rango de presiones.

La monocapa de hidrógeno quimisorbida se calculó por extrapolación de la isoterma a presión cero. A partir de los datos del hidrógeno quimisorbido, la relación entre los moles expuestos de Pt (N_S) y el total de moles de Pt (N_T), llamada dispersión metálica (D), puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$D = \frac{n_H X M_{Pt}}{W_{cat} C_{Pt}} \quad (3.17)$$

donde n_H es la monocapa de hidrógeno quimisorbido, en moles de moléculas de hidrógeno (H_2), $X = 2$ es la estequiometría (0,5 moles de H_2 por mol de átomos de Pt en la superficie), M_{Pt} el peso atómico del Pt, W_{cat} es la masa del catalizador soportado, y C_{Pt} es el % p/p de Pt en el catalizador.

3.2.4.6 Deshidrogenación de ciclohexano (DCH)

La reacción de deshidrogenación de ciclohexano (RDCH) se realizó en un reactor de flujo diferencial a 250 °C usando una relación molar de $H_2/CH = 26$, CH : ciclohexano. El producto de reacción fue sólo benceno, y la velocidad de reacción se determinó por análisis cromatográfico del ciclohexano que se convirtió a benceno, usando un FID como detector. La masa del catalizador empleada en los experimentos de DCH fue escogida de manera de obtener una conversión menor al 5% (reactor diferencial).

CAPÍTULO 4:

Resultados y discusión

4 Resultados y discusión

4.1 Relaxaciones térmicas en membranas de Nafion

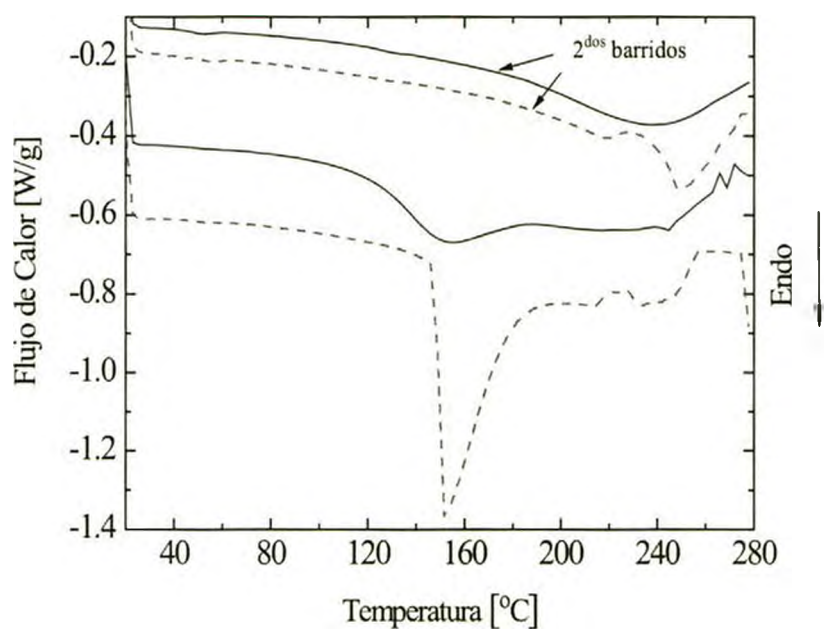
4.1.1 CDB de Nafion 117 seco e hidratado a alta temperatura

Las Figura 4. 1a y b muestran las curvas de CDB de membranas de Nafion 117 a temperaturas mayores a la ambiente.

Los termogramas en la Figura 4. 1a, corresponden a membranas secadas a temperatura ambiente y a 105 °C. Se observa que la membrana secada a temperatura ambiente presenta un pico alrededor de 150 °C, mientras que en la muestra secada a 105 °C el pico es más débil. Esto puede deberse a que el agua está todavía presente en el agregado iónico después del secado, ya que en ambos casos el pico desaparece en el segundo barrido, realizado luego de mantener las membranas en atmósfera libre de humedad por dos semanas. Las diferencias observadas con los resultados de Almeida y Kawano [59] se deben al hecho de que estos autores permitieron la reabsorción de agua durante tres semanas después del primer barrido.

Se observa también una relajación de alta temperatura en las muestras secas (Figura 4. 1a), por encima de 200 °C, la cual puede atribuirse a la fusión de los dominios cristalinos [56]. Esta relajación se observa también en el segundo barrido (aunque con menor intensidad), probablemente porque la fusión de las regiones cristalinas requiere temperaturas mayores a 280 °C [59].

a)



b)

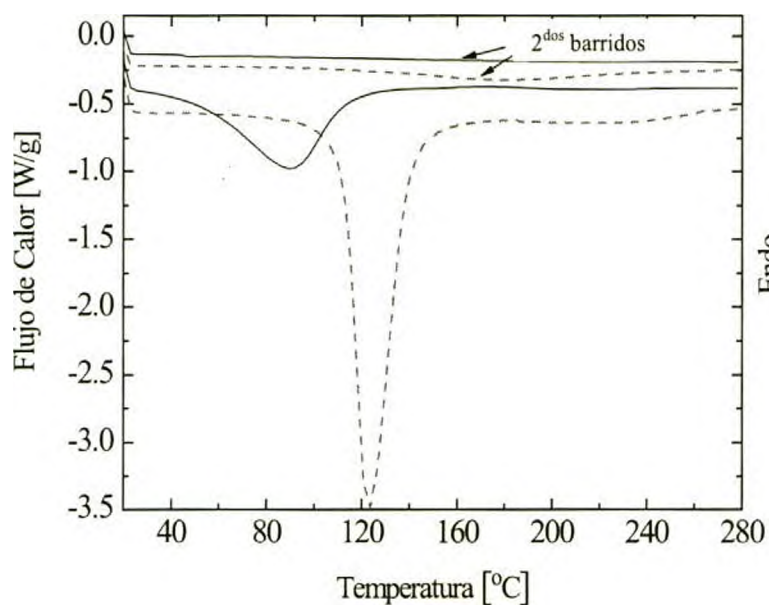


Figura 4. 1. Termogramas de CDB de membranas de Nafion 117 (forma H^+) desde temperatura ambiente hasta 280 °C. a) Nafion seco; b) Nafion equilibrado con agua pura (vapor y líquida). Las líneas llenas y de trazos corresponden a membranas secadas a 105 °C y a temperatura ambiente, respectivamente. Los segundos barridos se realizaron dos semanas después de los primeros.

En la Figura 4. 1b se muestran los barridos de las muestras secadas a temperatura ambiente y a 105 °C, y luego equilibradas con agua a 100% HR (exposición en vapor de agua saturado). Nuevamente el primer barrido muestra un pico alrededor de 100 °C. El pico no aparece en el segundo barrido realizado dos semanas después. La transición de alta temperatura es mucho más débil en las muestras equilibradas con agua, como se observa en la Figura 4. 1b (nótese la diferencia de escala con la Figura 4. 1a). Este resultado es esperado si se tiene en cuenta el efecto plastificante del agua en el polímero, es decir, el grado de cristalinidad de la muestra decrece a medida que aumenta el contenido de agua en la membrana, como lo sugiere el análisis de resultados previos [58,59].

Las temperaturas de *onset* de los picos de desorción de agua de los agregados iónicos son diferentes para las muestras secas (Figura 4. 1a) y equilibradas en agua (Figura 4. 1b), como también se observan *onset* diferentes para las muestras equilibradas en agua, dependiendo de la temperatura de secado. Este comportamiento se debe tanto a la diferente interacción del agua con la matriz ionomérica, la cual depende a su vez del contenido de agua, como de la historia térmica de la muestra. La mayor temperatura de desorción de las muestras secas es un indicativo de una interacción más fuerte del agua remanente con los grupos sulfónicos y los contraiones en la membrana.

En resumen, hay dos relajaciones térmicas por encima de temperatura ambiente. La primera, se observa en el rango de 100 a 150 °C, y es llamada “transición vítrea del agregado iónico” por otros autores. Sin embargo, nosotros preferimos atribuir este pico a la desorción de agua de los agregados iónicos, que no es lo mismo que decir que una transición vítrea ocurre en esta región. Siendo que la energía involucrada en el proceso depende de la energía de interacción del agua con las especies iónicas, la temperatura del pico cambiará con el tipo de contraión y con el contenido de agua en la membrana, como ya fue señalado en la literatura [59,62]. La segunda relajación, ocurre por encima de 200 °C, y puede atribuirse a la fusión de los dominios cristalinos [56].

4.1.2 CDB de Nafion 117 equilibrado con agua a baja temperatura

La temperatura de transición vítrea de la cadena central del Nafion debería estar en la región bajo cero, en forma coincidente con el pico γ de los estudios mecánico-

dinámicos [46]. En esta sección analizaremos la zona de bajas temperaturas de las curvas de CDB de muestras de Nafion que contienen agua, mientras que en la próxima estudiaremos membranas de Nafion equilibradas en mezclas de agua-metanol.

Las curvas de CDB de Nafion 117 en la forma H^+ se muestran en la Figura 4. 2a y las temperaturas características y cambios de capacidad calorífica en T_g se muestran en la Tabla 4. 1.

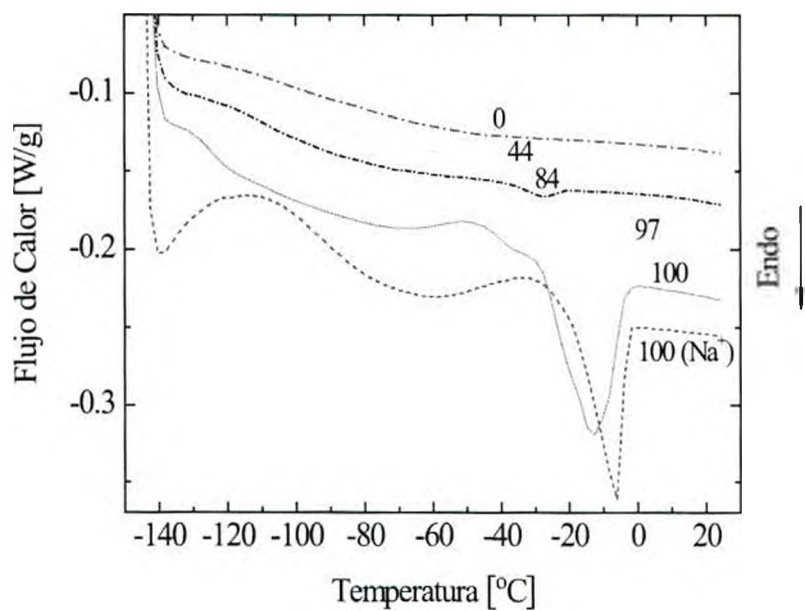
Las muestras a 0 y 44% HR no presentan el pico correspondiente a la fusión del hielo, que sí se observa en las muestras con HR entre 84% y 100%.

En la Figura 4. 2b se observan con mejor detalle las transiciones entre -108 y -130 °C que pueden atribuirse a la transición vítrea de la matriz de Nafion, es decir al movimiento de la cadena central, y que corresponderían al pico γ observado por Kyu y colaboradores [48] por técnicas de dinámica mecánica. Nuestros resultados son la primera evidencia de esta transición que se observa por relajación térmica y el *onset* del cambio endotérmico en C_p (característico de una transición vítrea) decrece suavemente con el aumento del contenido de agua (Tabla 4. 1), indicando cierto efecto plastificante del agua en las regiones amorfas del Nafion.

El cambio en el calor específico, ΔC_p , se considera la más importante de todas las discontinuidades termodinámicas observables durante una transición vítrea debido a su relación con la paradoja de Kauzmann de entropía en exceso desvaneciente [208,209]. Refleja el acceso del sistema a grados de libertad adicionales (configuracionales) en el estado líquido difusivo por encima de la transición vítrea y, debido a que el calor específico del líquido es mayor que el del vidrio, la diferencia ΔC_p debe ser siempre positiva. Los valores que se muestran en la Tabla 4. 1 para Nafion con diferente grado de hidratación, yacen en un rango intermedio entre aquellos para polioles y los valores para muchos polímeros sintéticos [208,210].

Es de interés comparar el valor de T_g del Nafion seco con aquellos informados para politetrafluoretileno (PTFE), polímero no iónico asociado al Nafion. El valor informado para PTFE es -113 °C [211], que es sorprendentemente cercano al valor obtenido en este trabajo para Nafion seco ($T_g = -108$ °C). Esto refuerza la idea de que la temperatura de transición vítrea observada está relacionada al movimiento coordinado de un número limitado (10-50) de átomos de la cadena central, de tal modo que los agregados iónicos tienen poco efecto sobre la misma.

a)



b)

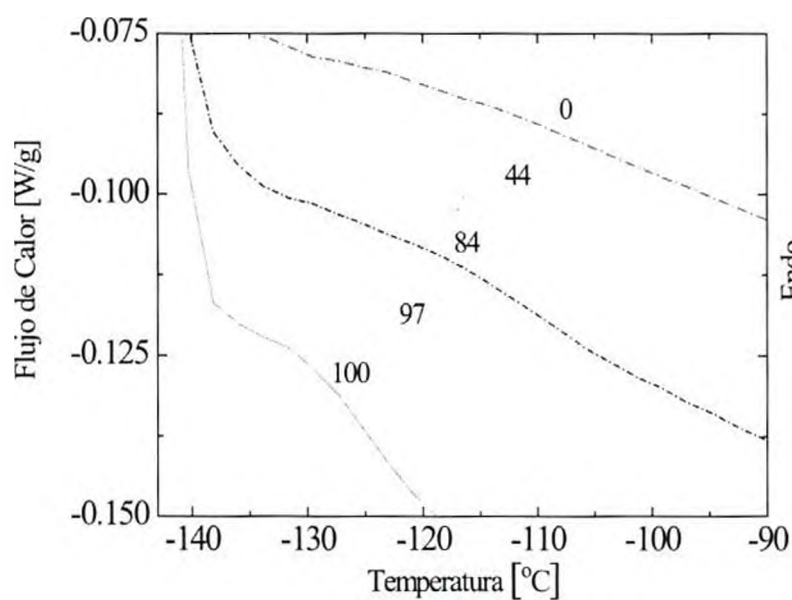


Figura 4. 2. Termogramas de CDB de las membranas de Nafion 117 (forma H^+) equilibradas a diferentes % HR (indicado en las curvas) y de Nafion 117 en la forma Na^+ a 100% HR. Velocidad de barrido: 10 °C/min. a) Escala completa; b) Detalle de la región de la transición vítrea.

Tabla 4. 1. Temperatura de transición vítrea (T_g), cambio reversible de la capacidad calorífica específica en T_g (ΔC_p), temperaturas de cristalización y fusión (T_c y T_m , respectivamente), calores de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m) por gramo de muestra de Nafion, solubilidad de agua (N) en g/g (Nafion seco) y contenido de agua congelable (W_f) en Nafion[®] 117, para los distintos porcentajes de humedad relativa (% HR) y para Nafion en la forma Na^+ a 100% HR.

Agua %HR	T_g °C	T_c °C	T_m °C	ΔC_p $\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	ΔH_c J g^{-1}	ΔH_m J g^{-1}	$\Delta H_c/\Delta H_m$ %	N g/g (seco)	W_f %
0	-108	---	---	0,117	----	----	---	0	---
44	-122	---	---	0,251	----	----	---	0,050	---
84	-125	-56	-35	0,258	0,08	-0,33	24	0,142	1
97	-127	-61	-26	0,214	0,87	-4,21	21	0,205	8
100	-132	-67	-25	0,170	2,04	-13,8	15	0,220	23
100 (Na^+)	----	-55	-23	-----	3,11	-7,19	43	0,220 ^a	12

^a Se asumió la misma absorción de agua que en la forma H^+ .

A humedades relativas $\geq 84\%$, se observó un pico endotérmico, cuya temperatura de *onset* se encontraba entre -25 y -35 °C, el cual se puede atribuir a la fusión de agua congelable. A 97 y 100% HR, se pudo observar un pequeño pico exotérmico a 61 y 67 °C (*onset*), respectivamente, el cual corresponde a la cristalización de agua congelable. Las curvas de CDB de la Figura 4. 2a son de calentamiento y este pico exotérmico de cristalización corresponde a agua que no cristalizó durante el enfriamiento, es decir agua que fue sobreenfriada. La muestra de Nafion en la forma Na^+ , a 100% HR, mostró un área de pico exotérmico comparativamente mayor al resto de las muestras, lo cual se evidencia por el factor $\Delta H_c/\Delta H_m$ de la Tabla 4. 1.

Tal como lo proponen Gierke y colaboradores [9], se considera que el Nafion posee una estructura comúnmente llamada de *cluster-ion*, que básicamente se refiere a agregados esféricos de agua e iones, de unos ca. 4 nm de diámetro, conectados a su vez por canales de 1 nm de diámetro. En las curvas de CDB de la Figura 4. 2a, se observó una temperatura de fusión de agua más baja que la del agua en cantidades macroscópicas. Sobre la base de un tipo de estructura *cluster-ion* mencionada más arriba para la membrana de Nafion, esta disminución en la temperatura de fusión del agua puede explicarse si se tiene en cuenta el tamaño del núcleo crítico para la solidificación: cuando los agregados hidrofílicos o poros del Nafion son más pequeños que el núcleo crítico para la formación de hielo, entonces ocurre una disminución en la temperatura de solidificación (y fusión). Por otra parte, la interacción entre el agua congelable en la estructura *cluster-ion* y el polímero puede también contribuir a la disminución de la temperatura de fusión.

Se puede entonces asumir que los picos exotérmicos y endotérmicos se deben a agua congelable en los agregados hidrofílicos o canales del Nafion. Tomando como referencia la temperatura del pico de fusión, puede concluirse que no había agua libre en las membranas (Figura 4. 2a).

Las membranas fuertemente hidratadas (> 84% HR) pueden contener tres tipos diferentes de agua asociadas al Nafion y que pueden caracterizarse a su vez con mediciones de CDB: (1) agua no congelable ligada a los grupos sulfónicos, localizada en los agregados iónicos; (2) agua ligada congelable, débilmente ligada a los grupos iónicos y la matriz polimérica; y (3) agua libre que no se encuentra íntimamente ligada a la cadena polimérica y se comporta como agua libre.

Como los picos endotérmicos en las curvas de CDB son atribuidos al agua congelable dentro de los poros, la cantidad de agua congelable en la membrana de Nafion puede estimarse a partir del área del pico de fusión. Para ello se utilizaron como dato el valor de la entalpía de fusión del hielo $1333,8 \text{ J.g}^{-1}$ [212] y el contenido total de agua en las membranas para cada humedad relativa, obtenido a partir de la curva de isoterma de absorción de agua en Nafion [32], e indicados en la Tabla 4. 1. Finalmente el porcentaje de agua congelable dentro de los poros se obtuvo como el cociente entre el agua congelable y el agua total.

4.1.3 CDB de Nafion 117 equilibrado con agua-metanol a baja temperatura

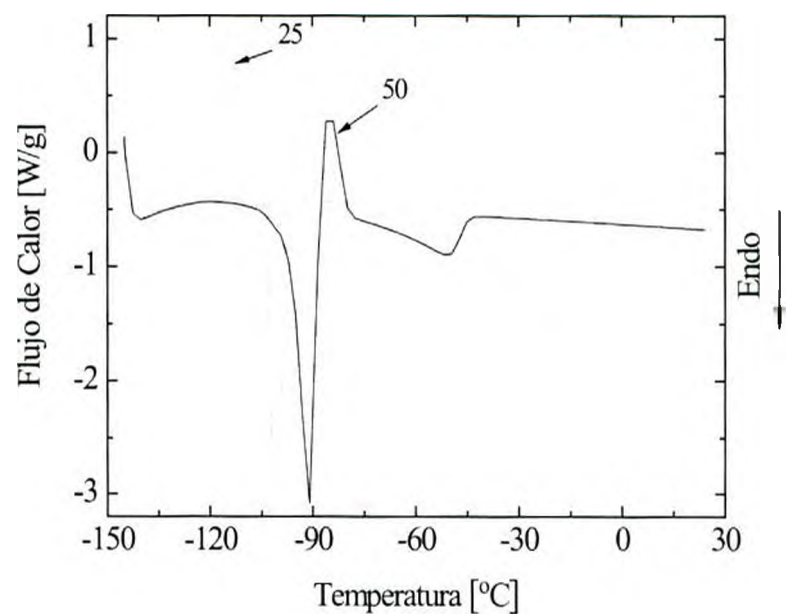
La Figura 4. 3a muestra las curvas CDB de mezclas de agua-metanol (25 y 50% p/p) y la Figura 4. 3b las curvas correspondientes a muestras de Nafion en forma H^+ y equilibradas en soluciones de agua-metanol entre 25% y 100% p/p en metanol.

Es de interés notar que los picos endotérmicos correspondientes a la fusión de hielo en las muestras de agua-metanol (Figura 4. 3a) se corresponden con lo esperado de acuerdo al diagrama de fase de la mezcla líquida [213]: la temperatura de fusión de la mezcla de agua-metanol decrece de -27 a -50 °C cuando la concentración de metanol se incrementa de 25 a 50% p/p.

En las muestras de Nafion (Figura 4. 3b) los picos se desplazan también a menores temperaturas cuando el contenido de metanol aumenta de 25% a 75% p/p, aunque lo hacen ligeramente. Los picos observados alrededor de -103 °C corresponden a la fusión del metanol hidratado sólido ($CH_3OH \cdot 2H_2O$) formado desde el líquido sobreenfriado durante el enfriamiento de las muestras [213].

Es interesante mencionar que las áreas de los picos de cristalización y fusión de agua en estas curvas de agua-metanol fueron mayores que las correspondientes a las muestras equilibradas en agua pura. Para estimar en este caso el contenido de agua congelable, se calculó la solubilidad del agua en las muestras para las diferentes composiciones de agua-metanol, suponiendo que la composición en la membrana era idéntica a la de mezcla líquida binaria donde fue inmersa, tal como lo señalan Ren y colaboradores [31].

a)



b)

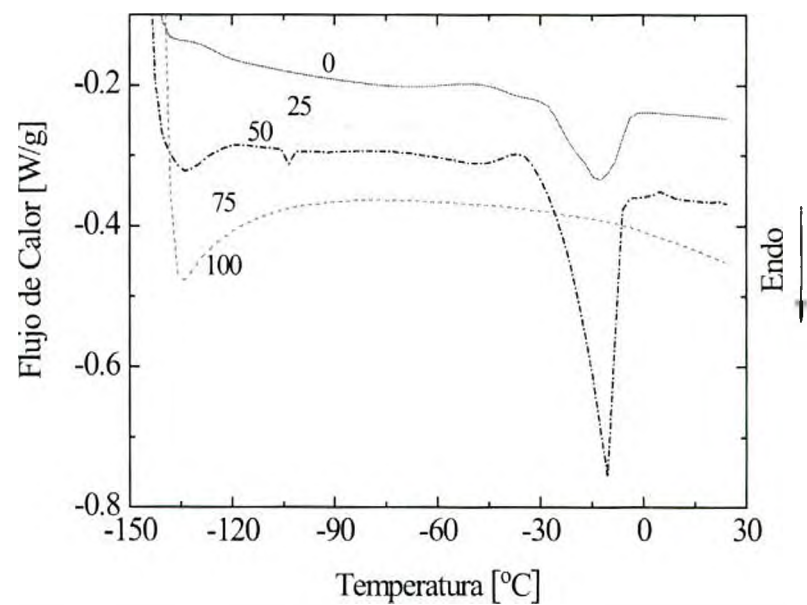


Figura 4. 3. Termogramas de CDB: a) Soluciones de agua-metanol; b) Membranas de Nafion 117 equilibradas en soluciones de agua-metanol. Velocidad de barrido: 10 °C/min. Los números indican el % p/p de metanol en la mezcla.

Tabla 4. 2. Temperaturas de cristalización y fusión de agua (T_c y T_m , respectivamente), calores de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m), y contenido de agua congelable (W_f) en Nafion® 117 con diferentes composiciones de agua-metanol.

CH_3OH % p/p	T_c °C	T_m °C	ΔH_c J g^{-1}	ΔH_m J g^{-1}	$\Delta H_c/\Delta H_m$ %	N	W_f %
25	-59	-13	4,59	-28,8	16	0,165	61
50	-50	-18	3,19	-26,2	12	0,110	65
75	-32	-23	1,12	-11,4	9,8	0,055	65

Como se muestra en la Tabla 4. 2, el porcentaje de agua congelable (61-65%) fue prácticamente independiente del contenido de metanol en la membrana (en el rango de concentración estudiado) y mucho mayor que el observado en las membranas equilibradas en agua pura (23%). Puesto que la solubilidad del agua y el metanol, expresada en moles por gramo de membrana seca, son 0,012 y 0,015, respectivamente [32], no es esperable que la diferencia en la cantidad de agua congelable sea un resultado de la segregación de agua en los agregados iónicos. Es probable que la diferencia tenga su origen en la falta de congelamiento del metanol durante el enfriamiento de la muestra. De esta forma, el metanol sobreenfriado pudo remplazar al agua en la solvatación de los grupos iónicos, lo que a su vez lleva a un aumento de la cantidad de agua congelable dentro de la membrana. Esta hipótesis es soportada por la falta del pico de fusión correspondiente al metanol dihidrato, como se observa en la Figura 4. 3b.

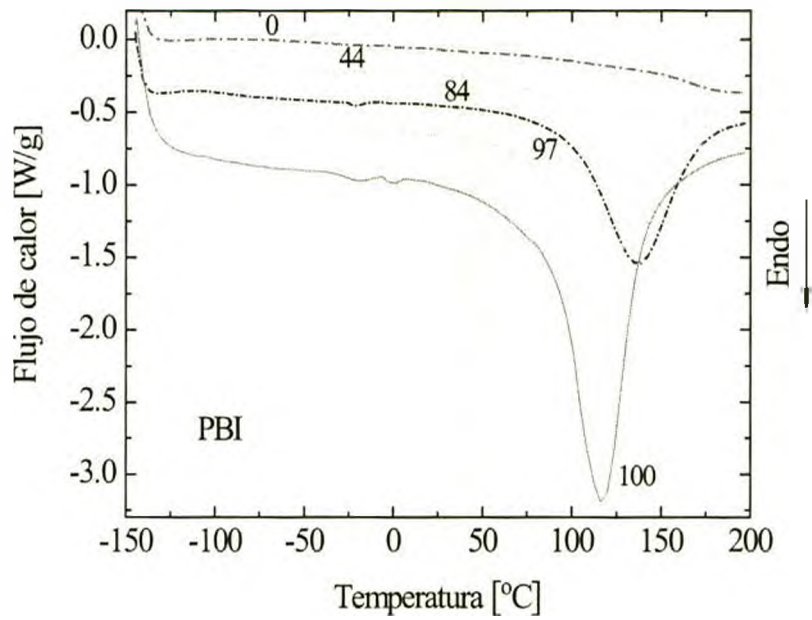
4.2 Relajaciones térmicas en membranas de ABPBI y PBI

4.2.1 CDB a baja temperatura de ABPBI y PBI equilibrados con agua

Para aplicaciones en pilas PEM, se requieren membranas de electrolito polimérico capaces de mantener una conductividad protónica estable en un amplio rango de temperaturas: desde unos pocos grados Celsius bajo cero hasta 200 °C. Las pilas PEM que operan a temperaturas < 100 °C son las que utilizan, por ejemplo, Nafion como electrolito o el común de las pilas de metanol directo; en cambio las que operan a temperaturas entre 100 y 200 °C son las pilas llamadas de alta temperatura y por lo general utilizan hidrógeno como combustible, aunque también las hay de metanol directo[214,215]. Aún cuando la conductividad protónica a temperatura moderada a alta, 80 a 200 °C, es determinante para obtener una buena eficiencia de la pila, una conductividad estable a bajas temperaturas permite una puesta en marcha de la pila con poco o nada de precalentamiento, lo que lleva a su vez a un aumento de la eficiencia de todo el sistema. Se estudiaron las propiedades térmicas por CDB de ABPBI y PBI dopados con H_3PO_4 y equilibrados luego a diferentes HR o en soluciones de agua-metanol. En las Figura 4. 4, Figura 4. 5 y Figura 4. 6, se muestran los termogramas correspondientes a membranas dopadas con ácido y a diferentes HR.

Todas las membranas presentaron una buena estabilidad térmica en el rango de temperaturas estudiado y a las diferentes HR. A muy bajas temperaturas, menores a - 73 °C, se observó una transición débil en todas las membranas, la cual puede asociarse a la temperatura de transición vítrea del ácido fosfórico [216]. Al ser enfriado, el ácido fosfórico tiene más probabilidad de vitrificar que de formar una estructura cristalina. La temperatura de transición vítrea (T_g) de una solución acuosa de 68,8% p/p H_3PO_4 (10,64 M) es -111 °C. Esta transición se corre a menores temperaturas con el aumento del contenido de agua. En soluciones de ácido fosfórico con concentraciones $\leq 50\%$ p/p H_3PO_4 , ocurre una separación de fases acompañada por la formación de una fase rica en agua, evidenciada por picos de cristalización y fusión en las curvas de calentamiento de CDB. Debido a la formación de esta fase rica en agua, en dicho rango de concentraciones se observó que una creciente dilución del ácido fosfórico no implicaba una disminución en la T_g .

a)



b)

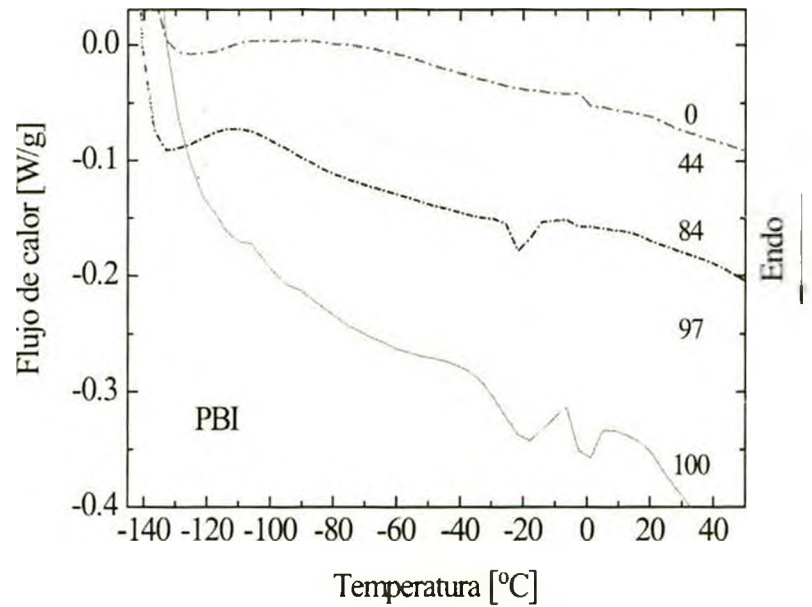
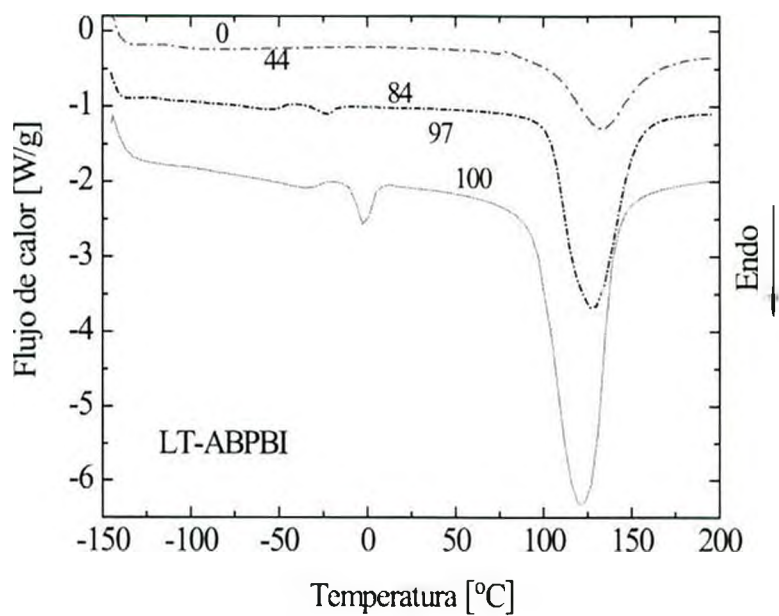


Figura 4. 4. Termogramas de CDB de membranas de PBI equilibradas a diferentes % HR (indicado en las curvas). Velocidad de barrido: 10 °C/min. a) escala completa; b) rango de baja temperatura.

a)



b)

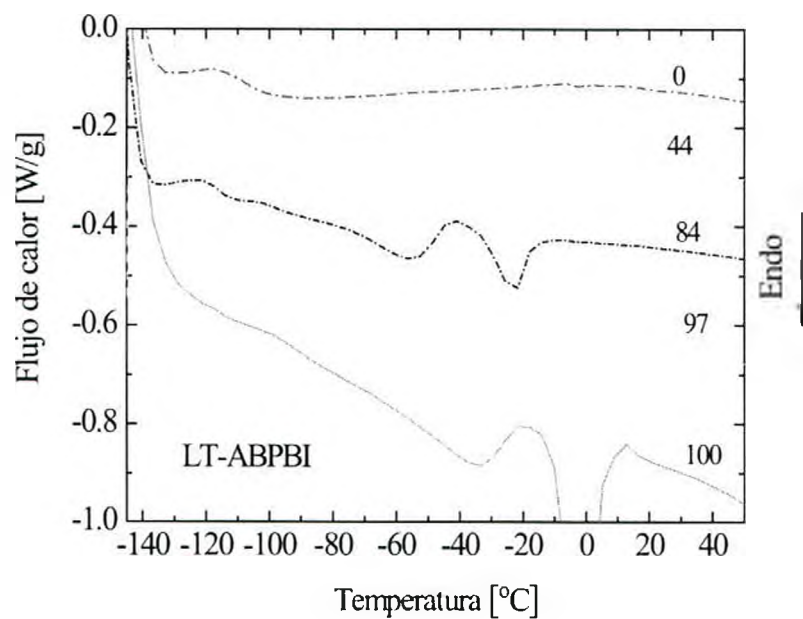
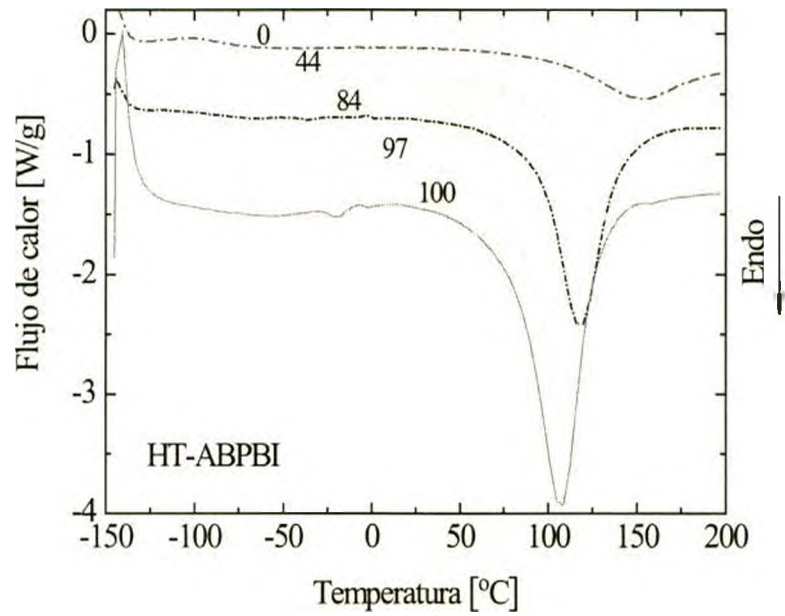


Figura 4. 5. Termogramas de CDB de membranas de ABPBI-BT equilibradas a diferentes % HR (indicado en las curvas). Velocidad de barrido: 10 °C/min. a) escala completa; b) rango de baja temperatura.

a)



b)

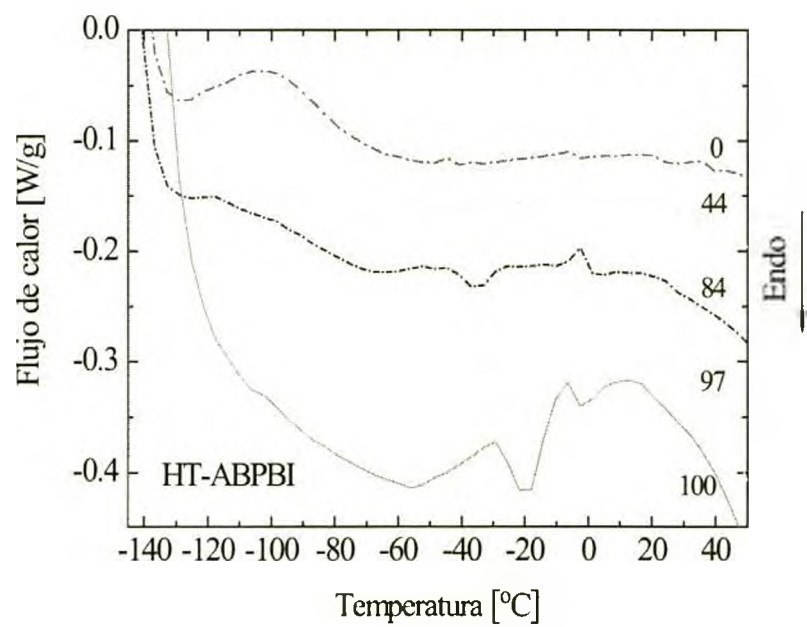


Figura 4. 6. Termogramas de CDB de membranas de ABPBI-AT equilibradas a diferentes % HR (indicado en las curvas). Velocidad de barrido: 10 °C/min. a) escala completa; b) rango de baja temperatura.

En la Tabla 4. 3 se resumen los valores medidos para las temperaturas características, el cambio en la capacidad calorífica en T_g y los cambios entálpicos. Las membranas de PBI dopadas presentaron el valor más alto de T_g , seguidas por las de ABPBI-AT y por último ABPBI-BT con el valor más bajo. Estos resultados concuerdan con las respectivas absorciones de agua de las membranas, como se indica en Tabla 3. 1 y Tabla 3. 2. Un mayor contenido de agua se corresponde con un ácido fosfórico más diluido dentro de la membrana, con la consiguiente disminución en T_g . Aún cuando la absorción de agua de ABPBI-AT y PBI sea la misma cuando son dopados con 68,8% p/p H_3PO_4 ($a_w \approx 0,32$), para actividades de agua (o HR) superiores el ABPBI-AT tiene una mayor afinidad por el agua que el PBI (Tabla 3. 2). Una evidencia de esta afinidad más fuerte del ABPBI-AT se puede observar en las muestras dopadas y equilibradas a 44% HR. En las curvas de CDB de las Figura 4. 4 y Figura 4. 6, el PBI presenta un pico de desorción de agua más pequeño y ocurre a una temperatura ligeramente superior, que el pico correspondiente a ABPBI-AT, lo cual es un indicativo de la menor absorción de agua del PBI.

Para el PBI, la T_g encontrada fue $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 0 % HR. Cuando el ácido fosfórico se introduce dentro de la estructura polimérica del PBI a un grado de dopado de $\lambda_a \leq 1$ (moles de ácido por grupo imidazol), se cree que prácticamente todas las moléculas de ácido donan un protón al sitio $-N=$ no protonado de los anillos imidazoles y permanecen ligadas a la matriz del polímero. En nuestro caso, la absorción de ácido o grado de dopado de las membranas de PBI es $\lambda_a = 1,9$, es decir que un poco más de la mitad de las moléculas de ácido están ligadas a la matriz del polímero, favoreciendo una reducción en la movilidad de dichas moléculas con el consiguiente aumento en T_g respecto de la solución líquida de ácido fosfórico. Con el aumento de la HR se observó un corrimiento de la T_g a menores temperaturas en las membranas de PBI debido al efecto diluyente del agua, alcanzando un valor mínimo de $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 100 % HR.

En las membranas de ABPBI la absorción de ácido fue $\lambda_a = 3,5$ para ABPBI-BT y $\lambda_a = 2,8$ para ABPBI-AT.

Tabla 4. 3. Temperatura de transición vítrea (T_g), cambio reversible de la capacidad calorífica específica en T_g (ΔC_p), temperaturas de cristalización y fusión (T_c y T_m , respectivamente), calores de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m) de agua por gramo de muestra, y contenido de agua congelable (W_f) en PBI y ABPBI, para los diferentes porcentajes de humedad relativa (HR).

Agua %HR	Membrana	T_g °C	ΔC_p $J\ g^{-1}\ ^\circ C^{-1}$	T_c °C	T_m °C	ΔH_c $J\ g^{-1}$	ΔH_m $J\ g^{-1}$	ΔH_c^f $J\ g^{-1}$ (agua libre)	ΔH_m^f $J\ g^{-1}$ (agua libre)	W_f^T %
0	PBI	-73	0,22	---	---	---	---	0,10	-0,088	---
	ABPBI-BT	-115	0,43	---	---	---	---	---	---	---
	ABPBI-AT	-99	0,58	---	---	---	---	---	---	---
44	PBI	-96	0,27	---	---	---	---	0,22	-0,19	0,2
	ABPBI-BT	-115	0,73	---	---	---	---	---	---	0
	ABPBI-AT	-112	0,34	---	---	---	---	0,13	-0,17	0,1
84	PBI	-102	0,24	-33	-24	0,08	-0,83	0,020	-0,039	0,7
	ABPBI-BT	-120	0,27	-51	-32	3,5	-5,64	---	---	2,5
	ABPBI-AT	-108	0,35	-51	-40	0,36	-0,78	0,20	-0,27	0,5
97	PBI	-104	0,24	-20	-9	0,16	-0,57	---	---	0,4
	ABPBI-BT	---	---	-37	-9	10	-16,2	---	---	6,5
	ABPBI-AT	-102	0,43	-46	-31	1,3	-3,37	0,14	-0,26	1,5
100	PBI	-112	0,23	-61	-29	1,3	-1,92	0,23	-1,62	2,2
	ABPBI-BT	---	---	-31	-4	---	---	11,1	-23	9,1
	ABPBI-AT	---	---	-43	-25	1,6	-2,21	0,38	-0,48	1,1

Para la membrana de ABPBI-BT dopada, la temperatura de transición vítrea se observó sólo para las muestras con 0, 44 y 84% HR. A contenidos de agua más elevados la transición vítrea es muy débil para ser detectada u ocurre a temperaturas más bajas,

fuera del rango del equipo de CDB. Los valores obtenidos de T_g son cercanos entre si y no varían significativamente con la HR: -115 °C a 0 %RH y -120 °C a 84 %RH. Debido a que la membrana de ABPBI-BT posee una fuerte afinidad por el agua (absorbe unas 21 moléculas de agua por anillo imidazol a 100% HR), el ácido dentro de la membrana se encuentra diluido con una concentración ≤ 50 wt% H_3PO_4 . Como fue señalado más arriba y en concordancia con los valores obtenidos, en este rango de concentraciones no ocurre una variación significativa de la T_g del ácido fosfórico debido a la formación de una segunda fase rica en agua.

El ABPBI-AT presenta un comportamiento más irregular, como se observa en los valores de la Tabla 4. 3. Se puede aplicar un análisis similar al caso del ABPBI-BT para explicar los resultados obtenidos, considerando la fuerte absorción de agua y la consecuente dilución del ácido dentro de la membrana.

Por un lado, la fuerte unión puente hidrógeno entre los grupos $-N=$ y $-NH-$ en el ABPBI y PBI es la fuerza molecular dominante, resultando en el empaquetamiento compacto y de este modo en una buena resistencia mecánica de la membrana seca. Por otro, los polibenzoimidazoles tienen una gran facilidad para humedecerse que proviene también de uniones intermoleculares de puente hidrógeno entre el agua y estos grupos $-N=$ and $-NH-$. El agua forma una estructura unida por hidrógeno, que juega un rol importante en el empaquetamiento del polímero, y la cual provee una fuerte interacción lateral entre las cadenas del polímero [95].

Así como la afinidad por el agua puede explicarse en términos de uniones puente hidrógeno, el mismo razonamiento puede aplicarse al ácido fosfórico. Cuando este último se introduce dentro de la estructura del polímero, las moléculas de ácido forman una unión puente hidrógeno con los átomos de nitrógeno del polímero. Cuando ambos están presentes, el agua y el ácido fosfórico compiten por los sitios activos de los anillos imidazoles, los cuales en principio son ocupados preferentemente por las moléculas de ácido [15,17].

Existen varios factores genéricos, con respecto al comportamiento del agua, que son comunes a una gran variedad de sistemas poliméricos hidratados [217]. Dentro del alcance de este trabajo será suficiente considerar que las membranas fuertemente hidratadas (> 84 % HR) pueden contener tres tipos diferentes de agua, las cuales se pueden ser caracterizar por CDB: (1) agua no-congelable, ligada estrechamente a la

matriz polimérica; (2) agua ligada congelable, débilmente ligada a la matriz polimérica y favorecida por la presencia de moléculas de ácido fosfórico y (3) agua libre que no se encuentra íntimamente ligada al polímero y se comporta como agua en solución.

Dependiendo de la humedad relativa, en los termogramas de las Figura 4. 4, Figura 4. 5 y Figura 4. 6, se observaron picos endotérmicos con temperaturas de *onset* que van desde -40 hasta 0 °C. Estos picos endotérmicos pueden atribuirse a la fusión de agua congelable. Las membranas fuertemente hidratadas de ABPBI-BT, ABPBI-AT y PBI (84 %RH), mostraron picos endotérmicos correspondientes a agua ligada congelable. Estos picos se corrieron a mayores temperaturas con el aumento de la humedad relativa, hasta alcanzar casi la temperatura de fusión del agua libre. Este fue particularmente el caso de ABPBI-BT a 100% HR. El corrimiento hacia mayores temperaturas con el aumento de HR, soporta la asunción de que estos picos endotérmicos son debidos a la fusión del agua. La menor temperatura de fusión con respecto al agua libre se puede explicar por la interacción del agua con la matriz del polímero y las moléculas de ácido fosfórico [63].

En las membranas de ABPBI-AT y PBI, independientemente de la HR de las muestra, se observaron picos endotérmicos alrededor de 0 °C asociados a la fusión de agua libre.

Cerca de la totalidad de los picos endotérmicos de las Figura 4. 4, Figura 4. 5 y Figura 4. 6, poseen picos exotérmicos adyacentes asociados, cuyas temperaturas de *onset* van desde -61 hasta -4 °C y que pueden atribuirse a la cristalización de agua congelable que fue sobreenfriada durante el enfriamiento a -145 °C.

Puesto que los picos endotérmicos en las curvas de CDB se atribuyen al agua congelable, el contenido de agua congelable (W_f^T) de las membranas de ABPBI y PBI se puede estimar a partir del área del pico de fusión. Para ello se utilizaron como dato el valor de la entalpía de fusión del hielo 1333,8 J.g⁻¹ [184] y el contenido total de agua en las membranas, dado por la absorción de agua (m) para cada humedad relativa, calculada con la ecuación 3. 3 (GAB) a partir de datos informados [89] e indicada en la Tabla 3. 2. Finalmente el porcentaje de agua congelable total (% W_f^T), ligada y libre, dentro de la membrana, se obtuvo como el cociente entre el agua congelable y el agua total (Tabla 4. 3).

Ambos tipos de membranas, ABPBI y PBI, presentaron un bajo porcentaje de agua congelable: menor a 10% p/p del contenido total de agua. En particular las membranas de ABPBI-AT y PBI exhibieron los valores más bajos de agua congelable: $\leq 2,2\%$ p/p, mientras que en la de ABPBI-BT la cantidad de agua congelable fue considerablemente mayor a estas últimas, con un máximo de 9,1% a 100% HR, lo cual es consistente la mayor absorción de agua de esta membrana.

En la Figura 4. 7a se realiza una comparación del contenido de agua congelable en función de la humedad relativa de las membranas de ABPBI, PBI y Nafion®. Comparadas al Nafion®, la membrana más utilizada en Pilas PEM y PEM MD, las membranas de ABPBI y PBI presentaron una pequeña cantidad de agua congelable: 1,5 a 9% p/p, contra 23% p/p del Nafion® a 100% HR.

A temperaturas mayores de 80 °C se observaron en los termogramas de las Figura 4. 4, Figura 4. 5 y Figura 4. 6, picos endotérmicos correspondientes a la desorción de agua en todas las membranas. A 100% HR las temperaturas de *onset* de los picos de desorción son: 95 °C para ABPBI-BT, 80 °C para ABPBI-AT y 94 °C para PBI. Al disminuir la humedad relativa, los picos de desorción se vuelven más pequeños y se corren a mayores temperaturas, indicando que existe menos agua remanente, la cual está más íntimamente ligada a la membrana.

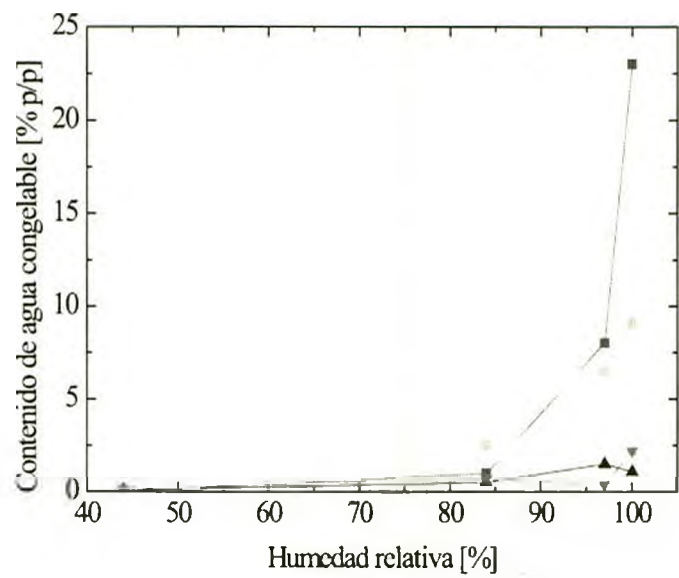
4.2.2 CDB a baja temperatura de ABPBI y PBI equilibrados en agua-metanol

En las Figura 4. 8, Figura 4. 9 y Figura 4. 10, se presentan las curvas de CDB de las membranas dopadas y equilibradas en distintas soluciones de agua-metanol. Los termogramas de las muestras de 0% p/p de metanol son idénticos a aquellos representados en las Figura 4. 4, Figura 4. 5 y Figura 4. 6, para 100% HR.

Como en las muestras a diferentes HR, las membranas equilibradas en soluciones de agua-metanol mostraron también dos tipos de agua congelable. Se observó agua ligada congelable en las muestras de 0 a 50% p/p de metanol para ABPBI-BT y PBI, y para ABPBI-AT en las muestras de 0 y 25% p/p de metanol. Los picos de fusión de agua se corren ligeramente hacia menores temperaturas cuando la concentración de metanol aumenta de 0 a 50% p/p, en concordancia con resultados previos obtenidos para membranas de Nafion® en soluciones de agua-metanol [96]. Se

observaron también pequeñas cantidades de agua libre (congelable) en todas las membranas, particularmente a altas concentraciones de metanol: $\geq 75\%$ p/p.

a)



b)

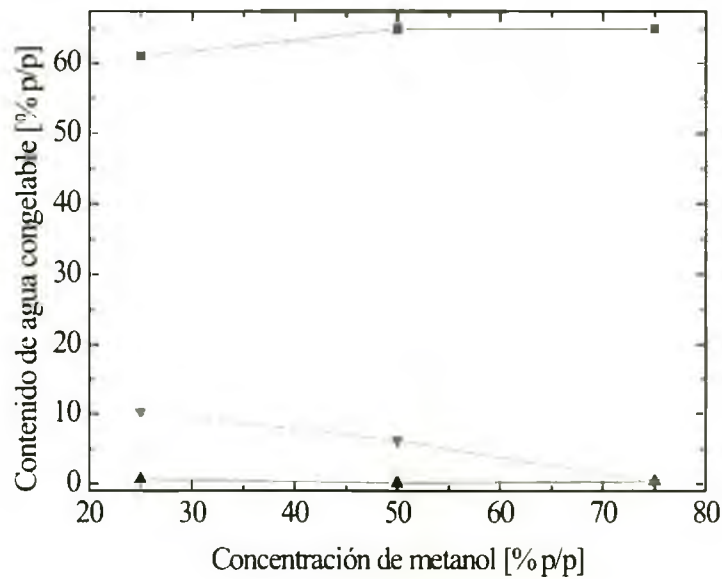
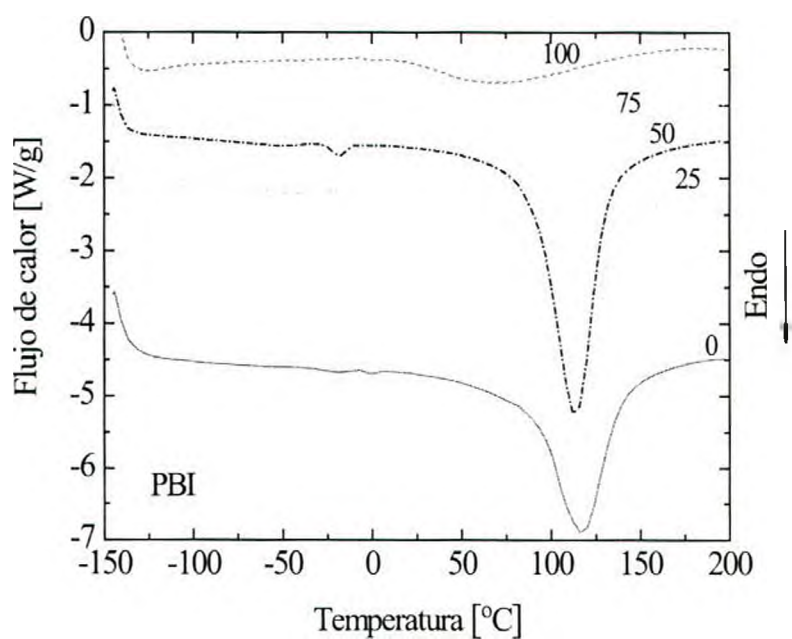


Figura 4. 7. Comparación del contenido de agua congelable en las membranas de ABPBI-BT (●), ABPBI-AT (▲), PBI (▼) y Nafion® (■) [96]. En función de: a) porcentaje de humedad relativa; b) concentración de metanol.

a)



b)

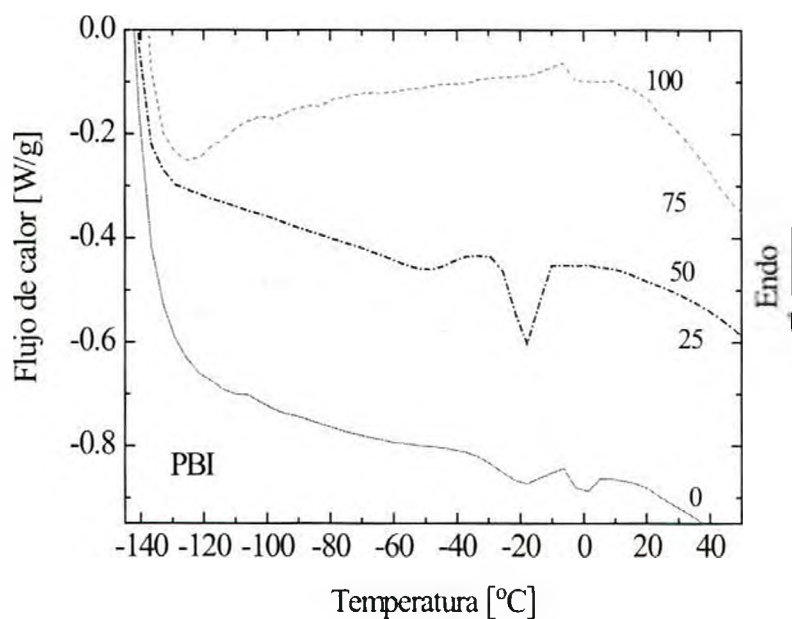
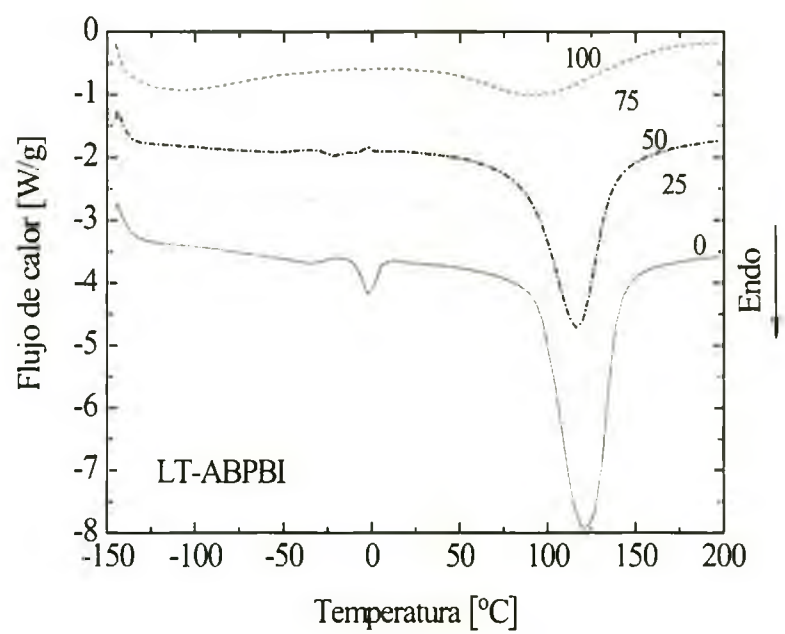


Figura 4. 8. Termogramas de CDB de membranas de PBI equilibradas en soluciones agua-metanol. Los números indican el % p/p de metanol en la mezcla. Velocidad de barrido: 10 °C/min. a) escala completa; b) rango de baja temperatura.

a)



b)

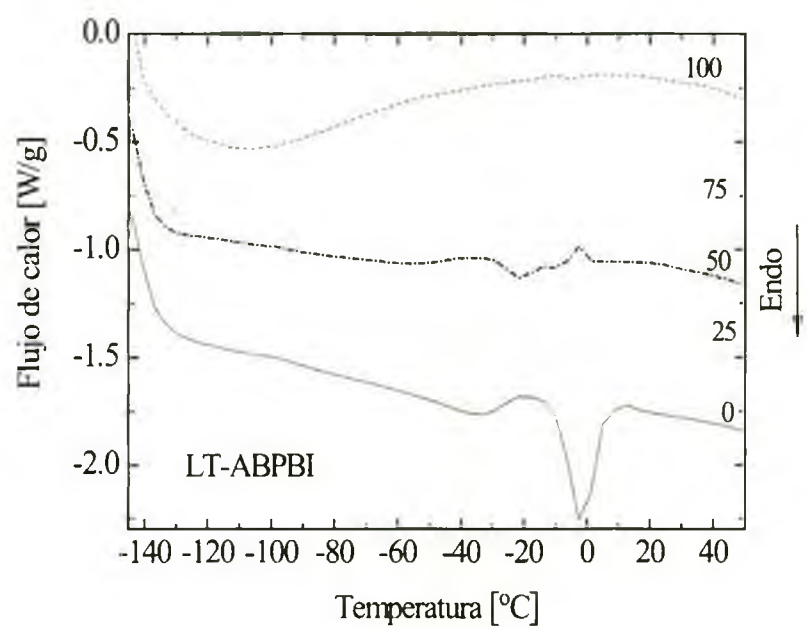
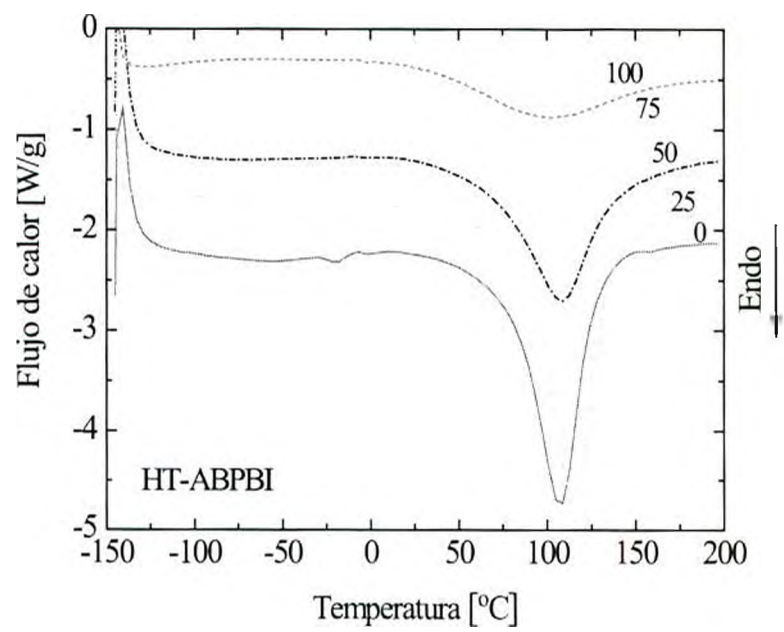


Figura 4. 9. Termogramas de CDB de membranas de ABPBI-BT equilibradas en soluciones agua-metanol. Los números indican el % p/p de metanol en la mezcla. Velocidad de barrido: 10 °C/min. a) escala completa; b) rango de baja temperatura.

a)



b)

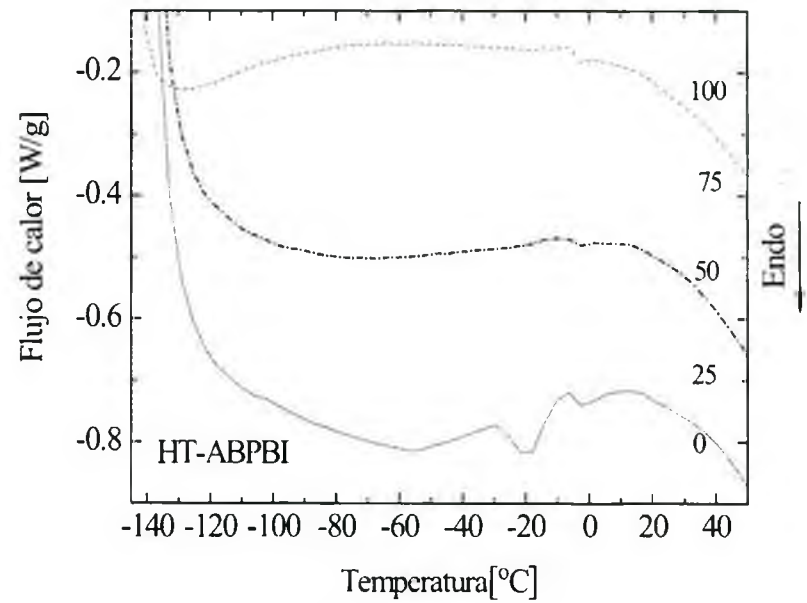


Figura 4. 10. Termogramas de CDB de membranas de ABPBI-AT equilibradas en soluciones agua-metanol. Los números indican el % p/p de metanol en la mezcla. Velocidad de barrido: 10 °C/min. a) escala completa; b) rango de baja temperatura.

Para las membranas de PBI en agua-metanol, las áreas de los picos de cristalización y fusión fueron mayores que las correspondientes a la muestra de PBI en agua pura. Para poder estimar el contenido de agua congelable, se calculó la solubilidad del agua en las muestras para las diferentes composiciones de agua-metanol a partir de la solubilidad a 100% HR, asumiendo que la composición en la membrana era idéntica a la de la mezcla líquida binaria donde fue sumergida. Los valores obtenidos se detallan en la Tabla 4. 4, junto con las temperaturas características y los cambios entálpicos.

Tabla 4. 4. Temperaturas de cristalización y fusión de agua (T_c y T_m , respectivamente), calores de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m), y contenido de agua congelable (W_f) en muestras de PBI y ABPBI con diferentes composiciones de agua-metanol.

CH ₃ OH %HR	Membrana	T_c °C	T_m °C	ΔH_c J g ⁻¹	ΔH_m J g ⁻¹	N	W_f^T %
25	PBI	-37	-19	4,0	-14	0,69	10,3
	ABPBI-BT	-45	-10	3,4	-10	2,35	4,3
	ABPBI-AT	-54	-34	0,61	-1,3	2,25	0,6
50	PBI	-32	-25	3,6	-6,5	0,46	6,2
	ABPBI-BT	-50	-27	2,6	-2,6	1,57	1,3
	ABPBI-AT	-19	-6	0,32	-0,30	1,50	0,1
75	PBI	-6	-4	0,054	-0,12	0,23	0,2
	ABPBI-BT	-7	-2	0,21	-0,20	0,78	0,1
	ABPBI-AT	-4	0	0,51	-0,55	0,75	0,4
100	PBI	-13	-3	0,69	-0,43	---	---
	ABPBI-BT	-16	-7	0,43	-0,26	---	---
	ABPBI-AT	-14	-3	0,55	-0,14	---	---

Como se esperaba, en todos los casos el porcentaje de agua congelable disminuye con el aumento del contenido de metanol en las membranas. Para el PBI en soluciones de agua-metanol, el porcentaje de agua congelable fue mucho mayor (10,3% p/p) que el correspondiente a PBI en agua pura (2,2% p/p). Contrariamente, en el ABPBI el contenido de agua congelable fue menor en el caso de las muestras equilibradas en soluciones de agua-metanol respecto de aquellas equilibradas a diferentes HR.

En la Figura 4. 7b, se realiza una comparación de los resultados actuales con aquellos informados para el Nafion[®] [96]. Se aprecia que el Nafion[®] presenta un porcentaje de agua congelable mucho mayor que las membranas de ABPBI y PBI. El contenido de agua congelable en la membrana de Nafion[®] es prácticamente independiente de la composición de metanol, con valores tan altos que van de 61 a 65% p/p. Para los polibezimidazoles, el máximo contenido de agua congelable lo presentó la membrana de PBI con 10% p/p. La membrana de ABPBI-AT mostró muy bajos contenidos de agua congelable en todas las composiciones de metanol, el valor máximo de 1,1% p/p corresponde al caso de 0% p/p metanol. El máximo valor para la membrana de ABPBI-BT fue de 9,1% p/p, también para 0% p/p metanol.

Ninguna relajación atribuible a una transición vítrea parece ocurrir por debajo de -70 °C para estas muestras de ABPBI y PBI en soluciones de agua-metanol.

En las Figura 4. 8, Figura 4. 9 y Figura 4. 10, se observaron también picos de desorción en estas membranas, con temperaturas de *onset* mayores a 80 °C. La temperatura de desorción disminuye con el aumento de contenido de metanol en las muestras, coincidentemente con el menor punto de ebullición del metanol respecto del agua.

4.3 La transición vítrea en mezclas H₂O-P₂O₅

La Figura 4. 11 muestra las curvas de CDB de todas las muestras estudiadas en este trabajo, y se observa que la T_g se corre a temperaturas mayores con el aumento de la concentración de P₂O₅ (disminución de R).

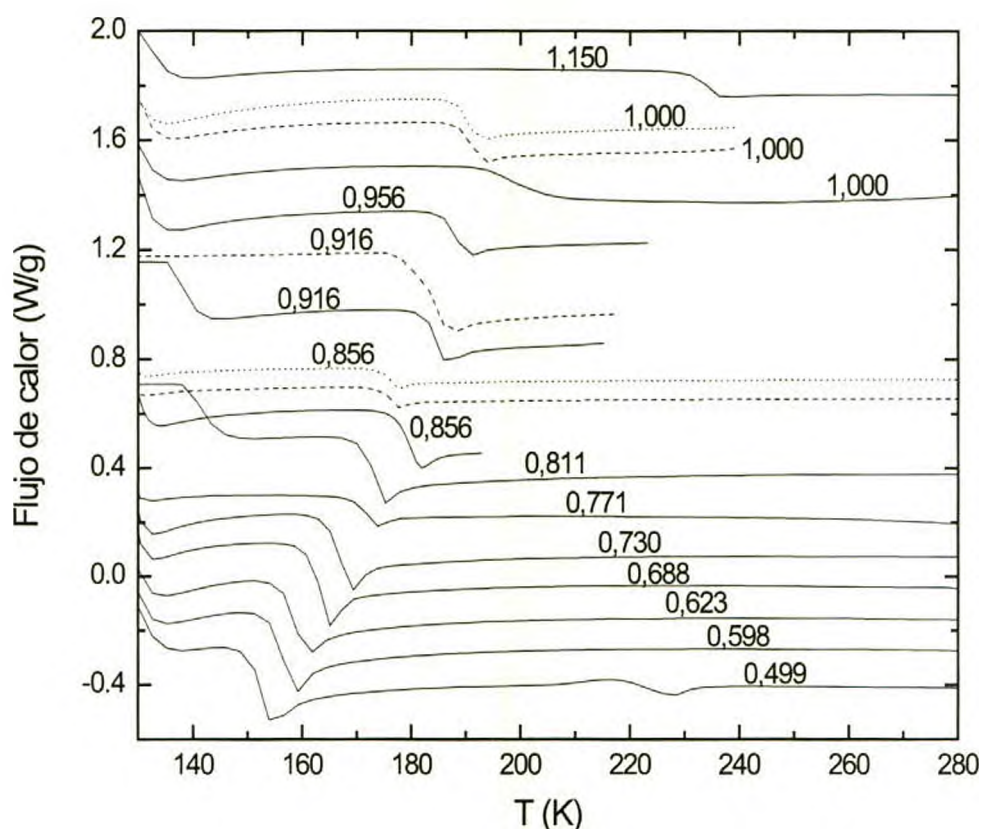


Figura 4. 11. Termogramas de CDB para mezclas de agua- P_2O_5 obtenidas a una velocidad de barrido de 10 K/min.

Nuestros resultados abarcan un rango de concentraciones más amplio que aquellos previamente informados, como se muestra en el diagrama de fases complementario de la Figura 4. 11. Las soluciones más diluidas (por debajo de 62,5% p/p H_3PO_4) corresponden a mezclas de P_2O_5 - H_2O con mayor contenido de agua que la composición eutéctica, mientras que las más concentradas alcanzan al ácido ortofosfórico puro y la región donde el P_2O_5 y el ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) coexisten [218].

Tabla 4. 5. Temperatura de transición vítrea (T_g) y cambio en la capacidad calorífica específica (ΔC_p) de mezclas de P_2O_5 - H_2O en función de la composición.

w_2	w_2^*	R	T_g (K) <i>Onset</i>	T_g (K) <i>Midpoint</i>	ΔC_p (J g ⁻¹ °C ⁻¹)
0,4991	0,3615	13,93	151	153,1	1,3
0,5984	0,4334	10,31	154,2	155,4	1,33
0,6227	0,4510	9,60	156,3	157,7	1,30
0,6871	0,4977	7,96	161,3	161,9	1,02
0,7303	0,5290	7,02	164,7	165,6	0,96
0,7714	0,5586	6,23	169,3	170,4	0,41
0,8107	0,5874	5,54	175,7	177,1	0,28
0,8556	0,6197	4,84	177,2	179,0	1,06
			176,5	177,6	1,11
			174,7	175,6	0,95
0,9160	0,6635	4,00	183,0	184,2	0,91
			181,3	183,3	1,57
0,9560	0,6884	3,57	186,7	187,9	0,85
1,000	0,7244	3,00	188,7	190,2	0,82
			189,3	190,7	0,78
			192,9	199,0	0,73
1,150	0,8331	1,58	231,4	233,6	0,51

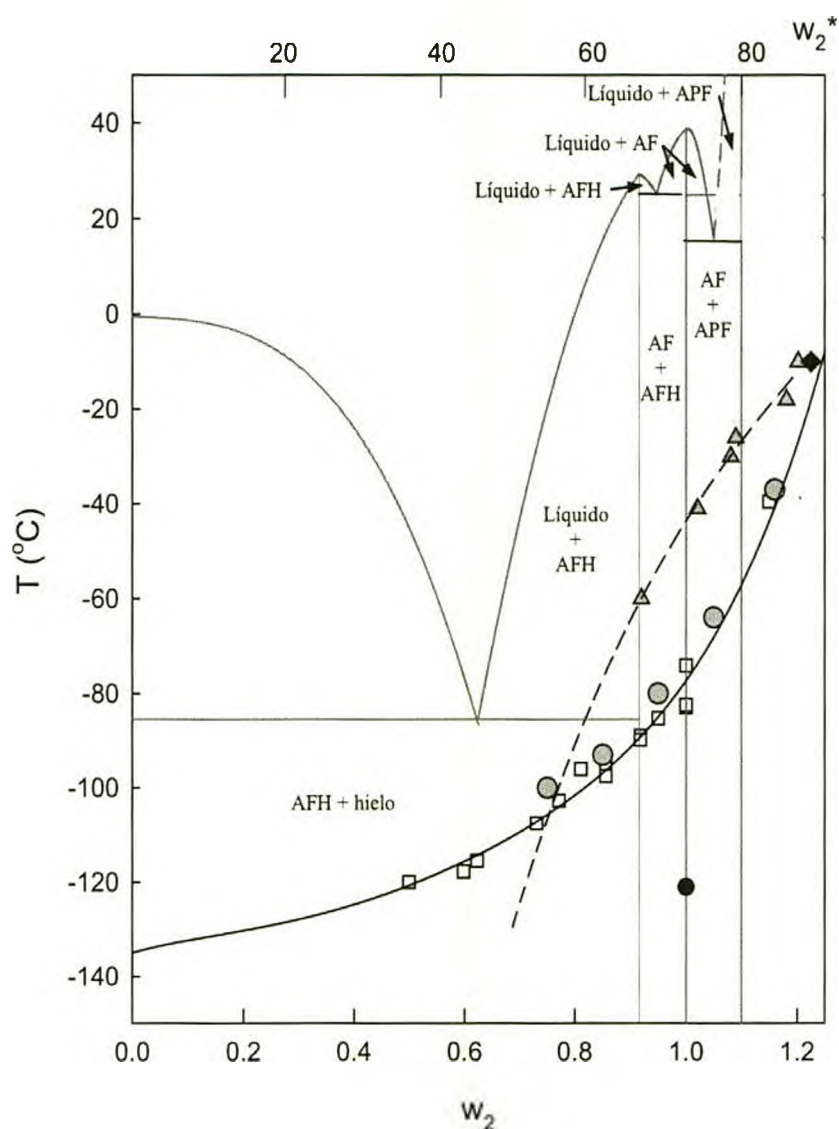


Figura 4. 12. Diagrama de fases suplementado del sistema ácido fosfórico-agua, adaptado a partir de un diagrama de fases conocido [218], donde se muestra la coexistencia de las fases líquido-sólido y sólido-sólido (AF: ácido ortofosfórico (H_3PO_4); AFH: ácido ortofosfórico hemi-hidratado ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); APF: ácido pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), y la temperatura de transición vítrea de: ($\square$) este trabajo, ($\bullet$) ref. [104]; ($\blacktriangle$) ref. [100]; ($\blacklozenge$) ref. [101]; ($\bullet$) ref. [99]. La línea llena es el mejor ajuste de nuestros datos extendido hasta la transición vítrea del agua pura (-137°C); la línea de puntos representa el ajuste de los datos de Ahiara y colaboradores [115]; la línea de trazos es la extrapolación de los datos de Ellis [112].

No se observaron discontinuidades cuando la composición de las mezclas atravesó diferentes regiones del diagrama de fases, indicando que, a pesar de la complejidad del diagrama, la transición vítrea puede tratarse como un sistema binario continuo de $P_2O_5-H_2O$. En la Tabla 4. 5 se detallan los valores de T_g obtenidos para este sistema, expresados como *onset* y *midpoint*, mientras que la concentración se expresa en términos de w_1 , w_2^* y R, descritos en el capítulo introductorio.

4.3.1 Dependencia de la transición vítrea con la composición

Para describir la dependencia con la composición de la temperatura de transición vítrea en el rango de concentraciones de 75 a 116% p/p H_3PO_4 , Ahiara y colaboradores propusieron la siguiente expresión empírica:

$$T_g = T_g^0 + \alpha \exp(\beta c) \quad (4. 1)$$

donde $\alpha = (0.76 \pm 0.07)$ K, $\beta = 0.040 \pm 0.001$, y c es la concentración (en % p/p). De acuerdo a Ahiara y colaboradores, $T_g^0 = (159,7 \pm 0.7)$ K, obtenida por regresión lineal, es la transición vítrea de agua pura, pero es obvio que para $c = 0$, $T_g = T_g^0 + \alpha$, aunque las diferencias caen dentro del error experimental.

La ecuación 4. 1 posee dos parámetros empíricos sin ningún significado físico, mientras que un tercer parámetro es la temperatura de transición vítrea del agua pura, considerada también como un parámetro variable. El propósito de nuestro trabajo es tratar de ajustar la dependencia con la concentración del sistema binario $P_2O_5-H_2O$ recurriendo a modelos teóricos.

El primero, basado en la teoría de volumen libre de líquidos [219], es el modelo de Gordon y Taylor (MGT), que fue originalmente desarrollado para predecir la temperatura de transición vítrea de mezclas de polímeros [220] y permite calcular la T_g de la mezcla a partir de valores de T_g de los componentes puros:

$$T_g = \frac{w_2 T_{g2} + w_1 k_{GT} T_{g1}}{w_2 + w_1 k_{GT}} \quad (4. 2)$$

donde w_1 y T_{g1} son la fracción en peso y la temperatura de transición vítrea del agua, respectivamente, w_2 (w_2^*) y T_{g2} son por su parte la fracción en peso y la transición vítrea de PO_4H_3 (P_2O_5), respectivamente. El coeficiente k_{GT} puede calcularse a partir de las densidades de los componentes en T_g :

$$k_{GT} = \frac{\rho_2 T_{g2}}{\rho_1 T_{g1}} \quad (4.3)$$

El segundo modelo, propuesto por Couchman y Karasz (MCK) [221,222], considera a la transición vítrea como una transición de segundo orden de Ehrenfest, en la cual la entalpía, entropía y volumen de mezcla son continuos en T_g . La expresión del modelo MCK para la T_g de la mezcla en función de la composición se da en términos de las temperaturas de transiciones vítreas de las soluciones de los componentes puros y sus correspondientes cambios de capacidad calorífica en la transición vítrea, $\Delta C_{pi} = C_{pi}(\text{liq}) - C_{pi}(\text{vidrio})$, asumidos aquí como independientes de la temperatura.

Una modificación al modelo, propuesto por ten Brinke y colaboradores [223], asume que los cambios en la capacidad calorífica son proporcionales a la temperatura, llevando a la siguiente expresión de T_g :

$$T_g = \frac{w_2 T_{g2} + w_1 k_{CK} T_{g1}}{w_2 + w_1 k_{CK}} \quad (4.4)$$

donde:

$$k_{CK} = \frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}} \quad (4.5)$$

Las ecuaciones 4.2 y 4.4 son equivalentes cuando los coeficientes k_{GT} o k_{CK} son considerados parámetros ajustables, en vez de ser calculados a partir de las propiedades volumétricas y térmicas de los componentes puros, respectivamente. Ambas ecuaciones pueden linealizarse de la siguiente forma:

$$\frac{T_g - T_{g2}}{T_g - T_{g1}} = k \left(1 - \frac{1}{w_2} \right) \quad (4.6)$$

lo cual es más apropiado para hacer una regresión lineal. Se adoptó la temperatura de transición vítrea del agua pura informada para agua sólida amorfa [224,225] y para agua amorfa obtenida por *hyperquenching* [224,226]: $T_{g1} = (136 \pm 1) \text{ K}$.

Para P_2O_5 los valores de temperatura de transición vítrea exhiben una gran dispersión, como se mencionó anteriormente. En particular, nosotros preferimos aquellos valores que provienen de mediciones directas de CDB en lugar de valores extrapolados, por lo que utilizamos en los ajustes el valor informado por Martin y Angell [107], $T_{g2} = 590 \text{ K}$, y el medido por Hudgens y Martin [108], $T_{g2} = 653 \text{ K}$.

Primero utilizamos las fracciones en peso respecto de P_2O_5 , es decir w_2^* , para ser consistentes con la elección de T_{g2} . Los parámetros k que mejor ajustaron fueron 14,7 y 16,8, para T_{g2} igual a 590 K y 653 K, respectivamente.

La Figura 4. 13 (detalle) muestra que ambos valores de k reproducen esencialmente el mismo ajuste en el rango de composiciones estudiado en este trabajo. Mientras que la Figura 4. 13 propiamente dicha, da una visión más detallada de la región del ácido fosfórico diluido, donde se incluyen mediciones previas de Ellis [112] y Ahiara y colaboradores [115]. Se observó que los datos obtenidos por CDB concuerdan razonablemente bien con los medidos en este trabajo, pero la T_g de las mezclas acuosas medidas por RMN muestran una desviación sistemática a fracciones de peso de P_2O_5 : $w_2^* < 0,85$.

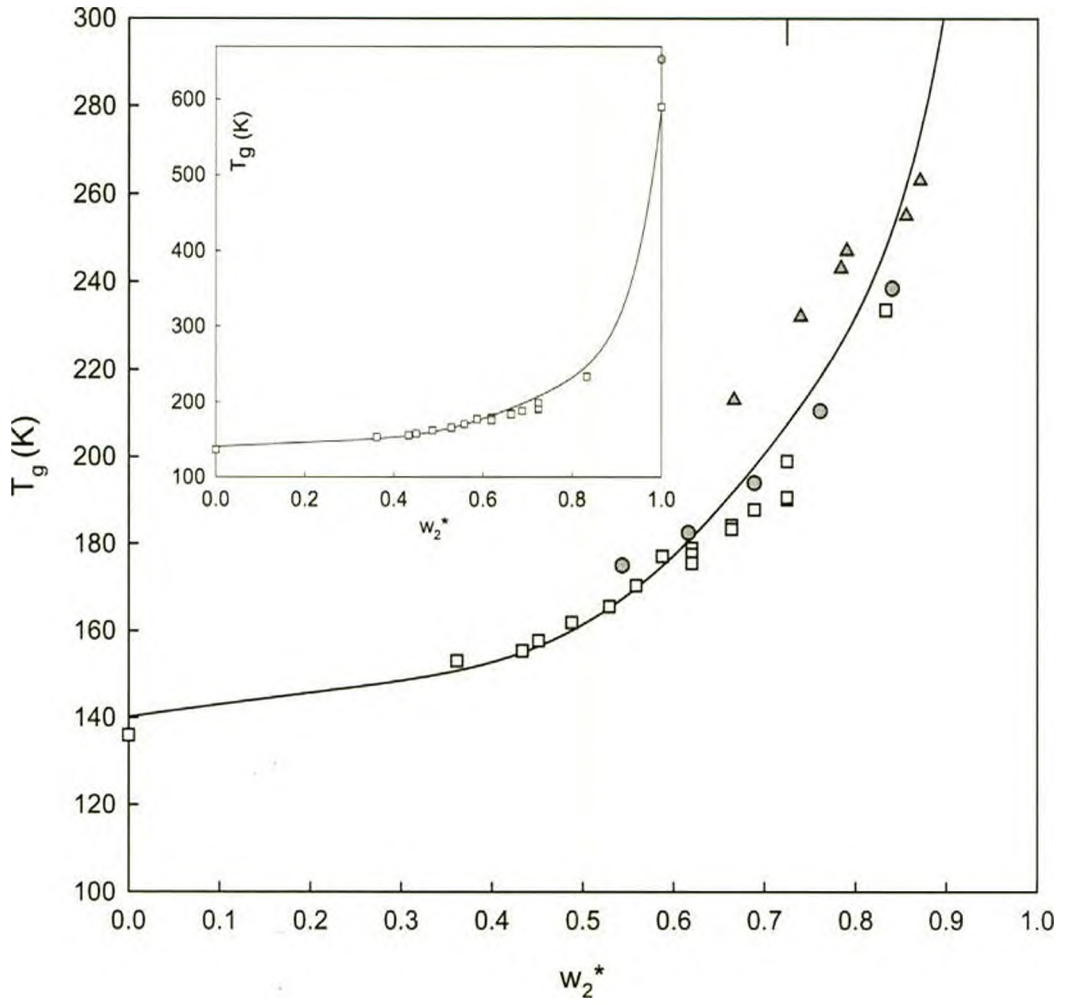


Figura 4. 13. Temperaturas de transición vítreas de las mezclas P_2O_5 - H_2O en función de la fracción en peso de P_2O_5 , en la región $R > 1$ (los símbolos son como en la Figura 4. 12). La línea de trazos representa la composición correspondiente a H_3PO_4 . Detalle: gráfico que cubre todo el rango de composiciones incluyendo los datos de transición vítrea obtenidos por CDB [107,108] para P_2O_5 puro.

4.3.2 La transición vítrea del ácido fosfórico

La Figura 4. 14 muestra los resultados en el rango de concentración hasta H_3PO_4 puro y también el mejor ajuste con la ecuación 4. 6 usando $T_{g2} = 193,3 \text{ K}$, el valor medio determinado en este trabajo. Para este caso, $k = 2,57$, indicando que el efecto plastificante del agua sobre H_3PO_4 es mucho menor que en P_2O_5 . En la Tabla 4. 6 se detallan los parámetros utilizados en los ajustes y su rango de validez.

Es interesante comparar el parámetro de ajuste k obtenido, con las estimaciones del modelo MCK, ecuación 4. 5, utilizando la información disponible sobre el cambio de capacidad calorífica de los componentes puros a la T_g correspondiente.

Martin y Angell [107] midieron el cambio en la capacidad calorífica de P_2O_5 puro en la región de la transición vítrea, $\Delta C_{p2} = 2,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que ΔC_{p1} para el agua pura fue medido por varios autores obteniendo resultados diferentes. De esta forma, Sugisaki y colaboradores [225] reportaron $\Delta C_{p1} = 35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para agua amorfa depositada a partir de vapor, pero Hallbrucker y colaboradores [227] demostraron que este valor tan elevado se reduce a $\Delta C_{p1} = 1,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando el agua amorfa es recocida (*annealed*) y $\Delta C_{p1} = 1,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para agua vítrea hipertemplada (*hyperquenched*). El resultado más reciente [228] del cambio en la capacidad calorífica durante la transición vítrea del agua pura es $\Delta C_{p1} = 0,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este cambio tan pequeño en la capacidad calorífica fue atribuido por Yue y Angell [229], a una posible transición líquida de frágil a fuerte (*fragile-to-strong liquid transition*).

Es sabido [230] que los cambios en la capacidad calorífica durante la vitrificación del agua pura y de las soluciones acuosas, son muy diferentes. Para soluciones acuosas de H_2O_2 y N_2H_4 (fracción molar de agua $\approx 0,63$) se encontraron valores como $\Delta C_{p1} = 35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por esta razón, si se adopta este valor de ΔC_{p1} , se encuentra que $k_{CK} = 16,7$, lo cual concuerda muy bien con los valores obtenidos en ambos ajustes, en particular cuando se utiliza $T_{g2} = 653 \text{ K}$ para P_2O_5 [108].

Aunque este acuerdo puede ser fortuito, no deja de ser evidente que el comportamiento de la transición vítrea del sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ no puede ser descrito con un cambio tan pequeño en la capacidad calorífica como lo es el del agua pura amorfa o hipertemplada.

Es también tema de discusión el valor de $T_{gl} = (136 \pm 1) \text{ K}$, adoptado para el agua pura. Ahiara y colaboradores [115] usan la ecuación 3. 4 para describir sus datos experimentales de la temperatura de transición vítrea y encontraron un valor de $T_{gl} \approx 160 \text{ K}$, el cual es más cercano al sugerido por Angell y colaboradores [231] como el verdadero valor de la temperatura de transición vítrea del agua: $T_{gl} = (165 \pm 5) \text{ K}$. Sin embargo, la concentración del agua en las muestras medidas por Ahiara y colaboradores están muy lejos del agua pura, haciendo incierta la extrapolación. Por otra parte, hemos medido una $T_g < 160 \text{ K}$ para muestras de $w_2 < 0.68$, y no es esperable que la curva de T_g pase por un mínimo a mayores diluciones.

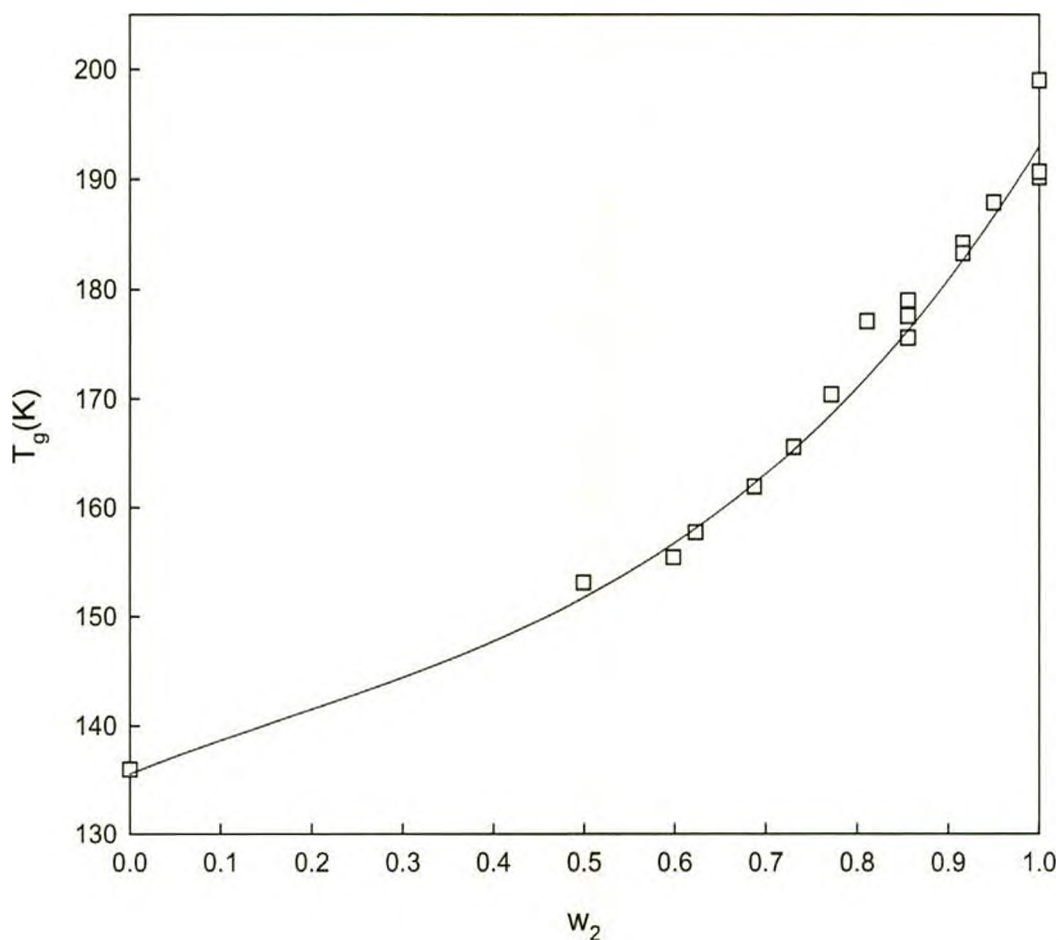


Figura 4. 14. Temperatura de transición vítrea de mezclas de $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ en función de la fracción en peso de H_3PO_4 . Los símbolos corresponden a los datos medidos en este trabajo, la línea llena corresponde al mejor ajuste utilizando la ecuación 4. 6 y los parámetros descritos en el texto.

Tabla 4. 6. Parámetros de la ecuación 4. 6 para los sistemas $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Sistema	T_{g1} (K)	T_{g2} (K)	k	Rango
$\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$	136	590	14,7	$0 < w_2^* < 1$
$\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$	136	653	16,8	$0 < w_2^* < 1$
$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	136	193,3	2,57	$0 < w_2^* < 0,724$

4.4 Efecto del método de preparación sobre el tamaño de partícula de Pt

4.4.1 Resultado del análisis MET y DRX

La Figura 4. 15 muestra los patrones de difracción de rayos X en polvo, de los catalizadores preparados. En todos los casos los picos observados indican la presencia de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) típica de, platino metálico, representado por los planos (111), (200), (220), and (311). Para el caso de VC y VM, sus picos de difracción más anchos son un indicativo de tamaño medio de partícula pequeño, tal como lo predice la ecuación de Scherer 3. 8. El ensanchamiento en los picos suele ser también un indicio de un bajo grado de cristalinidad, típico de partículas pequeñas que tienen una alta tensión superficial [205], aunque en nuestros catalizadores esta contribución al ensanchamiento es menor. Los valores medios de tamaño de partícula calculados siguen la secuencia $Pt/VI > Pt/VF > Pt/VM > Pt/VC$, como se detalla en la Tabla 4. 7.

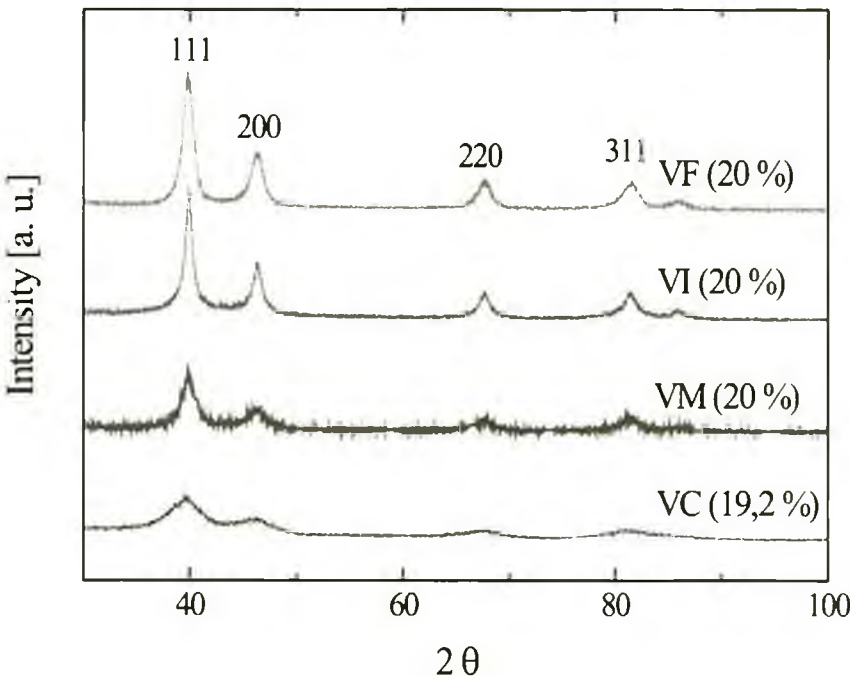


Figura 4. 15. Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados por medio de diferentes métodos.

Las micrografías MET muestran el tamaño y distribución de las nanopartículas de Pt en el catalizador comercial (Figura 4. 16) y en aquellos preparados por los tres métodos (Figura 4. 17 y Figura 4. 18). Las nanopartículas metálicas están homogéneamente distribuidas sobre el soporte de carbono en todas las micrografías analizadas, excepto para la muestra de Pt/VI (Figura 4. 18a). Este catalizador de Pt/VI, además de partículas pequeñas típicas como las que se observan en el catalizador comercial, exhibe también partículas más grandes de alrededor de 15 nm de tamaño (ver Figura 4. 18a).

Este comportamiento se ve reflejado en los histogramas de distribución de tamaño de partícula mostrados en las Figura 4. 19 y Figura 4. 20, obtenidos cada uno por medición directa sobre la imagen MET ampliada, de 100 partículas tomadas al azar.

El histograma de distribución de tamaño de partícula del catalizador comercial, mostrado en la Figura 4. 20b, posee la forma típica informada previamente [23,232], aunque con una distribución de tamaño más angosta (no se encontraron partículas mayores a 5 nm). El histograma del catalizador Pt/VF, Figura 4. 19a, muestra una distribución bimodal con tamaños de partículas en el rango de 4 a 12 nm, con una cierta contribución de las partículas más grandes al área expuesta de Pt.

Los histogramas de los catalizadores Pt/VI y Pt/VM tienen un perfil diferente al observado para Pt/VF. El catalizador de Pt/VI (Figura 4. 19b) parece exhibir una contribución bimodal con tamaños pequeños (*ca.* 1,5 y 6 nm), similar al patrón observado por Maillard y colaboradores [205] para Pt 5% p/p preparado por el método de intercambio de iones sobre negro de carbono [233]. Sin embargo, la principal característica de este catalizador, como se mencionó más arriba, es la presencia de partículas grandes con tamaños de aproximadamente 15 nm, que hacen una importante contribución (*ca.* 25%) al área total de Pt.

Finalmente, el catalizador de Pt/VM (Figura 4. 20a) muestra una distribución más ancha, con partículas entre 2 y 14 nm, siendo las partículas mayores a 9 nm las que realizan una contribución importante al área expuesta de Pt. Este histograma difiere del informado previamente por Liu y colaboradores [192], que encuentran una distribución de tamaño relativamente angosta entre 2 y 6 nm, para catalizadores preparados por el

método en etilenglicol asistido por microondas sobre Vulcan y nanotubos de carbono, con cargas de Pt cercanas al 20% p/p.

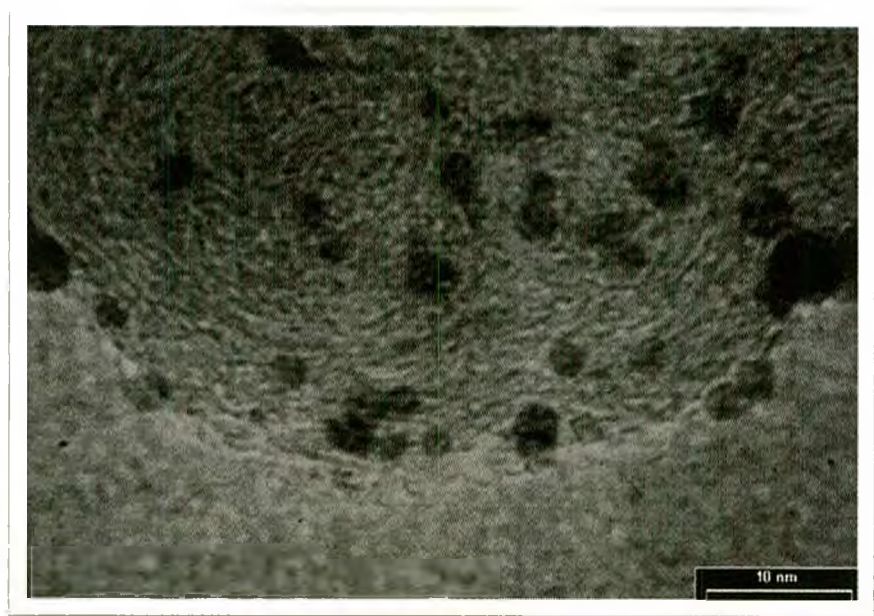
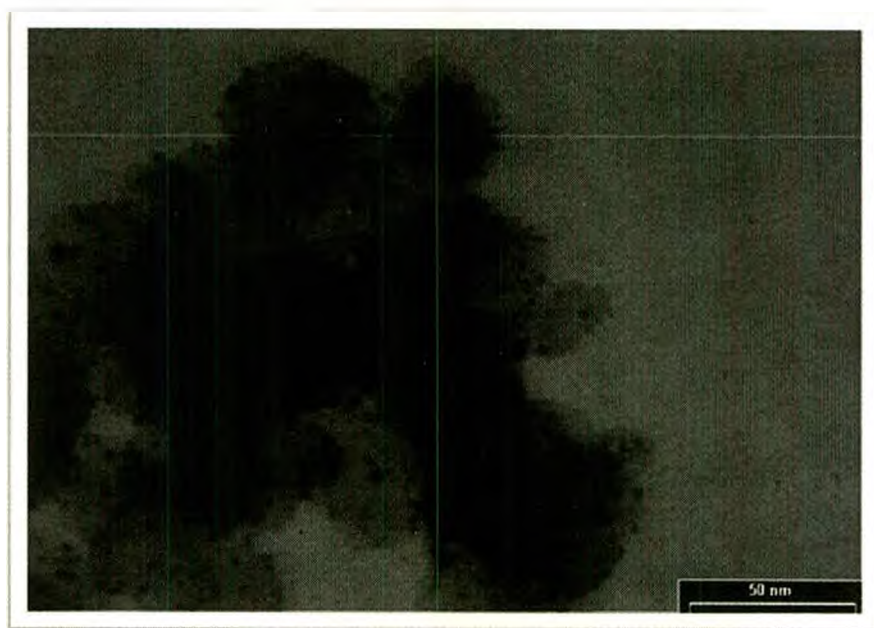


Figura 4. 16. Micrografías MET (a diferentes magnificaciones) del catalizador comercial de 19.2% Pt sobre Vulcan (E-TEK).

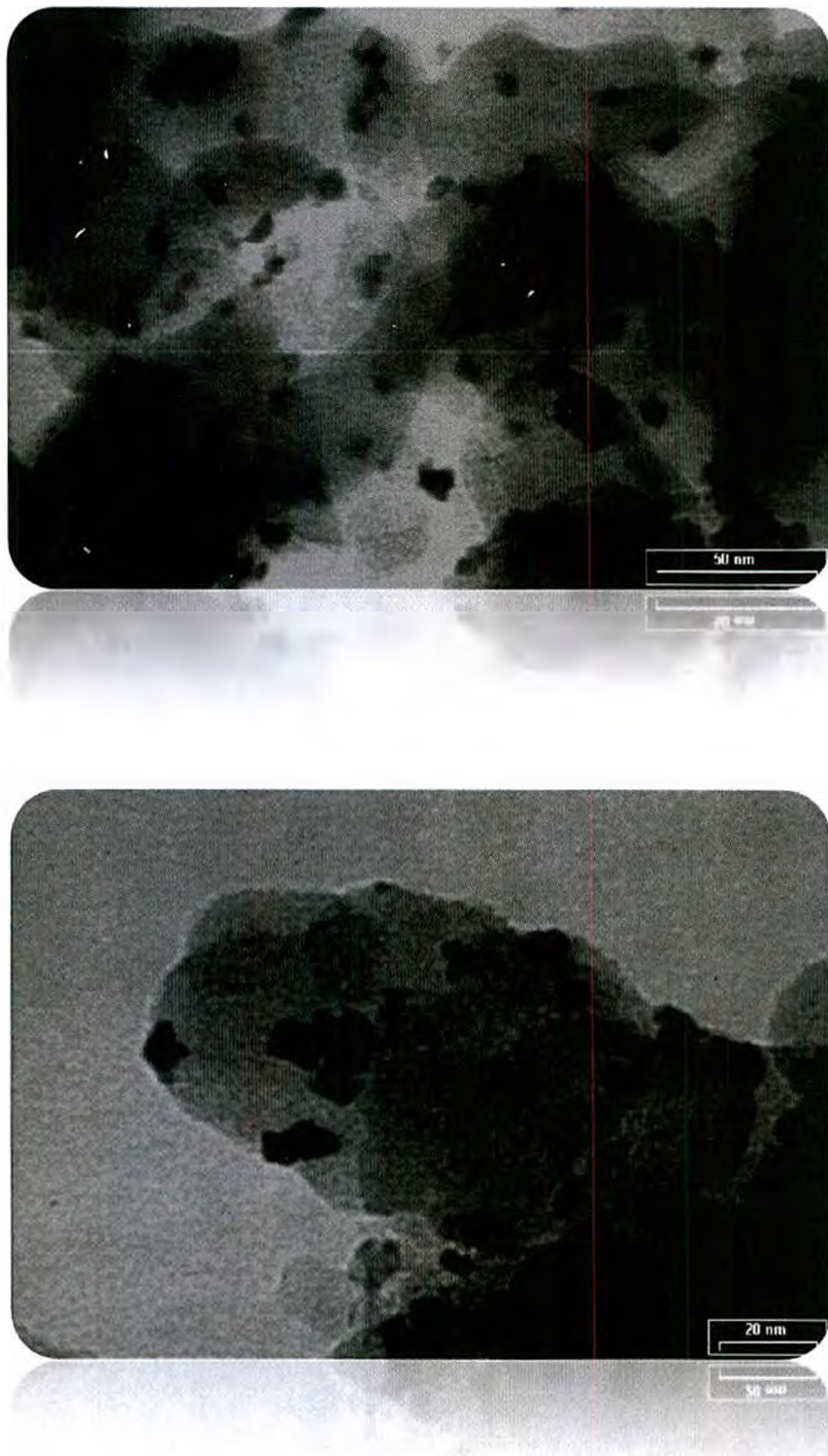
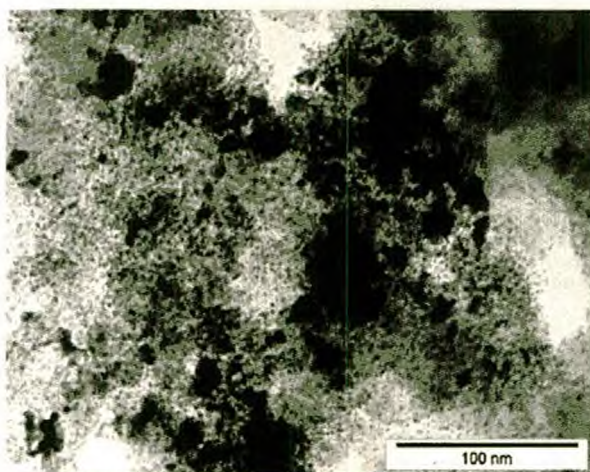


Figura 4. 17. Micrografías MET (a diferentes magnificaciones) del catalizador de Pt en Vulcan preparado por el método de ácido fórmico (Pt/VF).

a)



b)

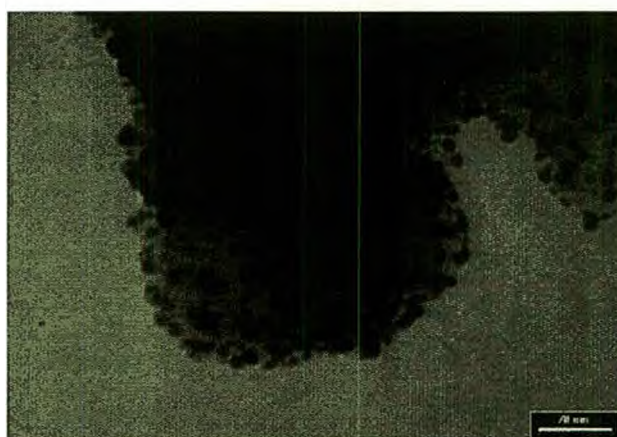
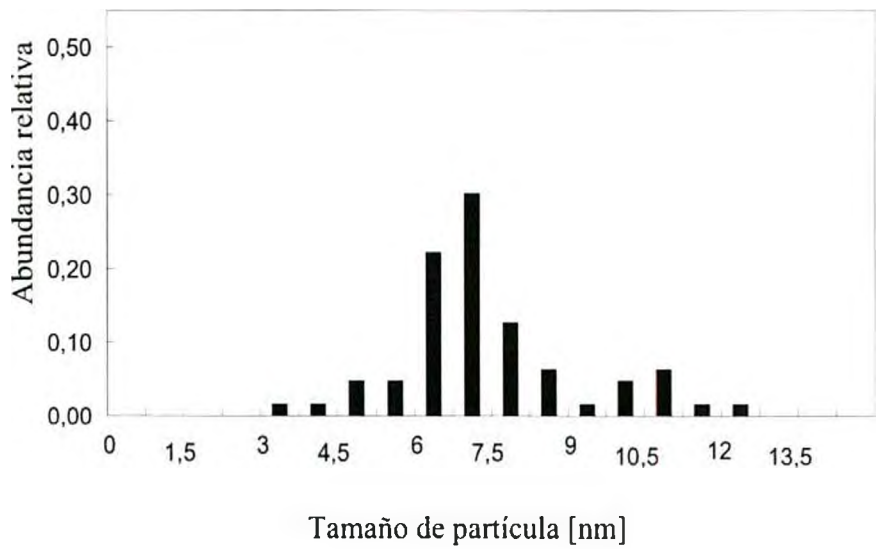


Figura 4. 18. Micrografías MET (a diferentes magnificaciones) del catalizador de Pt en Vulcan preparado por: a) el método de impregnación (Pt/VI) y b) el método asistido por microondas (Pt/VM).

a)



b)

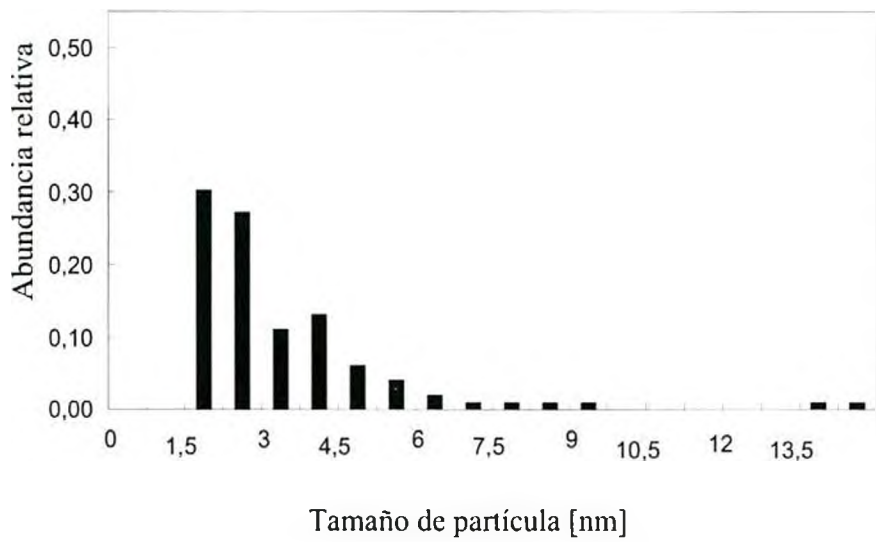
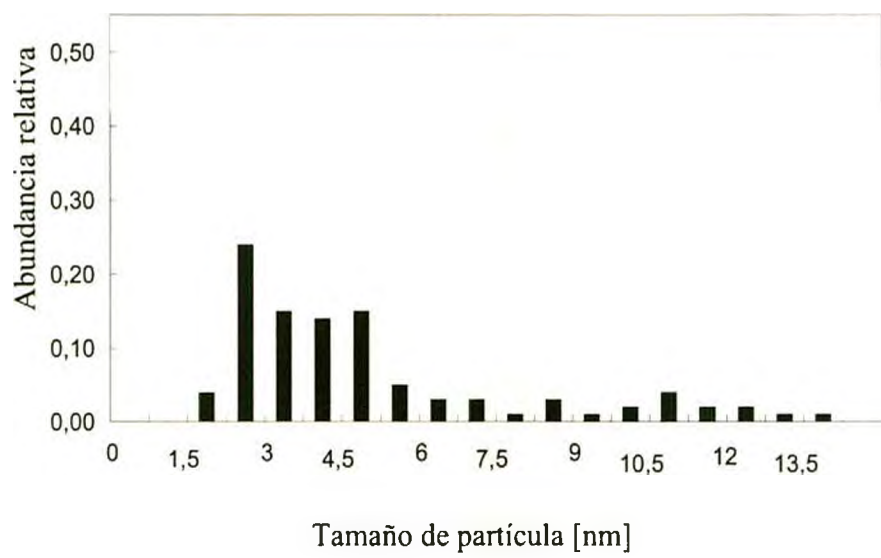


Figura 4. 19. Histogramas de distribución de tamaño de partícula de los catalizadores de Pt soportados en Vulcan XC-72: a) Pt/VF; b) Pt/VI.

a)



b)

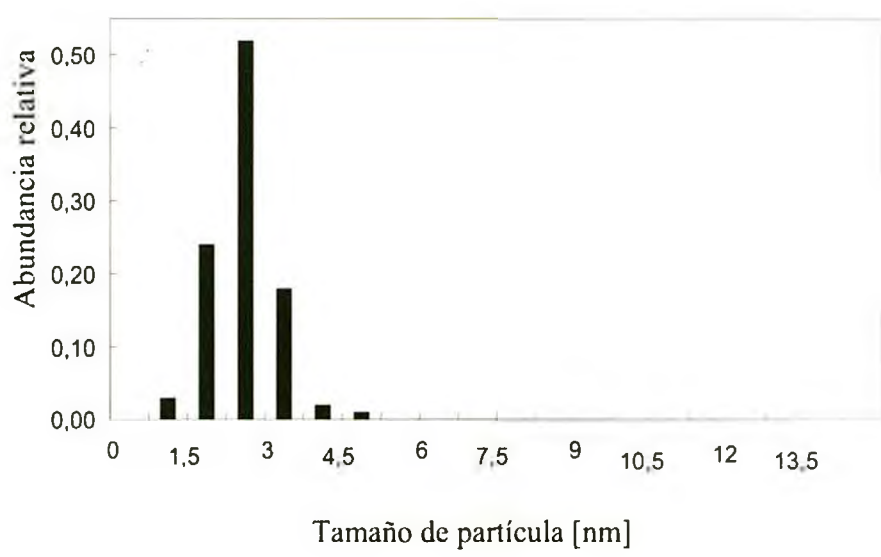


Figura 4. 20. Histogramas de distribución de tamaño de partícula de los catalizadores de Pt soportados en Vulcan XC-72: a) Pt/VM, y b) Pt/VC.

A partir de los histogramas se calculó el tamaño medio de partícula según la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\sum_i f_i d_i}{\sum_i f_i} \quad (4.7)$$

donde d es el tamaño medio de partícula de Pt, d_i es el diámetro medio de las partículas con diámetro entre $d_i - \Delta d \leq d_i \leq d_i + \Delta d$, y f_i es su frecuencia de aparición correspondiente. La suma se extiende sobre todas las partículas con $f_i \neq 0$ y $\Delta d = 0,75$ nm.

4.4.2 Comparación con resultados de literatura

En la Tabla 4. 7 se indican los tamaños promedio de las nanopartículas de Pt obtenidos por MET, de los catalizadores preparados por los diferentes métodos, junto con valores informados por otros autores. Debe enfatizarse que, debido a la heterogeneidad de la muestra, este tamaño medio no es siempre representativo del tamaño medio macroscópico, como el que se obtiene por la técnica de DRX, la cual escanea toda la muestra. En efecto, no puede obtenerse una estadística aceptable basada en toda el área de la grilla del portamuestras del MET, en cambio en la técnica de DRX se escanea y realiza un promedio de toda la muestra, lo que incluye también cualquier subproducto no volátil.

Algunos autores determinaron el tamaño medio de partículas de Pt utilizando DRX y encontraron valores entre 2,8 y 4 nm [162,232,234] para el catalizador E-TEK con 20% de Pt (Tabla 4. 7). El tamaño medio del mismo catalizador determinado por MET se encontró entre 2,5 y 3,4 nm [23,133,235,236]. Los valores promedio de tamaño de partícula de Pt obtenidos por MET y DRX en este trabajo, mostrados en la Tabla 4. 7, son autoconsistentes y cercanos al valor aproximado informado por fabricante el (2,2 nm) [237] para esta carga de Pt.

Tabla 4. 7. Tamaños promedio de partícula (d) de los catalizadores de Pt determinados por MET y DRX, y su comparación con valores de la literatura.

Catalizador	Soporte	Método	Carga de Pt (% p/p)	d (MET) (nm)	d (DRX) (nm)	Referencia
Pt/VC	V	E-TEK	19,2	2,2	2,7	este trabajo
			20	2,8	2,8	[162]
			20	---	3,7	[232]
			20	---	4,0	[234]
			20	2,8	---	[133]
			20	2,9	---	[23]
			20	2,5	---	[235]
			20	3,4	---	[236]
	NC		20	1,2	---	[133]
Pt/VM	V	MPAM	20	5,3	5,4	este trabajo
	V		18,9	$3,8 \pm 0,3$	---	[192]
	NTC		19,4	$3,6 \pm 0,3$	---	[192]
Pt/VF	V	MAF	20	7,3	6,5	este trabajo
	V		17-20	---	2,5-4,4	[189]
	V		23-28	---	3,7-5,0	[189]
	NC		10		8,4	[238]
Pt/VI	V	MI	20	3,2	7,5	este trabajo
	V		10	2,0	---	[239]
	NFC		3,4	1,4-1,5	---	[239]
	V		5,0	1,75	---	[194]
	V		8,1	2	---	[194]
	ECD	MI sin H ₂	9,3	---	5,3	[232]
	V	F	25	---	10,2	[240]
	V ^a		25	---	4,8	[240]
	V ^b		25	---	9,4	[240]
	NTC	EG	10	2,6	---	[198]
	ECD		9,6	---	4,7	[232]
	MLMC		6,5	---	4,6	[232]
	CC	EGF	20	2,7	---	[241]
	V		40	7,1	---	[242]
	AC	DSC	20-37	2	---	[243]
	NC	R	15	1,5	---	[244]
	PG	II	6,2	1,2	---	[233]
	NC	C	10	---	6,3-8,4	[238]
	NC	C ^c	10		4,2-5,3	[238]

Soportes carbonosos: AC-Aerogel de carbono; CC-Criogel de carbono; ECD- Esférulas de carbono duro; MLMC-Microlechos de mesocarbono; NC-Negro de carbono; NFC-Nanofibras de carbonos; NTC- Nanotubos de carbono; PG: polvo de grafito; V-Vulcan.

Métodos: C-Coloidal; DSC-CO₂ supercrítico; EG-Etilenglicol; EGF-Etilenglicol-Formaldehido; F-Formaldhido; II-Intercambio de iones; MAF-Ácido fórmico; MI- Impregnación con H₂; MI sin H₂-Impregnación sin reducción con H₂; MPAM-Método del poliol asistido por microondas; R-Radiolítico.

^aVulcan preoxidado; ^bVulcan postoxidado; ^cReducido con NaBH₄ o formiato de sodio.

El tamaño medio de partícula de Pt determinado por DRX para nuestro catalizador (20% p/p Pt) preparado sobre Vulcan por el método asistido por microondas (Pt/VM) es similar al tamaño medio determinado por MET, aunque mayor (ver Tabla 4. 7) que el informado por Liu y colaboradores [192] usando MET. Esta diferencia se debe claramente a la contribución de las partículas mayores a 6 nm observadas en nuestro catalizador (Figura 4. 20a).

El tamaño medio de partícula de Pt en el catalizador preparado por reducción en ácido fórmico (Pt/VF) determinado por DRX es 6,5 nm, un valor consistente con el medido por MET, teniendo en cuenta la distribución bimodal discutida arriba. Este valor es menor que los informados para catalizadores preparados por el mismo método sobre negro de carbono [238], mientras que es un poco mayor que aquel preparado sobre Vulcan [189], probablemente debido a diferencias en el estado superficial de los soportes usados. Vale la pena notar que los catalizadores de Pt preparados por el método del formaldehído [240], exhiben un tamaño de partícula que, dependiendo del tratamiento del soporte, es mayor o menor que el observado en el catalizador de Pt/VF (Tabla 4. 7).

El tamaño de partícula determinado por DRX para el catalizador de Pt/VI preparado por el método impregnación (7,5 nm) es muy diferente al valor obtenido por MET (3,2 nm). El perfil inusual de la distribución de tamaño (Figura 4. 19b), ya discutido, es el responsable de esta diferencia ya que las partículas más grandes parecen dominar el promedio por DRX.

Si comparamos (ver Tabla 4. 7) el tamaño de partícula de los catalizadores con 20% p/p determinado por MET con aquellos informados por otros autores sobre Vulcan utilizando la misma técnica pero con menor carga de Pt [194,239], se observa el comportamiento esperado, es decir, el tamaño de partícula decrece con la carga de Pt. Por otra parte, el tamaño de partícula determinado por DRX para el catalizador Pt/VI es un poco más del doble del valor obtenido por MET. Curiosamente, otro estudio de DRX de un catalizador preparado por impregnación, aunque sin el uso de hidrógeno como reductor [232], lleva a un tamaño de partícula mayor que el valor determinado por MET a cargas similares de Pt, y concuerda muy bien con el medido en este trabajo, teniendo en cuenta las diferencias en cargas de Pt.

En la Tabla 4. 7 se incluyeron para comparación, otros métodos de reducción para preparar catalizadores de Pt sobre soportes carbonosos. Los métodos de etilenglicol [232] y coloidal [238] llevan a catalizadores con tamaños de partícula similares a los obtenidos en este trabajo, mientras que los métodos radiolítico [244] y de intercambio de iones [233] dan partículas muy pequeñas, aunque en todos los casos deben considerarse las diferencias en carga de Pt de los catalizadores estudiados.

En resumen, los tamaños medios de partícula de los catalizadores preparados y el comercial obtenidos por la técnica de MET concuerdan bien con aquellos obtenidos por DRX, excepto para el catalizador de Pt/VI en el cual la coexistencia de partículas grandes y pequeñas lleva a promedios distintos de DRX y MET.

4.5 Quimisorción de hidrógeno y dispersión del catalizador

En la Tabla 4. 8 se resumen los valores de dispersión obtenidos a partir de la isoterma de quimisorción de hidrógeno. Los catalizadores soportados en Vulcan preparados por reducción con ácido fórmico (Pt/VF) y por impregnación y reducción con hidrógeno (Pt/VI) exhiben una mejor dispersión que aquel preparado por el método asistido por microondas (Pt/VM), aunque todos poseen valores de dispersión más bajos que el catalizador comercial (Pt/VC).

Tabla 4. 8. Dispersión, actividad electroquímica (A_{EL}^H), tamaño medio de particular de Pt determinado a partir de la dispersión (d_D) y de la actividad electroquímica (d_{AEL}), y actividad en deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores de Pt.

Catalizador	Dispersión (%)	d_D (nm)	A_{EL}^H (m ² g ⁻¹)	d_{AEL} (nm)	DCH (mol CH / h g _{Pt})
VC (19,2%)	11,4	12	24	12	1,41
VF (20%)	8,1	16	21	13	0,91
VI (20%)	8,2	16	13	21	0,89
VM (20%)	5,6	24	20	14	0.41

El tamaño medio de las partículas de Pt, se puede obtener a partir de la dispersión (N_S/N_T) recurriendo a ecuaciones desarrolladas por van der Klink [245]:

$$N_T = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{d}{a} \right)^3 \quad (4.8)$$

$$N_T = (10/3) l^3 - 5l^2 + (11/3) l - 1 \quad (4.9)$$

$$N_S = 10 l^2 - 20 l + 12 \quad (4.10)$$

donde N_T es el número total de átomos, N_S el número de átomos superficiales, l el número de capas, y a es parámetro de red, igual a 0,3926 nm para Pt.

Puede observarse en la Tabla 4. 8 que, mientras los valores de dispersión de los catalizadores concuerdan bien con los tamaños de partícula determinados por MET y DRX (excepto para Pt/VI, como se mencionó anteriormente), los tamaños promedio obtenidos de estos valores de dispersión son significativamente mayores que los medidos por MET o DRX. El tamaño de las partículas de Pt en los catalizadores preparados son mayores que el del catalizador comercial, aunque la secuencia VM>VF≈VI>VC no es la misma que la informada en la Tabla 4. 7 para tamaños determinados por MET o DRX. La diferencia en el tamaño medio de las partículas de Pt determinado por las distintas técnicas podría deberse a una sinterización adicional de las partículas de Pt durante el pretratamiento térmico en H₂ realizado antes de las medidas de quimisorción. Este proceso, teniendo en cuenta la alta carga de Pt, tendría efectos diferentes en el tamaño de partícula final según el método de reducción utilizado en la preparación de los catalizadores.

4.6 Actividad química: la reacción de deshidrogenación de ciclohexano

En la Tabla 4. 8 se muestran también las velocidades iniciales de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (DCH). El catalizador de Pt/VC posee una mayor actividad de deshidrogenación que las de Pt/VF, Pt/VI y mucho mayor que la del catalizador Pt/VM. Tomando en cuenta que esta reacción es no demandante o insensible a la estructura [246], la actividad a la deshidrogenación debería aumentar con el área de metal expuesta, es decir, la dispersión metálica. Se observa en los resultados detallados

en la Tabla 4. 8, que se cumple la correlación esperada, con una secuencia de decrecimiento de DCH y dispersión de Pt igual a: Pt/VC > Pt/VF $\approx$ Pt/VI > Pt/VM.

4.7 Actividad electroquímica

4.7.1 Voltametría cíclica: área electroquímica

La Figura 4. 21 muestra las voltametrías cíclicas de los catalizadores de Pt/C preparados por distintos métodos, de las cuales se determinaron las áreas electroquímicamente activas (A_{EL}^H) indicadas en la Tabla 4. 8. El tamaño medio de las partículas se puede obtener de A_{EL}^H , asumiendo partículas esféricas uniformes, usando la siguiente ecuación [133]:

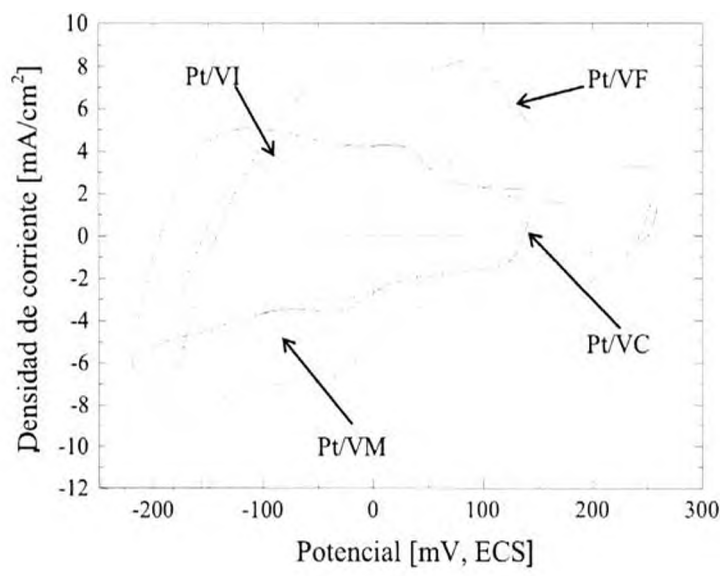
$$d = \frac{6}{\rho A_{EL}^H} \quad (4. 11)$$

donde $\rho = 21,4 \text{ g cm}^{-3}$ es la densidad del Pt.

Los resultados, detallados en la Tabla 4. 8, dan también tamaños de partículas mayores a los medidos por MET y DRX, y son comparables a los calculados por dispersión, aun cuando la secuencia VI>VM $\approx$ VF $\approx$ VC, no es la misma. Los diferentes valores promedio de partícula obtenidos a partir de A_{EL}^H , en comparación con aquellos que resultan de la dispersión para los catalizadores Pt/VF y Pt/VM sugieren que el proceso de agrandamiento que ocurre durante el ensayo de quimisorción es más importante para el catalizador Pt/VM, moderado para el Pt/VF, mientras que se encuentra ausente en el catalizador comercial.

Es interesante comparar el área electroquímica del catalizador de E-TEK con los resultados informados en la literatura [122,123,133,162,167,232,235,236,247,248] e indicados en la Figura 4. 22. Como se esperaba, la tendencia es que A_{EL}^H disminuye a medida que la carga de Pt aumenta, pero sin embargo se observa una gran dispersión de datos, particularmente a bajas cargas de Pt. Así, los datos para Pt 20% p/p van desde $28,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [247] hasta $93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [133], siendo el primero cercano al valor medido en este trabajo (ver Tabla 4. 8).

a)



b)

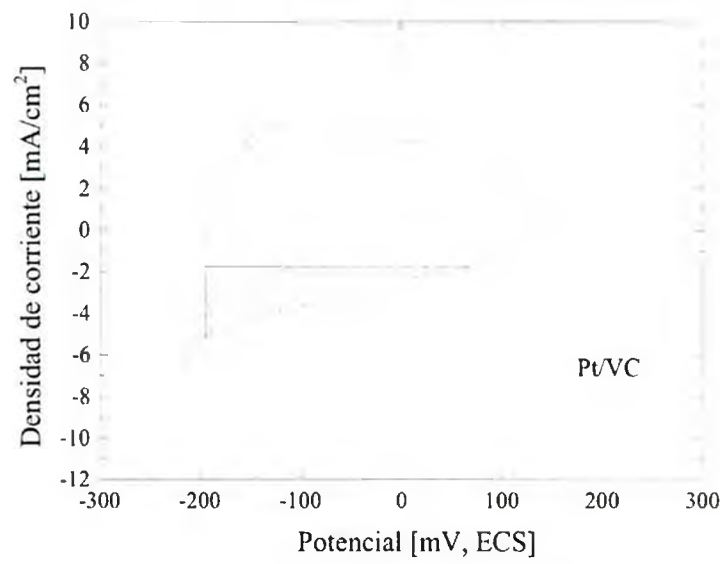


Figura 4. 21. a) Voltametría cíclica de catalizadores de Pt soportados sobre Vulcan y preparados por diferentes métodos, en H_2SO_4 1 M (velocidad de barrido 50mV/s). Se midió un catalizador comercial (Pt/VC) para comparación. b) Ejemplo de una curva de voltametría cíclica donde se muestra la región de integración (área rayada).

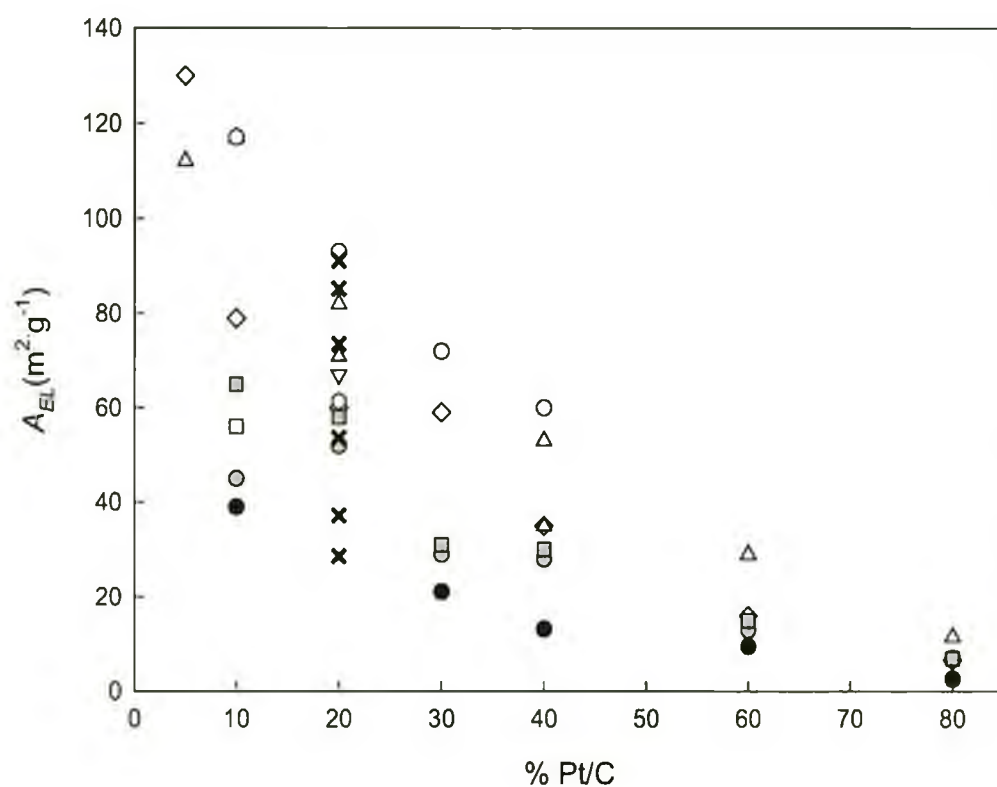


Figura 4. 22. Área electroquímicamente activa en función de la carga de Pt del catalizador. Datos: (◇) Ref. [122]; (●) Ref. [162] en NaOH; (■) Ref. [162] en H₂SO₄; (●) Ref. [123]; (△) Ref. [232]; (Δ) Ref. [235]; (○) Ref. [133]; (▽) Ref. [236]; (□) Ref. [248]; (x) Ref. [247].

La gran dispersión observada puede deberse, en parte, al área de integración elegida para calcular Q_H , pero más probablemente al efecto del espesor de la capa catalítica. Jiang y Yi [247] mostraron recientemente que el área superficial electroquímica de un catalizador de 20% p/p Pt soportado en Vulcan XC-72 aumenta para mayores espesores de capa de catalizador o, equivalentemente, para mayores carga de Pt del electrodo. La Figura 4. 23 muestra el comportamiento del área electroquímicamente activa en función de la carga de Pt usando datos informados en la literatura [247]. Se observa que el área electroquímicamente activa aumenta casi linealmente con la carga de Pt hasta un valor crítico (alrededor de $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$). Para mayores cargas de Pt, el área electroquímica parece ser insensible al espesor de la capa de catalizador sobre el electrodo. El aumento en la utilización de Pt, por un factor mayor a tres, con el aumento de espesor de la capa de catalizador, se atribuyó a la difusión superficial del hidrógeno (*spillover*).

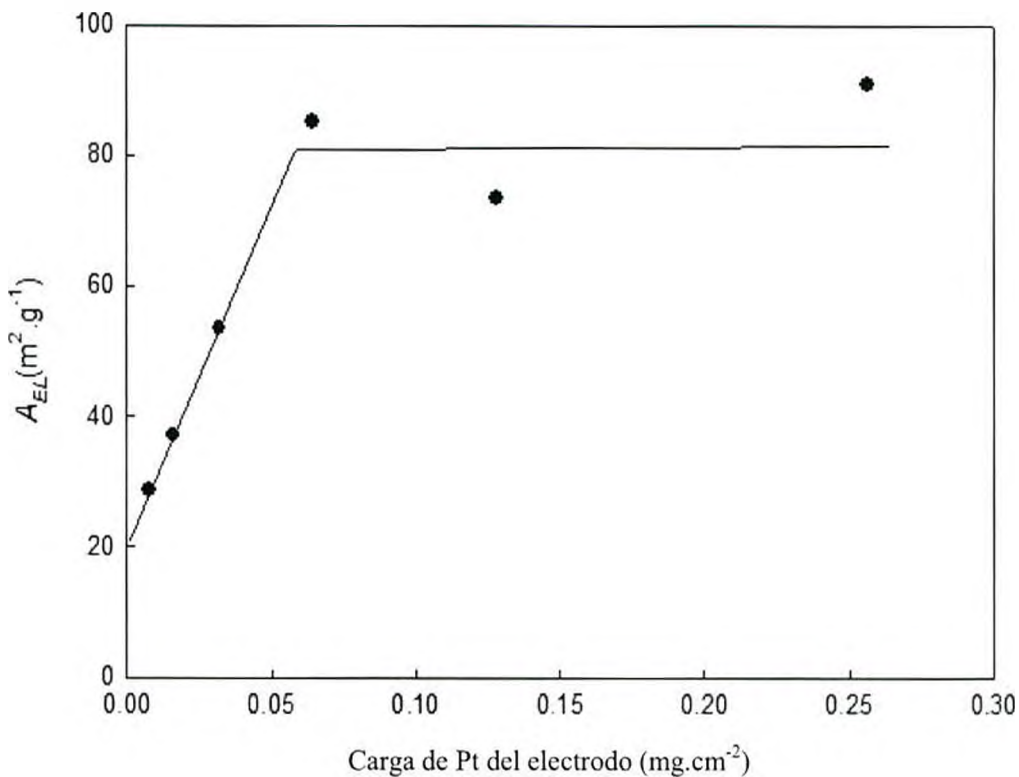


Figura 4. 23. Área electroquímicamente activa en función de la carga de catalizador en el electrodo. Datos de Ref. [247].

Las mediciones de las áreas electroquímicamente activas en nuestro estudio se realizaron con capas delgadas de catalizador y se espera que sus valores de A_{EL}^H sean más bajos que los informados en la literatura para capas de mayor espesor. A pesar del hecho de que no es posible hacer una comparación detallada a causa de que el espesor de la capa de catalizador no se encuentra informado en la mayoría de los estudios, la comparación de A_{EL}^H para nuestros electrodos tiene sentido ya que los espesores son similares.

4.7.2 Efecto del tamaño de partícula

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4. 8, los catalizadores de Pt/VF y Pt/VM muestran una alta actividad electroquímica, casi igual al catalizador comercial, mientras que el valor obtenido para el Pt/VI es más bajo. Incluso y como era de esperarse, hay una correlación entre A_{EL}^H y los valores de dispersión, con la excepción del catalizador Pt/VI, que exhibe un área electroquímica baja en relación a su dispersión o tamaño medio de partícula. Esta diferencia podría explicarse por la presencia de partículas grandes de Pt, que dan cuenta del 25% del área expuesta, teniendo en mente que la sorción electroquímica de hidrógeno puede depender de la estructura cristalina de las partículas de platino.

4.8 Catalizadores de PtCo obtenidos por el método de reducción del borohidruro de sodio.

4.8.1 Caracterización física y estructural del catalizador PtCo/VBH.

La composición del catalizador PtCo/VBH se determinó por análisis de EDX. La Figura 4. 24 muestra el típico espectro EDX de la muestra de PtCo tal como se obtiene de la preparación por el método del borohidruro. Se encontró que la composición atómica de Pt:Co por EDX en varias regiones de la muestra fue 77:23, que es un poco lejana al valor nominal utilizado en la síntesis. En efecto, como fue señalado también

por otros autores [196], es difícil obtener por métodos de baja temperatura, catalizadores bimetálicos PtCo con una composición real de Co superior a 25 % atómico.

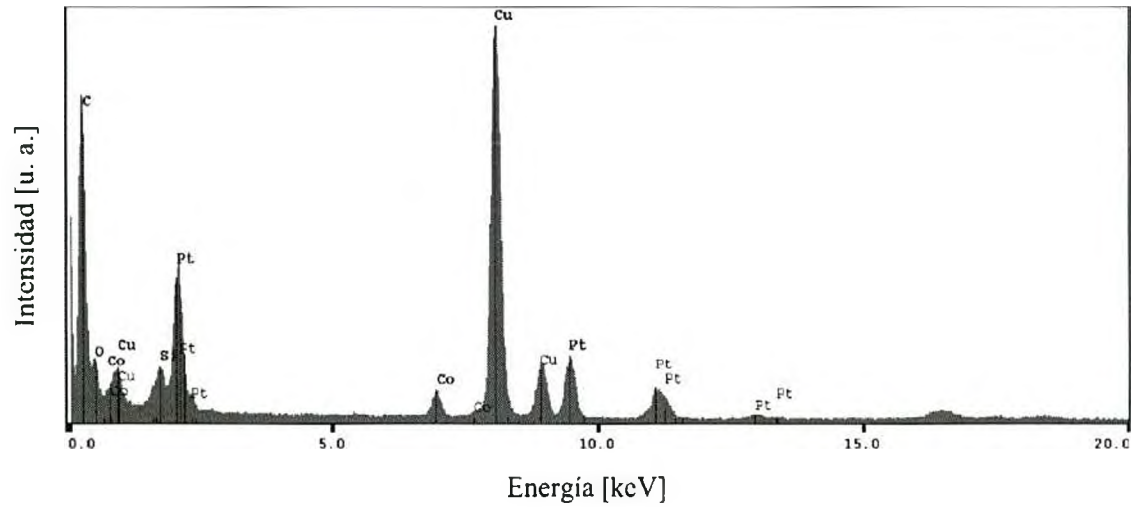


Figura 4. 24. Espectro EDX del catalizador de aleación PtCo/Vulcan, obtenido por el método del borohidruro.

El patrón de difracción del catalizador PtCo/VBH se muestra en la Figura 4. 25. Como se observa, sólo están presentes las reflexiones correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), (222), (331) y (420), característicos de la estructura fcc del Pt. Con la introducción del Co en la estructura fcc del Pt, los picos correspondientes a las reflexiones del Pt (líneas rojas en el difractograma) se corrieron hacia valores más altos de 2θ (líneas azules), lo cual es indicativo de la contracción de la red. El efecto del corrimiento se hace más notorio hacia ángulos mayores como los correspondientes a los picos (331) y (420) del difractograma. Del corrimiento en las posiciones de los picos, se puede calcular el cambio en la distancia d_{hkl} , el cual es un resultado de la variación de las constantes de red causada por la incorporación del elemento aleante, de diferente tamaño que el componente mayoritario, en la fase cristalina. No se detectaron picos característicos del Co metálico u óxidos de Co, aunque su presencia no puede ser descartada, porque pueden estar presentes en una cantidad muy pequeña o incluso en estado amorfo.

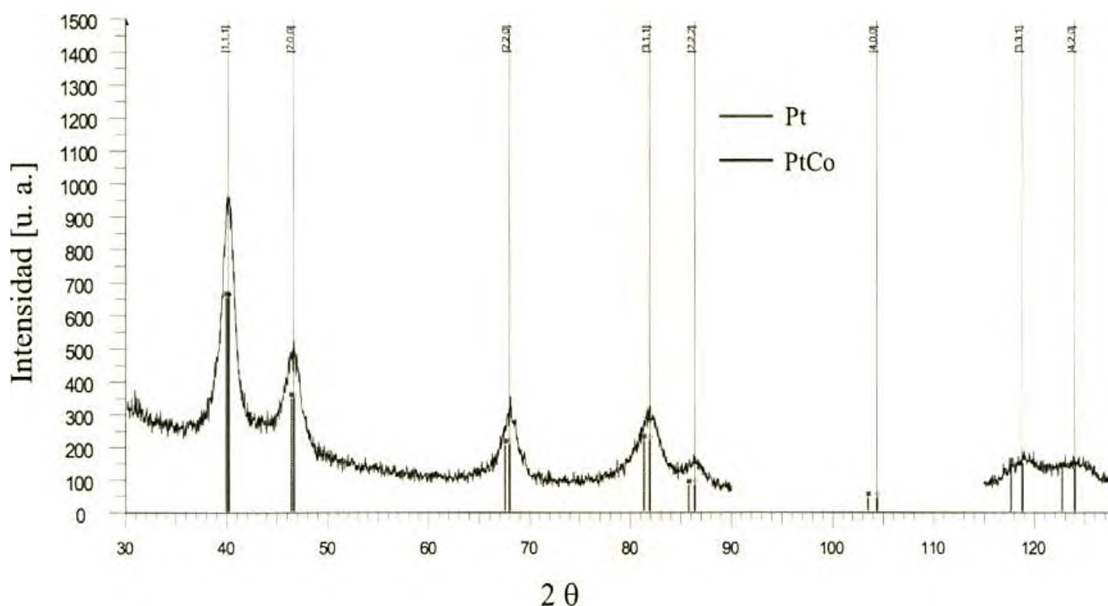


Figura 4. 25. Difractograma de DRX del catalizador bimetálico PtCo/VBH, preparado por el método del borohidruro.

El tamaño medio de partícula del catalizador bimetálico PtCo/VBH, se determinó a partir del patrón de DRX utilizando la ecuación de Scherrer 3. 8, y su parámetro de red se obtuvo mediante la ecuación 3. 13. La Tabla 4. 9 muestra los valores obtenidos para este catalizador y para los catalizadores Pt/VF y Pt/VC (BASF) incluidos como comparación.

Tabla 4. 9. Tamaño medio de partícula (*d*) y parámetro de red (*a*), obtenidos por DRX, y composición en porcentaje atómico (EDX), para los catalizadores preparados por los métodos MBH y MAF, y para un catalizador comercial.

Catalizador	Método	Carga de metal (% p/p)	<i>d</i> (DRX) (nm)	<i>a</i> (DRX) (nm)	EDX (Pt:Co)	Grado de aleación (%)
Pt/VC	BASF	20	2,2	0,3926	100	----
Pt/VF	MAF	20	6,4	0,3916	100	----
PtCo/VBH	MBH	20	4,6	0,3893	77:23	40

El valor de tamaño medio de partícula del catalizador comercial Pt/VC de la marca BASF, muestra un valor un poco menor al obtenido anteriormente, para el catalizador E-TEK, aunque se encuentra dentro de los valores informados en la literatura, como se indica en la Tabla 4. 7. Cabe mencionar que los catalizadores de la marca E-TEK pasaron actualmente a denominarse BASF, aunque deberían mantener las mismas propiedades. El valor obtenido para Pt/VF es prácticamente igual al que figura en la Tabla 4. 7, aunque corresponde a otra partida del catalizador, lo que da cuenta de la buena reproducibilidad del método. El tamaño medio de partícula obtenido para el catalizador bimetalico PtCo/VBH es menor que los del resto de catalizadores de Pt puro, preparados en este trabajo por distintos métodos, y está de acuerdo con valores informados en la literatura para catalizadores de PtCo [196,249].

El grado de aleación, es decir la cantidad de Co realmente aliado con el Pt, se calculó mediante la ley de Vegard (ecuación 3. 12), utilizando los parámetros de red de los catalizadores soportados de Pt/VC y PtCo/VBH, determinados experimentalmente, y tomando como grado de aleación de 100 % a la composición de Co obtenida por EDX. Este procedimiento dio como resultado que ≈ 40 % del total de Co está realmente aliado al Pt e incorporado a su red cristalina, lo que concuerda con datos informados en la literatura [196]. Este es un valor aproximado que surge de considerar una dependencia lineal del parámetro de red con la composición y donde puede haber un efecto de escala al adoptar para el cálculo parámetros de red de los metales en tamaño macroscópico. En efecto, resultados recientes sugieren que una partícula de Pt de 6 nm puede presentar una desviación del parámetro de red cuando se lo compara con el del Pt macroscópico [250,251], pudiendo acentuarse esta desviación para partículas aún más pequeñas. El resto de Co presente en el catalizador y que no pertenece a la aleación, debe estar formando una fase de óxido preponderantemente amorfa, no detectada en el difractograma de DRX.

La aparición de un pico de difracción simétrico con un corrimiento, ley de Vegard, hacia ángulos mayores por la incorporación del elemento aleante en la fase cristalina del Pt, no garantiza una composición uniforme de la partícula. La dispersión metálica de la aleación es igual en todo el conjunto de la partícula sólo si la composición de la superficie es igual a la composición en el seno de la misma. La

composición de la superficie puede variar significativamente de la del seno y es común que la superficie de la aleación esté enriquecida con uno de sus componentes. La fuerza impulsora para este proceso es la disminución de la energía libre total del sistema, de manera que la superficie de la aleación puede estar enriquecida con los componentes con menor energía libre superficial. Existen también otros parámetros que afectan la composición superficial, como ser la quimisorción selectiva de un gas sobre los componentes de la aleación, en donde el componente que interactúa más fuertemente con el gas ambiente enriquece la superficie; o la disolución preferencial de uno de los componentes en presencia de un medio corrosivo, enriqueciendo la superficie aquél que es menos oxidable. Es difícil realizar una predicción teórica precisa sobre la composición en la superficie y en el seno, en donde se tenga en cuenta todas las variables que intervienen en la formación de la aleación y del medio que la rodea.

En resumen, el resultado experimental puede desviarse de lo esperado, así como pueden haber diferencias entre distintos resultados experimentales entre sí, siendo la causa de estas discrepancias factores tan variados como temperatura, tamaño de partícula, método de preparación y material de soporte.

La Figura 4. 26 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) del catalizador de PtCo soportado sobre Vulcan preparado por el método del borohidruro. Se observan nanopartículas individuales y la presencia de aglomerados de partículas con tamaños de 5-10 nm en su gran mayoría, distribuidos homogéneamente sobre la superficie del soporte de carbón Vulcan. Es importante mencionar que al estar formados por partículas más pequeñas, los aglomerados mantienen una gran área específica. Una imagen más detallada, de alta resolución (METAR), de estos aglomerados y de las nanopartículas que los componen, donde se observan los planos atómicos que conforman la estructura cristalina, puede apreciarse en la Figura 4. 27. Las imágenes muestran que las nanopartículas son monocristalinas, poseen diámetros de ≈ 3 nm, presentan una estructura cúbica y los planos cristalinos presentes en las mismas son mayormente $\{111\}$ y $\{200\}$, con espaciados interplanares (d_{hkl}) entre 1,9 y 2,1 Å. Estos valores son menores a lo esperado para Pt ($d_{111} = 2,265$ Å, $d_{200} = 1,9616$ Å), Pt₃Co ($d_{111} = 2,224$ Å, $d_{200} = 1,927$ Å), CoO ($d_{111} = 2,4602$ Å, $d_{200} = 2,1307$ Å) o Co₂O₃ (hexagonal con $d_{002} = 2,87$ Å, $d_{102} = 2,33$ Å) y no concuerdan con los valores obtenidos en las mediciones de DRX. La Figura 4. 28 muestra el espectro de

EDX de una partícula de catalizador donde se observa la presencia de Pt y Co, confirmando el estudio de EDX realizado en áreas mayores y los resultados de DRX, sobre el mismo catalizador donde la formación de una aleación de PtCo se evidencia en la disminución del parámetro de red respecto del Pt puro.

Es interesante notar que las nanopartículas no se aglomeran al azar, sino que se juntan unas a otras en una forma orientada. La Figura 4. 27, muestra que las franjas de la red cristalina están casi perfectamente alineadas entre partículas adyacentes. En algunos casos se observó la presencia de defectos en las uniones, tales como dislocaciones, pero manteniendo siempre una clara orientación en estos bordes de unión. Del estudio de varias imágenes tomadas sobre la muestra, se observó que prácticamente todos los aglomerados, como los que se observa en la Figura 4. 26, presentan este alineamiento de los planos cristalinos en partículas adyacentes. La formación de nanoestructuras en solución involucra típicamente la nucleación y posterior crecimiento a través de dos mecanismos: Ostwald y agregación [252,253].

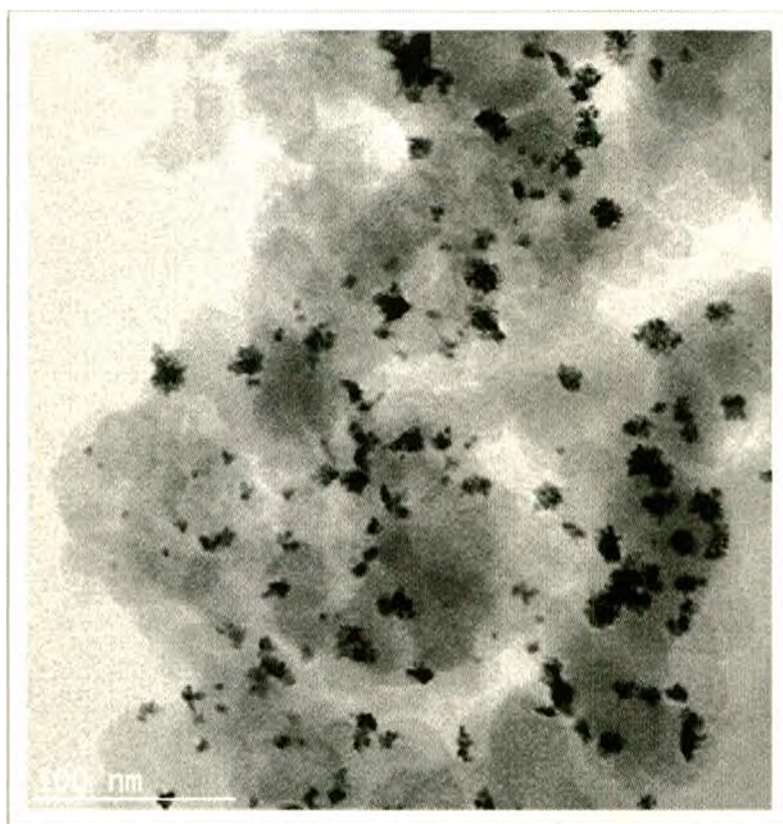
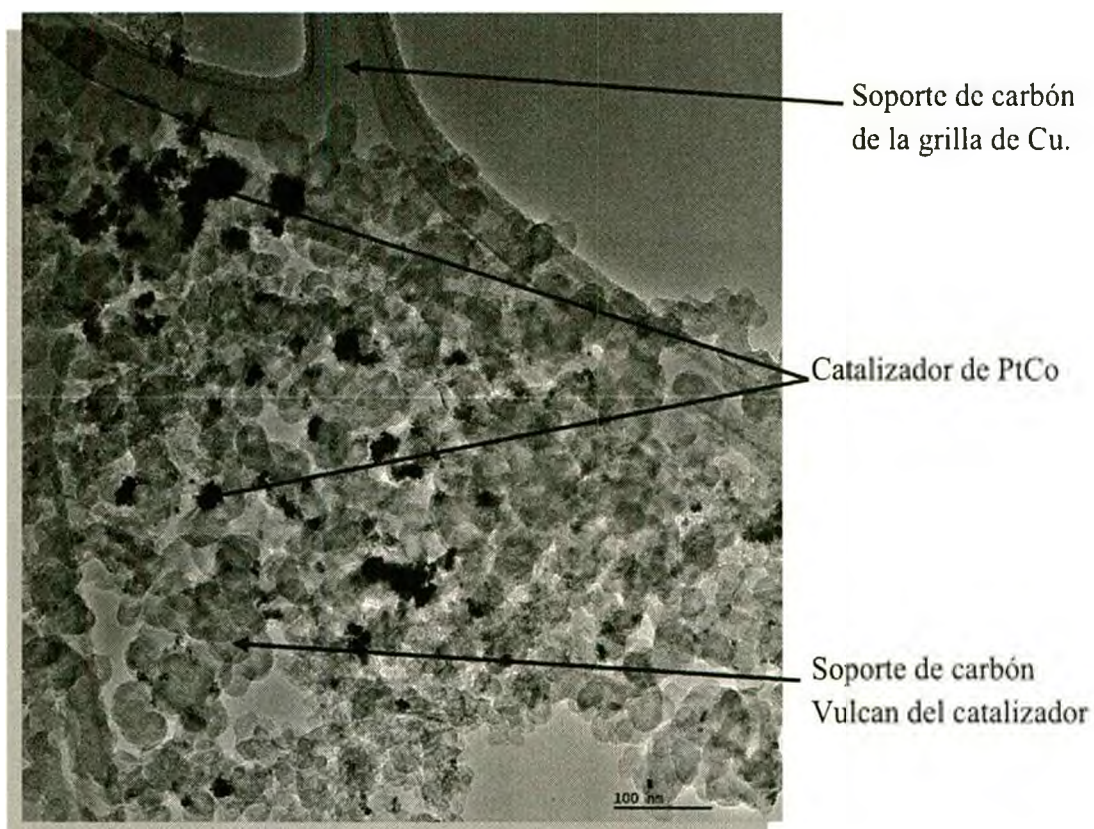


Figura 4. 26. Micrografías MET, a dos ampliificaciones diferentes, del catalizador bimetalico de PtCo sobre Vulcan preparado por el método del borohidruro.

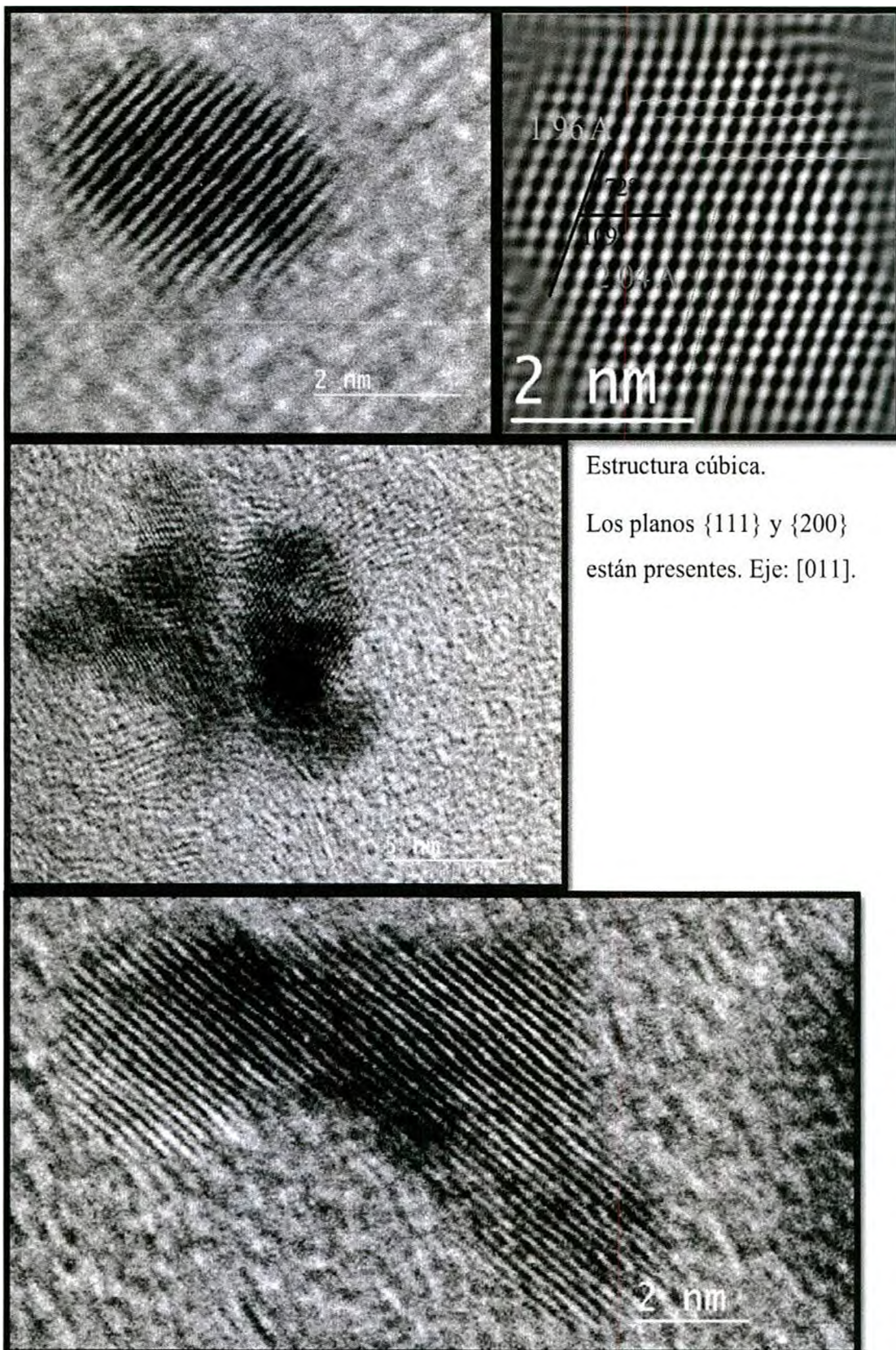


Figura 4. 27. Micrografías de alta resolución (METAR) del catalizador de PtCo sobre Vulcan preparado por el método del borohidruro, donde se observan partículas individuales de PtCo y aglomeradas formando uniones orientadas.

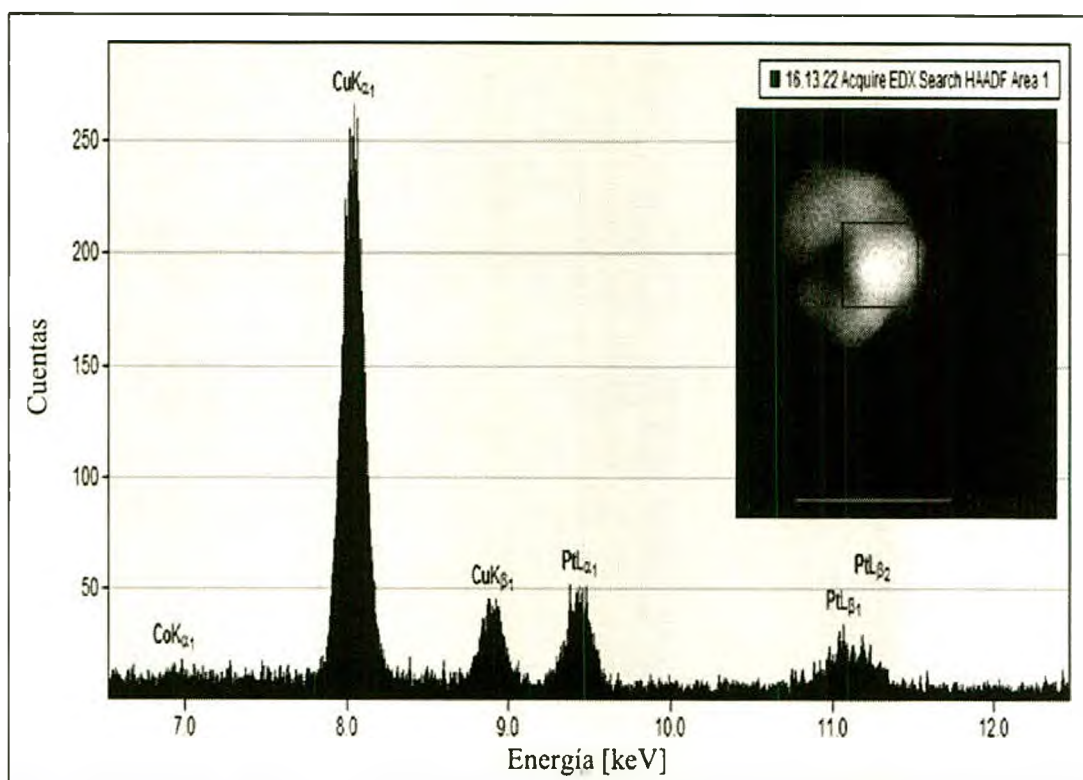


Figura 4. 28. Espectro EDX realizado en TEM de alta resolución sobre una partícula de catalizador PtCo/Vulcan, obtenido por el método del borohidruro. El *inset* muestra la micrografía de la partícula con el recuadro del área analizada.

El mecanismo de Ostwald se refiere al proceso donde las partículas más grandes crecen a expensa de las más pequeñas y se asume generalmente como el mecanismo dominante del crecimiento del cristal. Sin embargo, este modelo no es siempre suficiente para explicar el crecimiento de nanocristales. Banfield et al. propusieron un mecanismo diferente basado en la agregación para explicar algunas observaciones interesantes en minerales naturales tales como el oxihidróxido de hierro [254]. Encontraron que partículas adyacentes de 2 a 3 nm, pueden espontáneamente agregarse y luego crecer formando cristales macroscópicos, en una manera que ellos llamaron “*oriented attachment*” (unión orientada). Por otra parte, se observó que el mecanismo de unión orientada juega también un rol importante en la preparación de muchos otros nanomateriales, incluyendo TiO₂ [255], ZnO [256], SnO₂ [257], Ag [258,259], PdSe [260]. Sin embargo no hemos encontrado un antecedente de unión orientada en nanopartículas de Pt o aleaciones de Pt soportadas, preparadas a baja temperatura (40 °C). En la preparación de nanopartículas en solución sin la presencia de un soporte, las

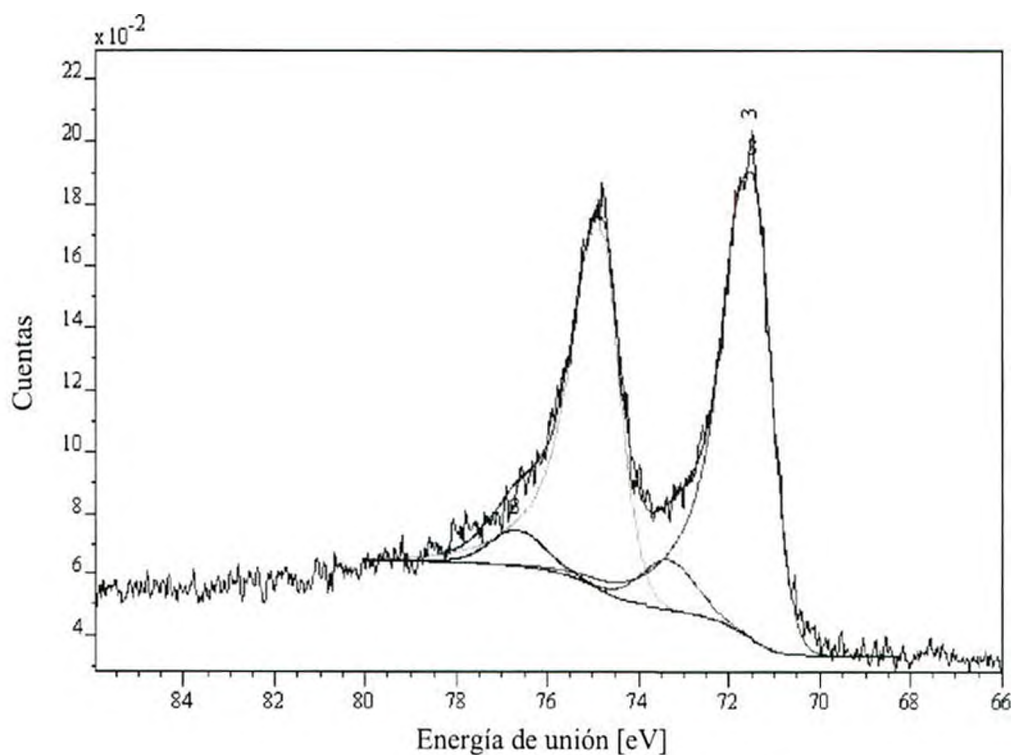
nanopartículas recién formadas pueden moverse libremente dentro de la misma en un movimiento Browniano, que lleva a una colisión entre partículas. La colisión será especialmente efectiva si las partículas hacen contacto en una orientación de red paralela, lo cual lleva a una reducción de la energía libre total como resultado de la eliminación de la interface sólido-líquido y a un aumento en la entropía. El movimiento Browniano puede permitir también la rotación de partículas adyacentes para formar una interface coherente partícula-partícula [254]. Cuando dos partículas con la misma orientación cristalina se aproximan mutuamente, habrá una fuerza impulsora para la formación de uniones químicas entre los átomos de superficies opuestas a fin de lograr una coordinación completa [254,255]. Sin embargo, estas superficies no son necesariamente planas y para formar una interface coherente, es probable que ocurran uniones orientadas imperfectas, llevando a la formación de dislocaciones entre dos partículas vecinas. En la síntesis de nanopartículas en presencia de un soporte, la nucleación de las mismas ocurre preferencialmente sobre la superficie del soporte y el movimiento Browniano no puede utilizarse directamente para explicar la formación de pequeños aglomerados de nanopartículas con una interface coherente. En efecto, es sabido que la reducción de una sal de metal con NaBH_4 , en particular H_2PtCl_6 , es un proceso extremadamente rápido, que lleva a la formación de nanopartículas monocristalinas de Pt muy pequeñas sobre la superficie del soporte de carbón Vulcan. Si además la síntesis se realiza en medio ácido ($\text{pH} = 2$), la reducción de los metales compite con la autohidrólisis del NaBH_4 (ecuación 3. 5) que es agregado en exceso, en particular después de la formación de las primeras partículas bimetalicas de PtCo donde las mismas actúan como catalizadores de la reacción de hidrólisis. Una hipótesis para la formación de la unión coherente de nanopartículas soportadas de PtCo formando pequeños aglomerados, sería que tras la nucleación de las primeras nanopartículas, algunas de ellas se desprenden del soporte por la acción física de las burbujas de hidrógeno gaseoso (H_2) que se generan con fuerza en la hidrólisis del NaBH_4 (muy reactivo en medio ácido), pudiendo ahora moverse libremente en la solución. Las pequeñas nanopartículas en solución, si no están estabilizadas, por ejemplo, por algún compuesto orgánico, tienden a aglomerarse y en este caso lo harían redepositándose preferentemente sobre las partículas que quedaron ancladas al soporte, formando una unión coherente.

Si bien, del análisis de las imágenes de MET de alta resolución, surge que el mecanismo preponderante para la obtención de la estructura final del catalizador de PtCo, es el de unión orientada, el mecanismo de Ostwald no puede descartarse, en particular en el medio ácido del inicio de la síntesis. De acuerdo al diagrama de Pourbaix [261], el Pt es ligeramente soluble en soluciones de cloruros en medio ácido ($\text{pH} = 2$). Se puede especular entonces, que en condiciones ácidas tiene lugar el proceso de disolución/precipitación de las partículas metálicas, promoviendo de esta manera el mezclado de los átomos de Pt y Co para la formación de la aleación. En efecto, las partículas más pequeñas se disuelven antes de alcanzar el tamaño final y de este modo, siguiendo la saturación de la solución, ocurre la redeposición de estos átomos de Pt y Co disueltos en solución, sobre partículas de aleación preexistentes, pudiendo llegar también este proceso a favorecer la unión coherente entre partículas que se ponen en contacto por medio del mecanismo de unión orientada, por ejemplo, si la redeposición ocurre sobre la interface en formación entre estas partículas.

La Figura 4. 29 muestra el espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) del catalizador bimetalico PtCo/VBH. La resolución del espectro Pt 4f (líneas llenas sin ruido de la Figura 4. 29a) presenta un doblete a $\sim 73,4$ eV que podría asociarse a PtO_2 , pero en pequeña cantidad (1 % en relación a la cantidad total de Pt). El Pt se encuentra entonces, casi en su totalidad en forma metálica. El espectro Co 2p de la Figura 4. 29b, presenta un pico a 780,3 eV, que podría corresponder a CoO. Sin embargo, la forma asimétrica del pico plantea el siguiente cuestionamiento: una asimetría tal se debe normalmente a la creación de pares electrón-hueco cuando los electrones de la banda de conducción vienen a rellenar los estados desocupados. Este fenómeno desaparece para los óxidos, puesto que poseen un carácter aislante que impide estas transiciones interbanda a través de la banda prohibida.

Una hipótesis podría ser que el Co se encuentra rodeado de Pt. Este Pt es más electronegativo que el Co y favorecería un desplazamiento de energía de aquél hacia una energía más elevada como se observa en la Figura 4. 29b. Sin embargo, es difícil dar un valor preciso para este desplazamiento y serían necesarios cálculos atomísticos a fin de tener una estimación.

a)



b)

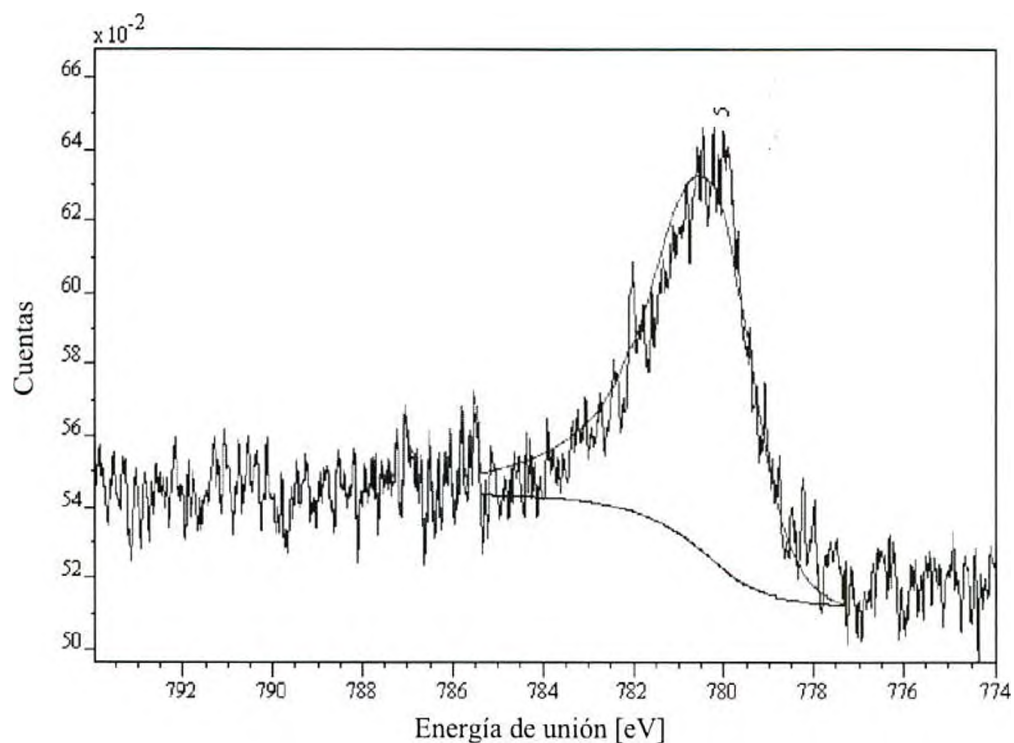


Figura 4. 29. Espectro XPS del catalizador bimetálico PtCo/Vulcan, preparado por el método del borohidruro; a) espectro Pt4f, b) espectro Co2p_{3/2}.

Es bueno notar que del espectro de XPS puede extraerse también la composición de la muestra, donde se obtuvo para este caso una relación atómica Pt:Co de $\approx 52:48$, la cual da una cantidad de Co mayor a la determinada por EDX (77:23) para este catalizador, aunque sigue siendo más confiable y precisa la determinación de la composición por la técnica de EDX. Por otra parte, en los estudios de DRX no se detectó una fase correspondiente a Co metálico, ni óxido de Co, lo que refuerza la idea de que el Co está presente en pequeña cantidad: una parte aleada al Pt y el resto formando fases preponderantemente amorfas y difíciles de detectar.

La Figura 4. 30, muestra a modo de comparación el espectro XPS correspondiente al catalizador Pt/Vulcan preparado por el método del ácido fórmico. Se observa que en este caso el Pt se encuentra casi únicamente en forma metálica.

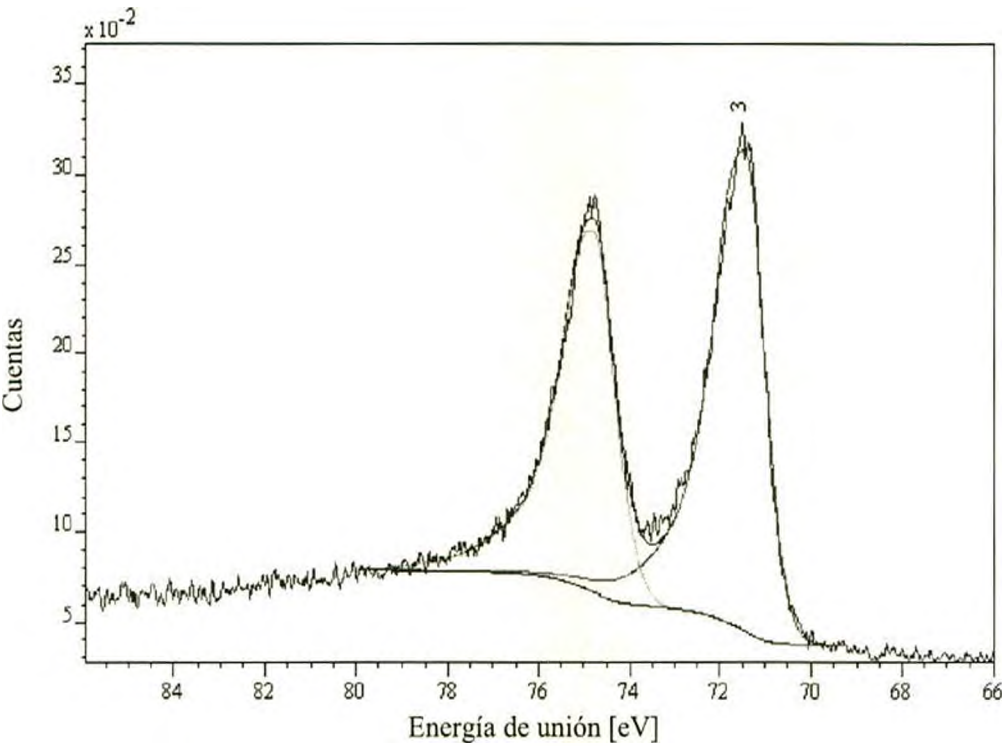


Figura 4. 30. Espectro XPS (Pt4f) del catalizador de Pt/Vulcan preparado por el método del ácido fórmico.

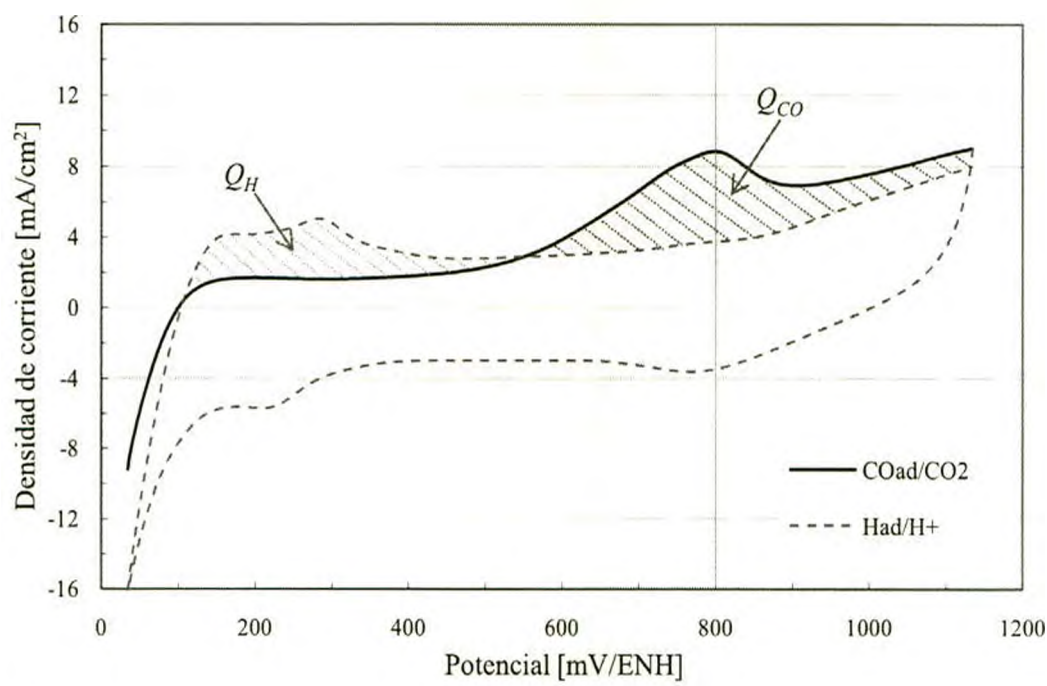
4.8.2 Semi-pila de combustible PEM: caracterización electroquímica de los catalizadores PtCo/VBH, Pt/VF y Pt/VC.

4.8.2.1 Determinación del área electroquímica

Las voltametrías cíclicas y de *stripping* de CO de los catalizadores PtCo/VBH y Pt/VF se muestran en la Figura 4. 31. El área electroquímicamente activa, A_{EL} , se determinó a partir de mediciones de carga eléctrica y dos sondas moleculares diferentes: adsorción/desorción de hidrógeno (A_{EL}^H) y *stripping* o desorción de monóxido de carbono (A_{EL}^{CO}). Ambos procesos involucran una reacción de reducción u oxidación posterior, asociada a una transferencia de carga entre el catalizador de Pt y el hidrógeno o monóxido de carbono. El cálculo de la carga se realizó mediante la integración de los picos correspondientes siguiendo el procedimiento descrito en las secciones 3.2.4.1 y 3.2.4.2, y considerando que por cada átomo de Pt se adsorbe un átomo de H o una molécula de CO. Se supone en el caso del catalizador bimetalico PtCo que el hidrógeno y el monóxido de carbono sólo se adsorben en los átomos de Pt. La posición del pico de desorción de CO del PtCo/VBH es 800 mV (vs. ENH) y del Pt/VF ~780 mV (vs. ENH), y están en el orden los valores informados para catalizadores de Pt y PtCo soportados sobre carbono [121,168,248,262].

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. 10. La determinación de A_{EL} , para los catalizadores de Pt y PtCo soportados sobre carbón Vulcan, fue una tarea clave de esta parte del trabajo. Como se observa: $A_{EL}^{CO} > A_{EL}^H$, para los catalizadores PtCo/VBH y Pt/VF. Aunque no se realizó la determinación para el catalizador comercial Pt/VC, esta misma tendencia entre las áreas electroquímicas determinadas por desorción de hidrógeno y *stripping* de monóxido de carbono fue observada por Marie *et al.* [248] para un catalizador comercial E-TEK de Pt sobre Vulcan XC-72 y para catalizadores de Pt soportados en Vulcan XC-72 y aerogeles de carbono. Estos autores explican la diferencia entre A_{EL}^H y A_{EL}^{CO} en términos del mayor poder de adsorción del CO sobre la superficie de Pt. Éste último es un buen catalizador pero está sujeto a envenenamiento, y algunos contaminantes permanecen fuertemente adheridos a la superficie del Pt, cubriendo una parte de la superficie de la partícula, lo que lleva a una A_{EL} más baja.

a)



b)

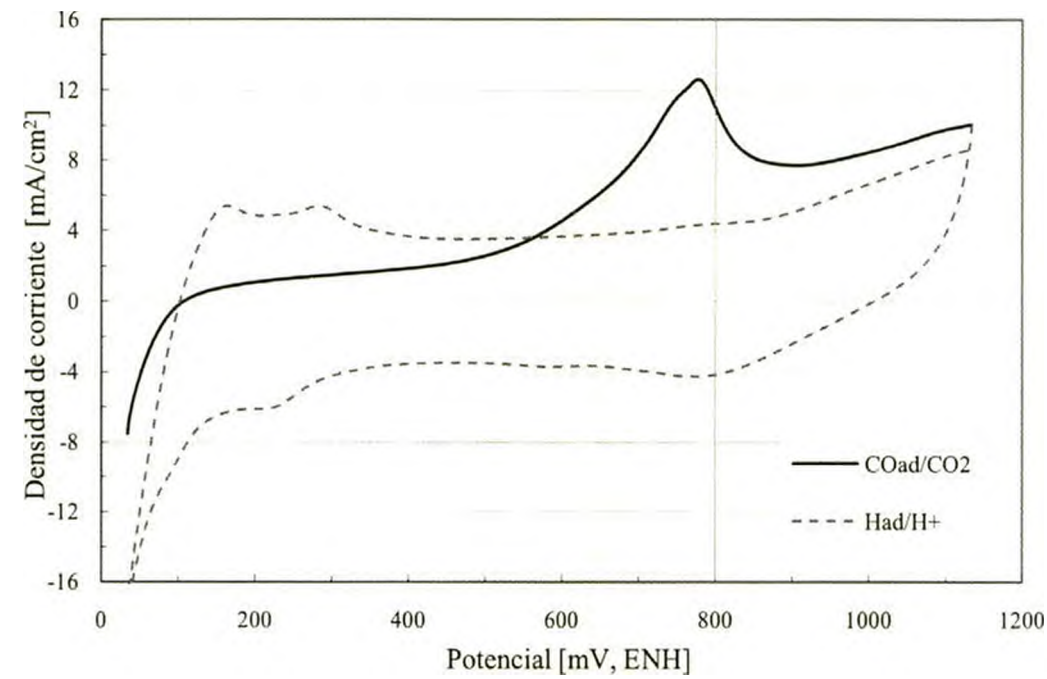


Figura 4. 31. Voltametría cíclica y *stripping* de CO de los catalizadores: a) PtCo/VBH, donde aparecen sombreadas las regiones de integración para la obtención de las áreas electroquímicas; y b) Pt/VF. Temperatura ambiente, H₂SO₄ 0,5 M, barrido: 20mV/s.

Holscher y Sachtler [263] mostraron que el CO es uno de los contaminantes que más fuertemente se adsorbe sobre el Pt, de modo que en presencia de CO, otros contaminantes (hidrocarburos o solventes) que se encuentran originalmente adsorbidos sobre la superficie del Pt deberían ser desplazados por este adsorbato más fuerte que es el CO. Es posible entonces que, aún con trazas de impurezas orgánicas, se adsorba una monocapa completa de CO en el Pt, llevando a un valor mayor del área activa a partir del *stripping* de CO que de la adsorción/desorción de hidrógeno.

Tabla 4. 10. Área electroquímicamente activa, determinada *in situ* por los métodos de desorción de hidrógeno (A_{EL}^H) y de CO (A_{EL}^{CO}), actividad másica (AM), actividad específica (AE) y pendiente de Tafel aparente (h), para la RRO a 900 mV (vs.ENH) corregidas por resistencia óhmica (ecuación 4. 12), para los catalizadores soportados sobre carbón Vulcan.

Catalizador	Carga de Pt en el semi-CEM (mg/cm ²)	A_{EL}^H (m ² /g Pt)	A_{EL}^{CO} (m ² /g Pt)	i_{900}		h_{900} (mV/década)
				AM	AE^*	
				(mA/mg Pt)	(μA/cm ² Pt)	
PtCo/VBH	0,4	45,7	84,3	38	82	105
Pt/VF	0,53	51,5	81,5	31	59	95
Pt/VC 1	0,53	69,5	----	37	54	90

* basada en A_{EL}^H .

Además del argumento de la mayor afinidad del CO por el Pt que el hidrógeno, debe tenerse en cuenta que, en la configuración de la celda utilizada en el presente trabajo (semi-pila), el CO llega al catalizador de Pt (sólido) desde la fase gaseosa, mientras que el hidrógeno lo hace desde el electrolito (membrana de Nafion o ionómero). Es decir que las interfaces involucradas en los procesos de desorción de CO (sólido/gas) y de H (sólido/ionómero) son diferentes, de lo que se deduce que es lógico

llegar a resultados distintos de A_{EL}^H y A_{EL}^{CO} , ya que las fracciones expuestas de la superficie de Pt a cada interface no son necesariamente las mismas. La Figura 4. 32 muestra un esquema de las interfaces presentes en la capa activa de un CEM o semi-CEM.

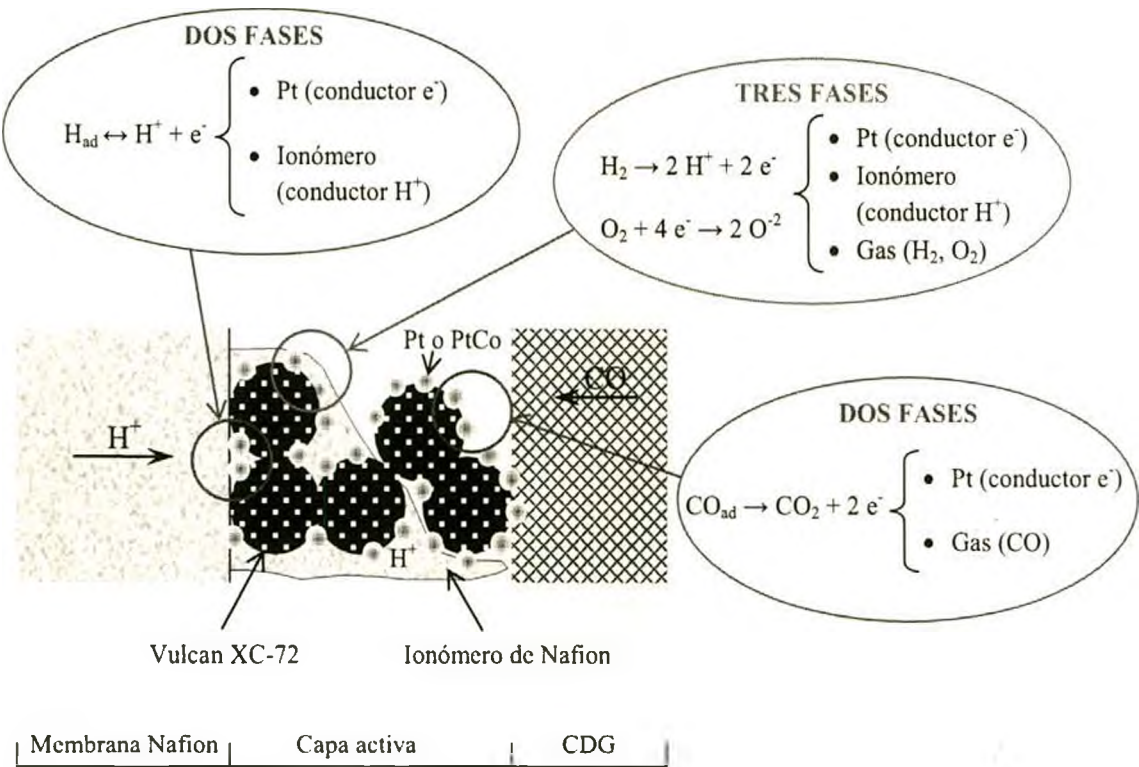


Figura 4. 32. Esquema del CEM o semi-CEM, que muestra las fases involucradas en las reacciones sonda de desorción de hidrógeno y de monóxido de carbono, y de las hemireacciones de la pila PEM operada con H_2/O_2 .

El valor real del área electroquímicamente activa para la reacción de la pila de combustible, debe obtenerse como resultado de una combinación de estas dos (A_{EL}^H y A_{EL}^{CO}), donde se tengan en cuenta otros parámetros como, por ejemplo, la solubilidad del CO en el Nafion (como ionómero y membrana). En efecto, una combinación tal debería llevar a un área electroquímica que sea representativa de las regiones de tres

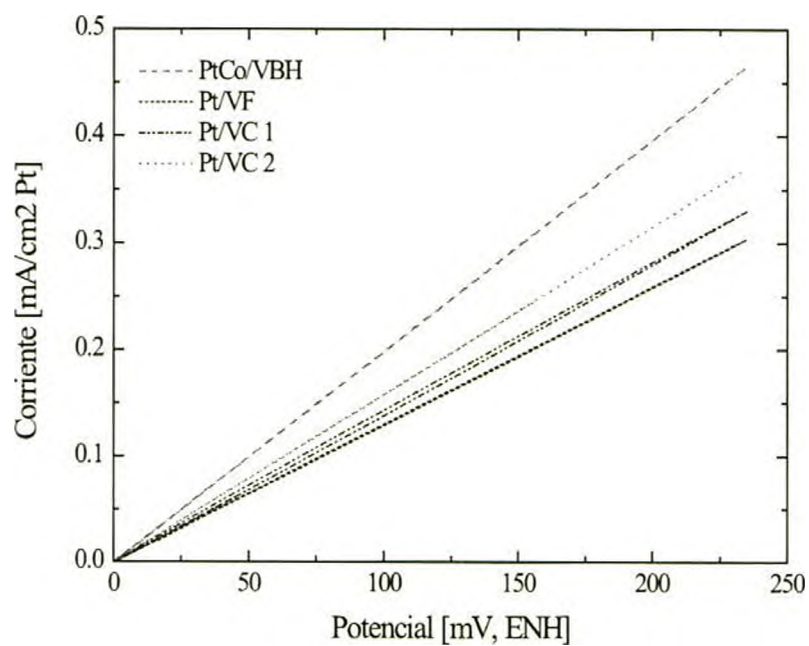
fases, mencionadas en el capítulo introductorio, y sin las cuales la reacción en la pila para la producción de energía eléctrica no puede ocurrir. Debido a que la determinación del área electroquímica real no es directa y el procedimiento para su obtención es aproximado, son los valores de A_{EL}^H y A_{EL}^{CO} , los que usualmente se toman como indicadores de actividad del catalizador, siendo A_{EL}^H el más utilizado en la literatura.

Los valores del área electroquímicamente activa obtenidos en la semi-pila por desorción de hidrógeno (A_{EL}^H), se encuentran dentro del orden de los valores informados en la literatura [22,168,192,232,247,248] y son menores a los valores de A_{EL}^H obtenidos en electrodo de carbono vítreo, indicados en la Tabla 4. 8. La diferencia con estos últimos puede deberse a la diferente configuración de la capa activa sobre el electrodo de carbono vítreo respecto de la capa activa en el semi-CEM, en particular respecto a su espesor; como también a la región de integración del área bajo los picos para la obtención de la carga (Q_H). En la semi-pila se tomó como línea de base para la integración, el voltagrama obtenido para el catalizador cuando sus sitios activos se encontraban bloqueados por el CO. Es importante notar, que más allá de las diferencias, los valores obtenidos en cada sistema son autoconsistentes y comparables entre sí. Las áreas electroquímicas A_{EL}^H de los catalizadores Pt/VF y Pt/VC fueron determinadas en ambos sistemas, electrodo de carbono vítreo y semi-pila, obteniendo respectivamente para Pt/VF: 21 y 51,5 m² g⁻¹ y para Pt/VC: 24 y 69,5 m² g⁻¹. En ambos sistemas los valores para Pt/VF y Pt/VC son aproximados y se cumple que A_{EL}^H (Pt/VF) < A_{EL}^H (Pt/VC).

4.8.2.2 Actividad electrocatalítica hacia la oxidación de hidrógeno (HOR) y la reducción de oxígeno (RRO)

La determinación del área electroquímica de los electrocatalizadores fue uno de los objetivos de esta parte del trabajo. Otro fue estimar la actividad de los mismos hacia las reacciones que ocurren en la pila de combustible. El comportamiento de los catalizadores para la ROH y RRO se muestran en los voltagramas de curvas de polarización de las Figura 4. 33 y 4. 34, respectivamente. Las curvas de polarización están expresadas como actividad específica (AE) o actividad másica (AM), en función del potencial.

a)



b)

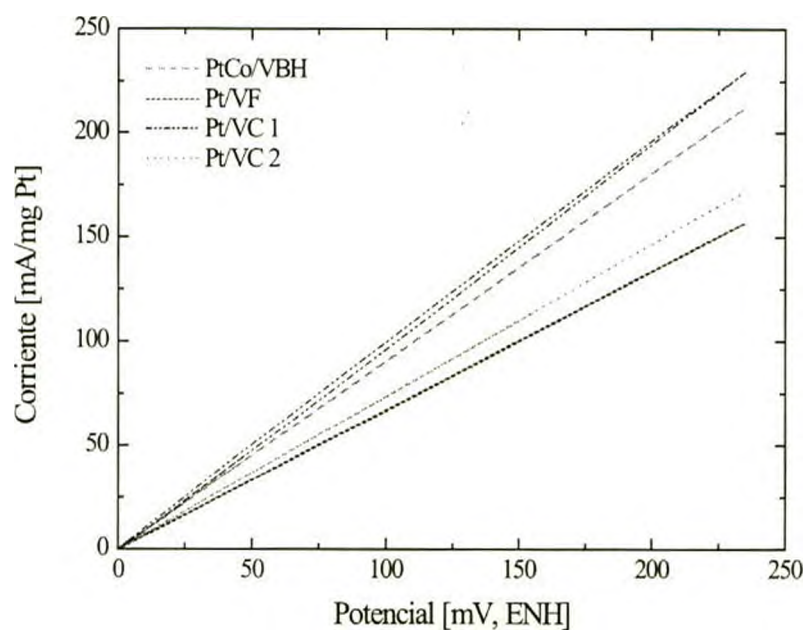
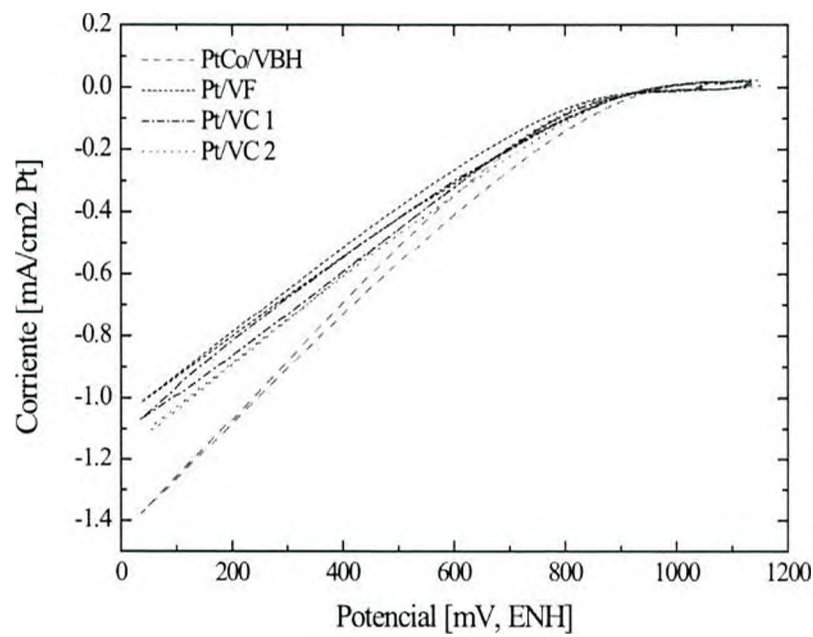


Figura 4. 33. Corrientes de ROH obtenidas en la semi-pila para los catalizadores PtCo/VBH, Pt/VF y Pt/VC 1 y 2; a) actividad específica y b) actividad másica. Temperatura ambiente, H_2SO_4 0,5 M, caudal H_2 : $2 \text{ dm}^3/\text{h}$, barrido: 20 mV/s .

a)



b)

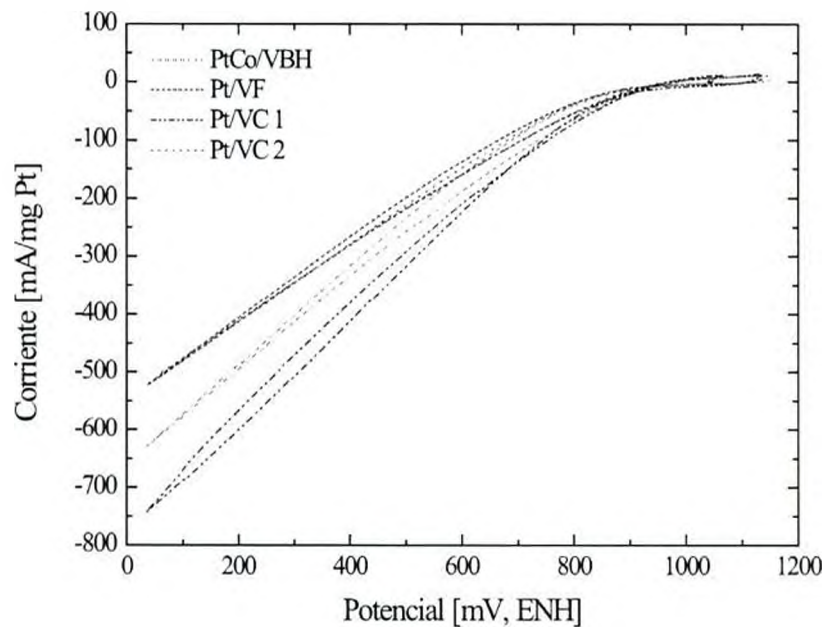


Figura 4. 34. Corrientes de RRO obtenidas en la semi-pila para los catalizadores PtCo/VBH, Pt/VF y Pt/VC 1 y 2; a) actividad específica y b) actividad másica. Temperatura ambiente, H₂SO₄ 0,5 M, caudal O₂: 2 dm³/h, barrido: 20 mV/s.

El gran sobrepotencial en el cátodo de la pila de combustible PEM (η_{RRO}) es la fuente de pérdida más importante de la misma, así como en todas las otras pilas de combustible de baja temperatura. Éste se ve reflejado directamente en la curva de polarización con un potencial de circuito abierto cercano a 1,0 V (vs. ENH), que es menor al valor termodinámico esperado de 1,23 V (vs. ENH) (a temperatura ambiente) para una pila de combustible operada con H_2/O_2 . Esta discrepancia tiene su origen en la cinética lenta del proceso de la RRO, que resulta en un potencial de circuito abierto mixto, determinado por la corriente catódica de la RRO y una corriente anódica parasítica con varios orígenes posibles. La cinética lenta de la RRO contribuye significativamente a las pérdidas en una pila PEM en funcionamiento.

El sobrepotencial de pérdida total en el cátodo de la pila de combustible es una combinación de pérdidas interfaciales (η_{RRO}) y de transporte o transferencia de masa (η_{ir}) y de carga (ΔE_{Ohm}). Las correcciones por pérdidas de transporte de masa y/o de carga en el cátodo de la pila de combustible PEM, no son directas. Los parámetros cinéticos del proceso interfacial de la RRO pueden deducirse de las mediciones de la performance del cátodo de la pila sólo como parte de un ajuste de toda la curva de polarización, usando en el proceso varios parámetros adicionales ajustables para resolver las diferentes barreras óhmicas y de transporte [264]. Uribe *et al.* [265,266] sugirieron que la única comparación significativa entre las velocidades (corrientes) de RRO obtenidas por diferentes sistemas interfaciales (film delgado en electrodo de carbono vítreo en solución de ácido sulfúrico, CEM en semi-pila, etc.), debería basarse en corrientes de RRO corregidas por transporte de masa, medidas a un potencial dado. Actualmente se acepta que la performance de los catalizadores para la RRO se describe generalmente como la corriente a 900 mV (vs. ENH), corregida por pérdida o caída óhmica. A este potencial la pila no está muy polarizada (pequeño sobrepotencial) y las corrientes catódicas son afectadas en menor medida por otras limitaciones de transporte de masa en el cátodo. Esta corriente se expresa como actividad másica ($\text{mA mg}^{-1} \text{ Pt}$) o actividad específica ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{ Pt}$) y se toma como una medida de la actividad cinética para la reducción de oxígeno, libre de efectos de transporte de masa.

La curva de polarización experimental puede analizarse utilizando una ecuación semiempírica propuesta por Ticianelli *et al.* [26,267-269], la cual se puede pensar como una variante de la ecuación de Tafel corregida por una resistencia óhmica:

$$E = E^{\circ} - b \log i - Ri \quad (4.12)$$

donde i y E son la corriente y el potencial obtenidos experimentalmente, E° es un término que tiene en cuenta el potencial reversible y la corriente de intercambio de la reducción de oxígeno, b es la pendiente de Tafel para la misma reacción, y R la resistencia total, igual a una suma de resistencias en la membrana polimérica y otros componentes del electrodo responsables de la variación lineal del potencial con la corriente. Esto incluye la resistencia iónica de la membrana polimérica, la cual predomina, resistencias eléctricas, y los términos difusionales lineales debidos a limitaciones de transporte del gas reactivo en la CDG y en el film delgado de electrolito (ionómero) sobre el catalizador. De este modo, el proceso electroquímico representado por la ecuación 4. 12 genera una corriente eléctrica limitada sólo por las polarizaciones de activación y óhmica. En este trabajo, el parámetro R fue obtenido por mediciones de impedancia electroquímica galvanostática realizadas *in situ* en la semi-pila, haciendo un ajuste de los diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente fijando diferentes corrientes, con circuitos equivalentes de la forma: $R_1 + Q_2/R_2$, donde R_1 corresponde al valor de R de la ecuación 4. 12, R_2 es la resistencia de activación y Q_2 es un elemento de fase constante que no es ni puramente difusivo, ni puramente capacitivo. Por su parte, E° y b se obtuvieron por ajuste de la curva de polarización experimental a 900 mV (vs. ENH).

Los valores obtenidos para la actividad másica, actividad específica y pendiente de Tafel para la reducción de oxígeno a 900 mV (vs. ENH) corregidos por caída óhmica (ecuación 4. 12), se indican en la Tabla 4. 10 y se encuentran dentro del orden de los informados en la literatura [167,168]. El catalizador bimetalico PtCo/VBH muestra una mejora en la actividad másica respecto de los catalizadores de Pt puro soportados, de $\sim 1,2$ y en la actividad específica una mejora de $\sim 1,5$. Estudios previos han mostrado que un gran número de aleaciones de Pt presentaron una mejora en la actividad y/o estabilidad luego de varias horas de ensayoeo, respecto del Pt puro [168]. Se ha observado que, en muchos sistemas, el área electroquímicamente activa de las aleaciones de Pt (medidas por voltametría cíclica) es más baja que la equivalente a

catalizadores de Pt puro, y puesto que la actividad másica (AM) se relaciona con la actividad específica (AE) de la siguiente manera:

$$AE = \frac{AM}{A_{EL}} \quad (4.13)$$

Cualquier beneficio observado en la actividad másica se ve magnificado en la actividad específica. En general, se encontró para las aleaciones de Pt mejoras en la actividad específica que han llegado en algunos casos a valores máximos de 3-4 veces respecto del Pt puro [168]. Se considera a la actividad específica como la mejor representación de la actividad cinética intrínseca del catalizador, ya que es una medida relativamente directa y fácil de obtener, y en la cual están consideradas el área superficial (electroquímica) del catalizador y la estructura del electrodo.

Las Figura 4. 33 y Figura 4. 34 muestran además del comportamiento de los catalizadores PtCo/VBH y Pt/VF, la de dos catalizadores comerciales Pt/VC 1 y 2. El semi-CEM de Pt/VC 1 fue preparado a partir del polvo de catalizador comercial (BASF), de Pt soportado sobre Vulcan, siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los semi-CEM de PtCo/VBH y Pt/VF, descrito en la sección 3.2.4.3. En el semi-CEM de Pt/VC 2 se utilizó, en cambio, un electrodo difusor de gases (EDG) comercial: GDE ELAT[®] (E-TEK) HT 250 EW SI ($0,5 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$), prensado con una membrana de Nafion 212 de igual manera que los otros. Tanto para la ROH como para la RRO, el semi-CEM de Pt/VC 1 muestra mayor actividad másica pero menor actividad específica que el de Pt/VC 2, en todo el rango de potencial. Las diferencias en el comportamiento entre el Pt/VC 1 y 2, dan cuenta del efecto de la estructura del electrodo difusor de gases (EDG), ya que por lo demás ambos semi-CEMs poseen la misma membrana, método de prensado y carga de Pt sobre el electrodo.

La Figura 4. 34a muestra una actividad cinética intrínseca superior para la RRO, del catalizador PtCo/VBH respecto de los de Pt puro, en todo el rango de potencial. En términos de la actividad másica, Figura 4. 34b, el PtCo/VBH presenta una actividad ligeramente superior a las de Pt/VC 1 y Pt/VF, Pt/VC 2, a sobrepotenciales bajos, y una actividad intermedia entre la del Pt/VC 1 y la de Pt/VF a sobrepotenciales mayores. Como se indicó más arriba, esta diferencia se debe a un efecto de tamaño (ecuación 4. 13), mostrando una mayor actividad comparativa el catalizador con tamaño de partícula

más pequeño (Pt/VC 1). En el caso del Pt/VC 2 no se puede aplicar este razonamiento, ya que la estructura de su EDG es diferente y no es posible aislar el efecto del tamaño. Es oportuno mencionar en este punto, que aunque el catalizador bimetalico posea un tamaño medio de partícula mayor que el catalizador Pt/VC 1, en general las aleaciones de Pt han mostrado una mayor resistencia al sinterizado respecto de las partículas de Pt puro, llevando a una mejor estabilidad y desempeño en ensayos prolongados [168].

Las performances de los catalizadores para la ROH, Figura 4. 33, muestran las mismas tendencias que para la RRO, tanto en términos de actividad específica, como másica.

Las pendientes de Tafel de los catalizadores indicadas en la Tabla 4. 10, poseen valores entre 90 y 105 mV/década de corriente, que corresponden a valores informados generalmente en la literatura para la RRO en nanopartículas de Pt soportadas sobre carbono, considerando el mecanismo clásico que involucra 4 electrones por molécula de oxígeno [270,271].

4.8.3 Pila de combustible PEM: caracterización electroquímica de los catalizadores PtCo/VBH, Pt/VF y Pt/VC.

En los últimos años hubo un gran progreso en la reducción de la carga de platino en pilas de combustible PEM, llegando a cargas actuales en el CEM de ca. 0,6 - 0,8 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}_{\text{CEM}}$, mientras que al mismo tiempo la potencia aumentó hasta 0,7 $\text{W cm}^{-2}_{\text{CEM}}$ a un potencial de pila de 0,68 V (es decir, a 58 % de eficiencia de conversión de energía, basada en el potencial termodinámico de H_2/aire a 80 °C y presiones cercanas a la ambiente) [272,273]. Estos valores corresponden a densidades de potencia específica a la masa de Pt de 0,85 – 1,1 $\text{g}_{\text{Pt}} \text{kW}^{-1}$. Lo que se traduce, por ejemplo, en 72 - 94 g de platino en un *stack* de pilas de combustible de ca. 85 kW [274,275]. Aunque representa una reducción significativa respecto a la tecnología de las pilas PEM a finales de los años '90, se requiere todavía una disminución de aproximadamente 5 veces la cantidad de platino contenida en un *stack* de pilas para la producción a gran escala, por ejemplo en aplicaciones para automóviles, tanto por razones de costo [276] como por limitaciones de suministro de Pt [277]. Estos dos requerimientos pueden alcanzarse si la

densidad de potencia específica al Pt se reduce a $< 0,2 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$, a potenciales de pila $\geq 0,65 \text{ V}$ (un requisito esencial, por lo general no considerado, para mantener eficiencias altas de conversión de energía, $> 55 \%$). En un trabajo de revisión, Gasteiger y colaboradores [167] resumen que para lograr este objetivo de densidad de potencia específica al Pt deben llevarse a cabo simultáneamente dos estrategias: i) aumento de la densidad de potencia del CEM, alcanzando valores de $0,8 - 0,9 \text{ W cm}^{-2}_{\text{CEM}}$ a potenciales $\geq 0,65 \text{ V}$, por medio de reducir las pérdidas de potencial inducidas por transporte de masa (η_{tr}) y ii) reducción de la carga de Pt en el CEM a ca. $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}_{\text{CEM}}$, manteniendo altas densidades de potencia.

En el primer caso puede lograrse, en principio, una reducción de la pérdida por transporte de masa mediante una ingeniería apropiada de los electrodos, medios de difusión y canales de flujo. Se ha mostrado a escala de laboratorio y bajo ciertas condiciones de operación que, utilizando nuevos materiales, la pérdida por transporte de masa puede reducirse significativamente [278].

Igualmente importante es una evaluación detallada de las maneras probables de reducir la carga de platino en el CEM, como también de una posible mejora en la actividad respecto de los catalizadores de Pt/C actuales. Mientras que la disminución de la carga de Pt en el electrodo anódico alimentado con H_2 , de los actuales $0,2 - 0,4$ a $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, es relativamente sencilla [116] debido a la gran actividad del Pt hacia la oxidación del H_2 [279]; una reducción de la carga actual del cátodo de ca. $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ se encuentra limitada por la baja actividad del Pt hacia la reacción de reducción del oxígeno (RRO) [280]. Por esta razón, la reducción de la carga de Pt en el cátodo se debe llevar a cabo principalmente de dos formas: i) optimización de las estructuras de los electrodos de modo que el efecto de reducir la carga de Pt en el cátodo se limite a la pérdida de potencial predicha cinéticamente en todo el rango de densidad de corriente y ii) la implementación de aleaciones de Pt más activas con ganancias informadas en actividad másica (expresada como $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) correspondientes al doble o más de la actividad estándar actual para catalizadores de Pt/C, tanto en electrolitos líquidos [236,281,282] como en la pila PEM [168,283].

La Figura 4. 35 compara las performances de un CEM fabricado con EDGs comerciales y otro fabricado con EDGs preparados a partir de catalizadores sintetizados en este trabajo: Pt/VF en el ánodo y PtCo/VBH en el cátodo. Puede observarse que las

curvas de polarización y de potencia son similares en ambos casos, con potencias máximas de $\sim 300 \text{ mW cm}^{-2}$, un valor que representa aproximadamente la mitad la potencia alcanzada con CEMs fabricados según el “estado del arte” actual (700 mW cm^{-2}) y que ocurre a potenciales de pila menores a los descados ($> 650 \text{ mV}$). En la Tabla 4. 11, se indican las densidades de potencia máxima obtenida, las resistencias de la pila y las cargas de Pt de los CEMs de la Figura 4. 35. La diferencia en la potencia máxima alcanzada se debe principalmente, en el caso del CEM preparado con los catalizadores de este trabajo, a la menor carga de Pt del mismo, $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (ánodo: $0,13$ y cátodo: $0,27$), respecto a los CEMs del estado del arte, $0,6 - 0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, lo que lleva a una menor potencia del CEM de Pt/VF – PtCo/VBH, ya que si bien este último posee una actividad ligeramente superior al catalizador estándar de Pt, no llega todavía en estos primeros ensayos de síntesis a una mejora que signifique el doble o más en la actividad másica de la del Pt estándar. El argumento de menor carga no puede aplicarse al CEM preparado con los EDGs comerciales, donde la carga de Pt: $1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, es mayor incluso que las de los CEMs estándar. Tomando en cuenta entonces la densidad de potencia específica a la masa de Pt, el CEM de Pt/VF-PtCoVBH presenta un valor de $1,2 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$, que se obtiene de considerar una corriente de 800 mA cm^{-2} a 400 mV de potencial de pila, y que coincide con las potencias alcanzadas con los CEMs del estado del arte mencionados más arriba. En cambio, como era de esperarse, el CEM preparado con los EDGs comerciales da un valor mucho más alto, $3,3 \text{ g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$, basado en la potencia máxima obtenida.

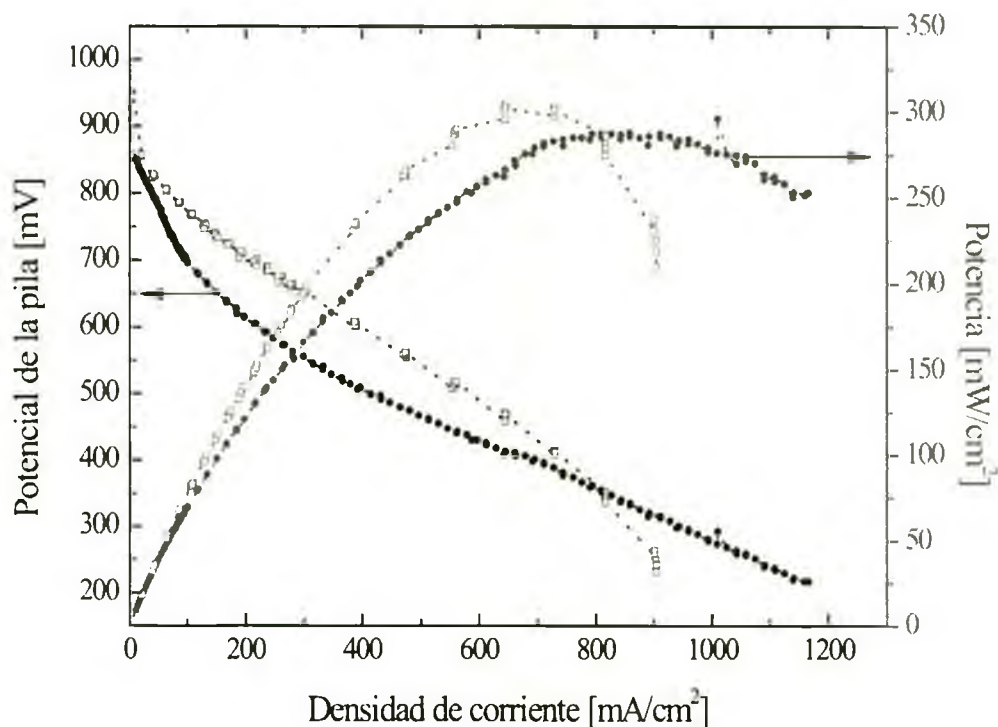


Figura 4. 35. Comparación de la performance en una pila de combustible (25 cm^2) de CEMs preparados con EDGs de: Pt/VF (ánodo) - PtCo/VBH (cátodo) (•), y con EDGs estándar de E-TEK (□); a 70°C en H_2/O_2 y 1,5 bar absolutos de presión en el ánodo y el cátodo.

Dado que los EDGs comerciales están hechos con catalizadores de Pt/VC con una actividad estándar, los valores obtenidos tanto para la potencia por unidad de área ($\text{W cm}^{-2}_{\text{CEM}}$) como para la potencia específica a la masa de Pt ($\text{g}_{\text{Pt}} \text{ kW}^{-1}$) del CEM, deberían ser mucho cercanos a los correspondientes a CEMs del estado del arte informados en la literatura. Suponiendo entonces que la actividad de los catalizadores del CEM preparado con los EDGs comerciales es la estándar, lo cual se verifica en el las pruebas de semi-pila (ver Tabla 4. 10), se concluye que la menor performance observada en este CEM se debió principalmente a una mayor pérdida de potencial por transporte de masa (η_{tr}) y pérdidas por caída óhmica (ΔE_{ohm}), como producto de una ingeniería no optimizada de fabricación del electrodo, CDG, canales de flujo y variables de prensado; respecto de los CEMs del estado del arte. En efecto, la resistencia de la pila medida para este CEM fue de $420 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Tabla 4. 11), la cual es muy grande

comparada con la correspondiente al CEM de Pt/VF – PtCo/VBH, 137 mΩ cm², y con otros valores informados [167]. Esta resistencia tan alta se debe en gran parte a su membrana de mayor espesor (Nafion 115), y probablemente también a una mayor resistencia de contacto entre las placas monopolares y los EDGs.

Tabla 4. 11. Densidad de potencia máxima, resistencia de pila y carga de Pt, de los CEMs cuya performance se muestra en la Figura 4. 35.

CEM	Membrana	Resistencia de la pila (mΩ cm ² _{CEM})	Carga de Pt (mg cm ⁻² _{CEM})	Potencia máxima	
				(mW cm ⁻² _{CEM})	(g _{Pt} kW ⁻¹)
Pt/VF (ánodo) – PtCo/VBH (cátodo)	Nafion 211	137	0,4	320*	1,2
GDEs ELAT [®] HT 250 EW SI	Nafion 115	420	1	300	3,3

* Obtenido de un ensayo de cronopotenciometría durante varios días: ~ 400 mV a 800 mA cm⁻².

El potencial de circuito abierto obtenido para el CEM de Pt/VF-PtCo/VBH, 890 mV, es un poco más bajo que lo habitual (~ 1000 mV) debido a que la membrana utilizada fue muy delgada, Nafion 211 (25,4 μm), y si bien esto ayuda a disminuir la caída óhmica (menor resistencia de la membrana), permitió al mismo una permeación (*crossover*) mayor del hidrógeno hacia al cátodo, donde éste se oxidaba, generando corrientes parasíticas que resultaron en la disminución del potencial de circuito abierto. El espesor de la membrana es un compromiso entre la disminución de la resistencia eléctrica de la misma a menores espesores, y la mayor estabilidad mecánica y menor *crossover* de hidrógeno (o metanol) a mayores espesores.

En la Figura 4. 36, se muestra la curva de polarización original del CEM de Pt/VF – PtCo/VBH de la Figura 4. 35, y las performances predichas si se sustraen los efectos de pérdida por transporte de masa y caída óhmica. En la sección anterior, 4.4.5.2, se mostró que el potencial de la pila corregido por caída óhmica ($E_{pila} + \Delta E_{Ohm}$) operando en H₂/O₂ (o H₂/aire) a bajas densidades de corriente (≤ 100 mA cm⁻²) está controlado sólo por la pérdida de potencial debida a la cinética de reducción de O₂

(η_{RRO}). Además se mencionó que el sobrepotencial catódico para catalizadores de Pt o aleaciones de Pt, sigue una ecuación de Tafel, que relaciona el potencial corregido por ΔE_{ohm} (iR) con el logaritmo de la densidad de corriente, ecuación 4. 12. Adoptando una pendiente de Tafel intermedia entre el catalizador Pt/VF y PtCo/VBH, 100 mV/década, se puede construir entonces una curva de polarización hipotética, mediante extrapolación del potencial corregido por caída óhmica obtenido a bajas densidades de corriente por la ecuación 4. 12, la cual se obtendría en principio en ausencia de transporte de masa y de resistencias óhmicas (es decir: $\eta_{\text{tr}} = \Delta E_{\text{ohm}} = 0$). Esta curva se muestra en la Figura 4. 36, y demuestra el hecho ya conocido que la pérdida del sobrepotencial catódico, η_{RRO} , es la mayor contribución a la desviación entre el valor del potencial reversible de pila predicho termodinámicamente y aquél que se obtiene realmente.

De las anteriores dos causas de pérdidas, se observa que para el caso del CEM de Pt/VF – PtCo/VBH, y para los CEMs del estado del arte en general, es el transporte de masa el que provoca pérdidas mayores a las óhmicas. Aunque el CEM de Pt/VF – PtCo/VBH muestra una pérdida por resistencia óhmica de 180 mV a 1200 mA cm⁻², que es aproximadamente el doble de otras informadas en la literatura [167]. La estrategia utilizada en este trabajo de bajar la carga de Pt en el CEM utilizando catalizadores con una actividad en el caso del PtCo/VBH, ligeramente superior a la del Pt puro comercial (Pt/VC), no fue suficiente para mantener al mismo tiempo una buena potencia. Sin embargo, el CEM de EDGs comerciales, posee una carga de Pt superior a la estándar y mostró una performance baja, debido a pérdidas grandes de transporte de masa y resistencia óhmica.

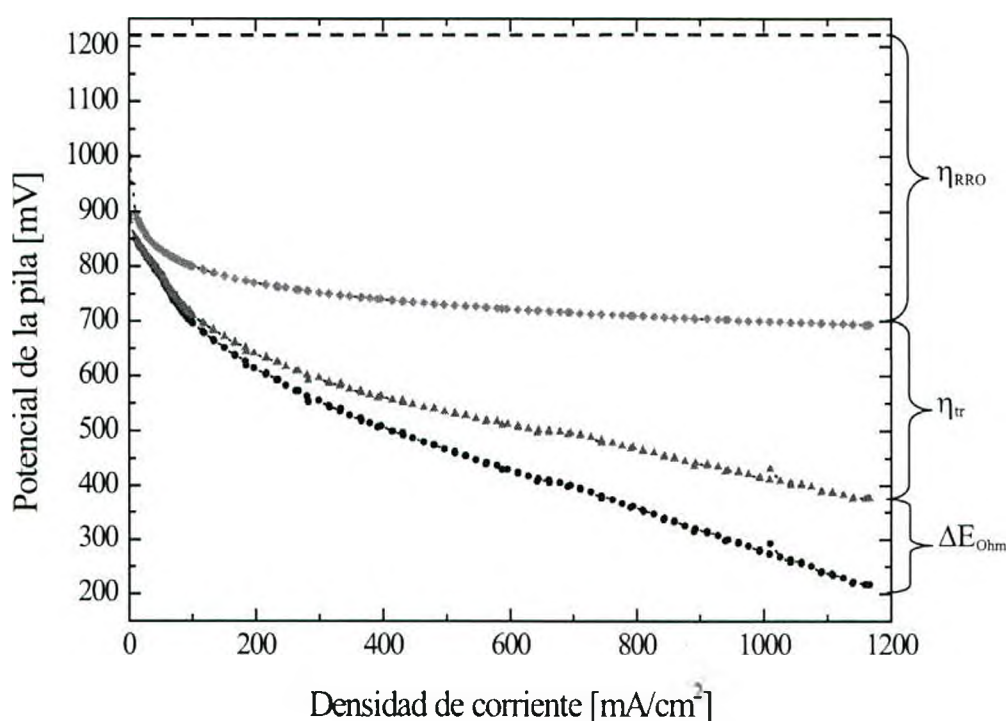


Figura 4. 36. a) Curva de polarización original, no corregida, del CEM de Pt/VF – PtCo/VBH mostrada en la Figura 4. 35 (•); curva corregida por caída óhmica, ΔE_{Ohm} (▲); y curva corregida por transporte de masa y caída óhmica (♦).

Además de la performance evaluada por curvas de polarización, se realizó una prueba de durabilidad por cronopotenciometría del CEM de Pt/VF – PtCo/VBH, haciendo funcionar la pila a 800 mA cm^{-2} durante una semana. El resultado fue más que satisfactorio, puesto que se obtuvo un potencial estable alrededor de 400 mV durante todo el tiempo de prueba.

La principal ventaja de los catalizadores sintetizados en este trabajo, es que se lograron actividades altas, comparables a la de los catalizadores del estado del arte, y con métodos de preparación simples, de baja temperatura (cerca a la ambiente) y de una fácil implementación para la producción a gran escala. Se mostró además, que la performance final en la pila de combustible depende sólo en parte de la actividad de los catalizadores, siendo igualmente importante poder cuantificar y disminuir mediante una ingeniería apropiada, las pérdidas por transporte de masa (EDG: CDG más capa activa,

canales de flujo, variables del prensado) y pérdidas óhmicas (resistencia a la conducción iónica de la membrana, resistencia eléctrica de contacto entre los canales de flujo y el medio difusor). Por último, se pueden lograr catalizadores aún más activos y de mayor durabilidad (resistentes a la corrosión y al sinterizado), necesarios para desarrollar una tecnología competitiva de producción de energía eléctrica con pilas de combustible, mediante una optimización sistemática de estos métodos de preparación.

CAPÍTULO 5:

Conclusiones

5 Conclusiones

5.1 Membranas

Por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB) se estudió el comportamiento a bajas temperaturas de membranas de Nafion[®] 117 con diferentes contenidos de agua y equilibradas en mezclas de metanol-agua de distintas concentraciones. En las muestras de Nafion seco (forma ácida), se observó una transición que fue atribuible a una transición vítrea. Cuando se aumentaba la humedad relativa a la cual estas muestras eran expuestas, esta transición térmica se corría a menores temperaturas, indicando que el agua tiene un ligero efecto plastificante en la membrana de Nafion, el cual no es tan dramático como el observado para biopolímeros. La presencia de agua congelable se detectó para las muestras que fueron expuestas a HR $\geq 84\%$. Se obtuvo una mayor cantidad de agua en estado no cristalino (sobreenfriado) para la muestra de Nafion en la forma Na⁺.

Las relajaciones térmicas observadas concuerdan con las relajaciones mecánicas informadas previamente.

A partir del área del pico de fusión del hielo se determinó la cantidad de agua congelable, la cual se incrementó de 1 a 23 % cuando la humedad relativa aumentó de 84 a 100 %. La presencia de metanol en la membrana aumenta la cantidad de agua congelable hasta un 65 %, debido probablemente al sobreenfriamiento de metanol o metanol dihidrato, que llevó al reemplazo del agua por metanol en la solvatación de los grupos iónicos de la matriz.

El congelamiento del agua en las membranas que contienen metanol-agua, tiene lugar a temperaturas de unos pocos grados bajo cero, en el rango de -5 a -20 °C aproximadamente, lo cual es relevante para la operación de pilas de combustible PEM de metanol directo en ambientes de baja temperatura. La cantidad de agua que congela podría ser un criterio al momento de elegir la membrana para estas pilas, más allá de las características de permeabilidad al metanol.

Las propiedades térmicas de membranas de poli[2,5-benzoimidazol] (ABPBI) obtenidas por dos métodos de *casting*, fueron estudiadas por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido en un rango de temperaturas de -145 a 200 °C, y se

compararon con aquellas determinadas para poli[2-2'-(m-fenileno)-5-5' bibenzoimidazol] (PBI) y Nafion® 117, bajo las mismas condiciones.

Al igual que el PBI y otros polímeros heterocíclicos, los resultados muestran una buena estabilidad térmica del ABPBI en todo el rango de temperatura y condiciones, estudiados. Se observó una transición débil a temperaturas menores a -75 °C, para las muestras equilibradas a diferentes humedades relativas, la cual fue asociada a la temperatura de transición vítrea del ácido fosfórico. Tanto el ABPBI como el PBI, presentaron un bajo porcentaje de agua congelable dentro de la membrana, 1 a 10% p/p, comparado con 65% p/p para el Nafion® en mezclas de agua-metanol. Esto es de significativa importancia cuando se piensa en la aplicación de las pilas de combustible en ambientes fríos.

Se midieron las temperaturas de transiciones vítreas del sistema $P_2O_5-H_2O$ por medio de la técnica de CDB en un amplio rango de concentraciones, nunca antes explorado. En el rango de composiciones donde es posible hacer comparaciones, nuestros resultados están en relativamente buen acuerdo con aquellos determinados recientemente usando la misma técnica [115], pero un poco por debajo que los medidos por RMN [112].

Nuestra atención se centró, en la determinación de la T_g del ácido ortofosfórico puro, que es de gran interés por ser dopante de las membranas de PBI y ABPBI, y del cual los valores informados en la literatura [111,113,114] difieren en casi 80 K. La T_g promedio fue (193 ± 3) K, que se encuentra entre los valores mencionados arriba, y es cercano al valor de $T_g = 201$ K, interpolado a partir de los datos de Ahiara y colaboradores [115].

La dependencia con la concentración de la temperatura de transición vítrea fue descrita razonablemente por el modelo de Couchman y Karasz [221] en todo el rango de composiciones. El acuerdo entre el mejor valor del parámetro de ajuste k en la ecuación 4.4 o 4.6 y el valor teórico, obtenido usando los datos disponibles para los cambios en la capacidad calorífica del agua y el P_2O_5 , es excelente, teniendo en cuenta que se utilizó $\Delta C_{pl} = 35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es el valor encontrado para el agua en soluciones acuosas.

5.2 Los electrocatalizadores

En la primera etapa del trabajo se prepararon catalizadores de platino nanoparticulado sobre carbono Vulcan XC-72 utilizando tres métodos de síntesis a partir de ácido cloroplatínico como precursor: i) ácido fórmico como agente reductor (Pt/VF); ii) método de impregnación seguido por reducción en atmósfera de hidrógeno a temperatura moderada (Pt/VI); iii) reducción asistida por microondas en etilenglicol (Pt/VM). Se realizaron también estudios sobre la actividad catalítica y tamaño en catalizadores comerciales de platino (E-Tek, De Nora).

Los catalizadores Pt/VF y Pt/VM exhiben una alta actividad electroquímica, muy cercana a la del catalizador comercial. Los tamaños de partícula determinados por DRX concuerdan con los determinados por MET (excepto para la muestra VI, que puede explicarse por la heterogeneidad de la misma), pero difieren de los obtenidos a partir de las mediciones de quimisorción de hidrógeno, probablemente porque el tratamiento adicional de H₂ (previo a la determinación de la isoterma) produce un cierto sinterizado de las partículas metálicas en distinto grado según el método de preparación.

Se encontró que la actividad electroquímica parece ser poco sensible a la dispersión o tamaño de partícula de Pt, mientras que la actividad química en DCH concuerda bien con la dispersión metálica.

El método de reducción por borohidruro de sodio se empleó exitosamente para la síntesis de catalizadores bimetálicos 20 % p/p (PtCo)/C, relación atómica 75:25 Pt:Co, con un buen grado de alcación. Estos catalizadores mostraron una actividad específica para la RRO, principal reacción limitante de la eficiencia de la celda, similar a la del catalizador comercial Pt/C en los ensayos de semi-pila de combustible. Un CEM armado íntegramente por catalizadores sintetizados en este trabajo de tesis: ánodo de Pt/C preparado por el método del ácido fórmico y cátodo de PtCo/C por el método de borohidruro, mostró también una eficiencia comparable a la informada para CEM del estado del arte y mayor a la de un CEM armado de iguales condiciones pero empleando catalizador comercial 20 % p/p Pt/C BASF (E-TEK) en el ánodo y en el cátodo.

Los métodos químicos utilizados en este trabajo no requieren de un arreglo experimental sofisticado y se realizan a bajas temperaturas (≤ 100 °C). Ambas características son atractivas cuando se piensa en su aplicación a gran escala y el bajo

costo. Por otra parte, las bajas temperaturas favorecen la producción de pequeñas partículas con un control razonable del tamaño, al inhibir los procesos no deseados de crecimiento y sinterizado.

5.3 Trabajos futuros

Para una interpretación más completa de las transiciones térmicas que ocurren en las membranas de ABPBI y PBI dopadas con ácido y equilibradas en soluciones de metanol-agua, es aconsejable en un trabajo futuro realizar una caracterización de la absorción de metanol por parte de estas membranas, en particular las de ABPBI.

Uno de los principales inconvenientes de los polibenzoimidazoles es que si bien a altos grados de dopado su conductividad protónica aumenta, sus propiedades mecánicas se ven en cambio deterioradas. Por este motivo en el Grupo de Pilas de Combustible, se está evaluando la posibilidad de sintetizar ABPBI entrecruzado, capaz de mantener óptimas propiedades mecánicas aún a altos grados de dopado.

La técnica del borohidruro de sodio se presenta como un método de síntesis atractivo de los catalizadores de PtCo y deja abierta a trabajos futuros su sistematización y optimización, en función de variables tales como concentración de los precursores y reductor, temperatura del baño de síntesis, y pH. Además es posible utilizar este método para la preparación de otras partículas bimetalicas y acoplar el mismo con otros métodos de síntesis (tal como la electrodeposición). Es importante notar, que se encontró que ocurre un mecanismo de unión orientada en la síntesis de partículas de PtCo a baja temperatura, formando pequeños aglomerados de partículas con interfaces coherentes y distribuidos homogéneamente sobre el soporte, lo cual abre la posibilidad al diseño de nuevas nanoestructuras basadas en este mecanismo a baja temperatura.

Respecto al sistema Pt₃Co es interesante evaluar a futuro su potencial utilización como nanopartículas de catalizador en presencia de un gradiente campo magnético, generado externamente o bien por partículas magnéticas integradas en el electrodo, para la mejora de la eficiencia de electroreducción de oxígeno a partir de cumplir una doble función: no sólo su ya conocida propiedad catalítica sino sumando también su elevado

carácter magnético. El Pt_3Co es ferromagnético a escala macroscópica, pero como catalizador, con un tamaño medio de 4,6 nm, se torna superparamagnético. Así, ante la presencia de un campo magnético externo las partículas de Pt_3Co alinearán sus dipolos en forma paralela al campo, generando un efecto conjunto que favorecerá la difusión y reducción final de las moléculas paramagnéticas de oxígeno en el cátodo de la pila.

Referencias

- [1] Grove, W.R.; *Phil. Mag.* 14 (1839) 127-130
- [2] Bacon, F.T.; *BEAMA Journal* 6 (1954) 61-67
- [3] *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; (2003)
- [4] Srinivasan, S.; *Fuel Cells - From Fundamentals to Applications*; Springer Science; Nueva York; (2006)
- [5] *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications*; Zhang, J. (Editor); Springer; Londres; (2008)
- [6] Steele, B.C.H.; Heinzl, A.; *Nature* 414 (2001) 345-352
- [7] Service, R.F.; *Science* 296 (2002) 1222-1224
- [8] Mauritz, K.A.; Moore, R.B.; *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535-4586
- [9] Gierke, T.D.; Munn, G.E.; Wilson, F.C.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 19 (1981) 1687-1704
- [10] Hsu, W.Y.; Gierke, T.D.; *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 307-326
- [11] Pu, H.; Liu, Q.; Liu, G.; *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 169-175
- [12] Jouanneau, J.; Mercier, R.; Gonon, L.; Gebel, G.; *Macromolecules* 40 (2007) 983-990
- [13] Asensio, J.A.; Borrós, S.; Gómez-Romero, P.; *J. Polymer Sci. (A): Polym. Chem.* 40 (2002) 3703-3710
- [14] Asensio, J.A.; Borros, S.; Gomez-Romero, P.; *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A304-A310
- [15] Li, Q.; Jensen, J.O.; Savinell, R.F.; Bjerrum, N.J.; *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 449-477
- [16] Glipa, X.; Bonnet, B.; Mula, B.; Jones, D.J.; Rozière, J.; *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 3045-3049
- [17] Li, Q.; He, R.; Berg, R.W.; Hjuler, H.A.; Bjerrum, N.J.; *Solid State Ionics* 168 (2004) 177-185
- [18] Savinell, R.F.; Litt, M.H.; US; Patent 5716727 (1998)
- [19] Xiao, L.; Zhang, H.; Scanlon, E.; Ramanathan, L.S.; Choe, E.W.; Rogers, D.; Apple, T.; Benicewicz, B.C.; *Chem. Mater.* 17 (2005) 5328-5333

- [20] Srinivasan, S.; Fuel Cells - From Fundamentals to Applications; Springer Science; Nueva York; (2006) 238.
- [21] Costamagna, P.; Srinivasan, S.; J. Power Sources 102 (2001) 242-252
- [22] Lee, S.J.; Mukerjee, S.; McBreen, J.; Rho, Y.W.; Kho, Y.T.; Lee, T.H.; Electrochim. Acta 43 (1998) 3693-3701
- [23] Ticianelli, E.A.; Beery, J.G.; Srinivasan, S.; J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 597-605
- [24] Hogarth, M.P.; Ralph, T.R.; Platinum Meytals Rev. 46 (2002) 146-164
- [25] Park, S.; Xie, Y.; Weaver, M.J.; Langmuir 18 (2002) 5792-5798
- [26] Ticianelli, E.A.; Derouin, C.R.; Redondo, A.; Srinivasan, S.; J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2209-2214
- [27] Wilson, M.S.; Gottesfeld, S.; J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 1-7
- [28] Connolly, D.J.; Gresham, W.F.; US; Patent 3,282,875 (1966)
- [29] Doyle, M.; Rajendran, G.; Handbook of fuel cells- fundamentals, technology and applications, vol. 3; Vielstich, W.; Gasteiger, H.A.; Lamm, A. (Editores); John Wiley & Sons; New York; (2003) 351
- [30] Hinatsu, J.T.; Mizuhata, M.; Takenaka, H.; J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1493-1498
- [31] Ren, X.; Springer, T.E.; Gottesfeld, S.; J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 92-98
- [32] Rivin, D.; Kendrick, C.E.; Gibson, P.W.; Schneider, N.S.; Polymer 42 (2001) 623-635
- [33] Zawodzinski, J.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R.J.; Smith, V.T.; Springer, T.E.; Gottesfeld, S.; J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1041-1047
- [34] Yeager, H.L.; Steck, A.; J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1880-1884
- [35] Okada, T.; Xie, G.; Gorseth, O.; Kjelstrup, S.; Nakamura, N.; Arimura, T.; Electrochim. Acta 43 (1998) 3741-3747
- [36] Tricoli, V.; J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3798-3801
- [37] Tricoli, V.; Carretta, N.; Bartolozzi, M.; J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1286-1290
- [38] Paddison, S.J.; Paul, R.; Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1158-1163
- [39] Dimitrova, P.; Friedrich, K.A.; Vogt, B.; Stimming, U.; J. Electroanal. Chem. 532 (2002) 75-83

- [40] Zawodzinski, T.A.; Necman, M.; Sillerud, L.O.; Gottesfeld, S.; J. Phys. Chem. 95 (1991) 6040-6044
- [41] Fuller, T.F.; Newman, J.; J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1332-1337
- [42] Ren, X.; Henderson, W.; Gottesfeld, S.; J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L267-L270
- [43] Gates, C.M.; Newman, J.; AIChE Journal 46 (2004) 2076-2085
- [44] Kauranen, P.S.; Skou, E.; J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 909-917
- [45] Ren, X.; Springer, T.E.; Zawodzinski, T.A.; Gottesfeld, S.; J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 466-474
- [46] Yeo, S.C.; Eisenberg, A.; J. Appl. Pol. Sci. 21 (1997) 875-898
- [47] Kyu, T.; Eisenberg, A.; Perfluorinated Ionomer Membranes; Yeager, H.L.; Eisenberg, A. (Editores); Am.Chem.Soc. Symposium Series180; Washington D.C.; (1982) Capítulo 6, 79
- [48] Kyu, T.; Hashiyama, M.; Eisenberg, A.; Can. J. Chem. 61 (1983) 680-687
- [49] Miura, Y.; Yoshida, H.; Thermochim. Acta 163 (1990)
- [50] Bauer, F.; Denneker, S.; Willert-Porada, M.; J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 43 (2005) 786-795
- [51] Cable, K.M.; Ph.D. Dissertation; University of Southern Mississippi (1996)
- [52] Tant, M.R.; Darst, K.P.; Lee, K.D.; Martin, C.W.; Multiphase Polymers: Blends and Ionomers; Utracki, L.A.; Weiss, R.A. (Editores); Am.Chem.Soc. Symposium Series180; Washington D.C.; (1989) Capítulo 15, 370.
- [53] Moore, R.B.; Cable, K.M.; Polym. Preprint (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 38 (1997) 272.
- [54] Page, K.A.; Moore, R.B.; Polym. Preprint (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 44 (2003) 1144.
- [55] Landis, F.A.; Moore, R.B.; Page, K.A.; Han, C.C.; Polym. Mater. Sci. Eng. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng.) 87 (2002) 121.
- [56] Starkweather, H.W.; Macromolecules 15 (1982) 320-323
- [57] Moore, R.B.; Martin, C.R.; Macromolecules 21 (1988) 1334-1339
- [58] Stefanithis, I.D.; Mauritz, K.A.; Macromolecules 23 (1990) 2397-2402
- [59] de Almeida, S.; Kawano, Y.; J. Therm. Anal. Cal. 58 (1999) 569-577
- [60] Sun, L.; Thrasher, J.S.; Polym. Degrad. Stab. 89 (2005) 43-49

- [61] Escoubes, M.; Pinceri, M.; Robens, E.; *Thermochim. Acta* 82 (1984) 149-160
- [62] Gomes Lage, L.; Gomes Delgado, P.; Kawano, Y.; *Europ. Polym. J.* 40 (2004) 1309-1316
- [63] Asaka, K.; Fujiwara, N.; Oguro, K.; Onishi, K.; Sewa, S.; *J. Electroanal. Chem.* 505 (2001) 24-32
- [64] Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U.; *Chem. Phys. Chem.* 1 (2000) 162-193
- [65] Kerres, J.A.; *J Membr Sci* 185 (2001) 3-27
- [66] Kreuer, K.D.; *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29-39
- [67] Kreuer, K.D.; *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 771-775
- [68] Rikukawa, M.; Sanui, K.; *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1463-1502
- [69] Schuster, M.F.H.; Meyer, W.H.; Schuster, M.; Kreuer, K.D.; *Chem. Mater.* 16 (2004) 329-337
- [70] Wainright, J.S.; Wang, J.-T.; Weng, D.; Savinell, R.F.; Litt, M.; *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L121-L123
- [71] Kreuer, K.D.; Paddison, S.J.; Spohr, E.; Schuster, M.; *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637-4678
- [72] Li, Q.; He, R.; Jensen, J.O.; Bjerrum, N.J.; *Chem. Mater.* 15 (2003) 4896-4915
- [73] Serad, G.A.; *J. Polymer Sci. (A): Polym. Chem.* 34 (1996) 1123-1124
- [74] Vogel, H.; Marvel, C.S.; *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 511-539
- [75] Schuster, M.F.H.; Meyer, W.H.; *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 233-261
- [76] Samms, S.R.; Wasmus, S.; Savinell, R.F.; *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1225-1232
- [77] Bouchet, R.; Siebert, E.; *Solid State Ionics* 118 (1999) 287-299
- [78] Kawahara, M.; Morita, J.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ogata, N.; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1395-1398
- [79] Ma, Y.L.; Wainright, J.S.; Litt, M.H.; Savinell, R.F.; *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A8-A16
- [80] Savinell, R.; Yeager, E.; Tryk, D.; Landau, U.; Wainright, J.; Weng, D.; Lux, K.; Litt, M.; Rogers, C.; *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L46-L48
- [81] Li, Q.; He, R.; Jensen, J.O.; Bjerrum, N.J.; *Fuel Cells* 4 (2004) 147-159
- [82] Wang, J.-T.; Savinell, R.F.; Wainright, J.; Litt, M.; Yu, H.; *Electrochim. Acta* 41 (1996) 193-197

- [83] Ariza, M.J.; Jones, D.J.; Rozière, J.; Desalination 147 (2002) 183-189
- [84] Ascensio, J.A.; Borrós, S.; Gómez-Romero, P.; Electrochim. Acta 49 (2004) 4461-4466
- [85] Carollo, A.; Quartarone, E.; Tomasi, C.; Mustarelli, P.; Belotti, F.; Magistris, A.; Maestroni, F.; Parachini, M.; Garlaschelli, L.; Righetti, P.P.; J. Power Sources 160 (2006) 175-180
- [86] Ascensio, J.A.; Gómez-Romero, P.; Fuel Cells 5 (2005) 336-343
- [87] Daletou, M.K.; Gourdoupi, N.; Kallitsis, J.K.; J. Membr. Sci. 252 (2005) 115-122
- [88] Xiao, L.; Zhang, H.; Jana, T.; Scanlon, E.; Chen, R.; Choe, E.W.; Ramanathan, L.S.; Yu, S.; Benicewicz, B.C.; Fuel Cells 5 (2005) 287-295
- [89] Diaz, L.A.; Abuin, G.C.; Corti, H.R.; J. Power Sources 188 (2009) 45-50
- [90] Franceschini, E.A.; Corti, H.R.; J. Power Sources 188 (2009) 379-386
- [91] Belohlav, L.R.; Angew. Makromol. Chem. 40 (1974) 465-483
- [92] Jaffe, M.; Haider, M.I.; Menczel, J.; Rafalko, J.; Polym. Eng. Sci. 32 (1992) 1236-1241
- [93] Ahn, T.K.; Kim, M.; Choe, S.; Macromolecules 30 (1997) 3369-3374
- [94] Hughes, C.E.; Haufe, S.; Angerstein, B.; Kalim, R.; Mahr, U.; Reiche, A.; Baldus, M.; The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 13626-13631
- [95] Tomlin, D.W.; Fratini, A.V.; Hunsaker, M.; Wade Adams, W.; Polymer 41 (2000) 9003-9010
- [96] Corti, H.R.; Norez-Pondal, F.J.; Buera, M.P.; J. Power Sources 161 (2006) 799-805
- [97] Shelby, J.E.; Introduction to Glass Science and Technology, 2nd Edition; Royal Society of Chemistry (2002)
- [98] Croswell, R.T.; Reisman, A.; Simpson, D.L.; Temple, D.; Williams, C.K.; J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4569-4579
- [99] Sharaf El-Deen, L.M.; Al Salhi, M.S.; Elkholy, M.M.; J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3762-3766
- [100] Zwanziger, J.W.; Shaw, J.L.; Werner-Zwanziger, U.; Aitken, B.G.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 20123-20128
- [101] Martin, S.W.; Angell, C.A.; J. Non-Cryst. Solids 83 (1986) 185-207
- [102] Parsons, A.J.; Rudd, C.D.; J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4661-4667

- [103] Corbridge, D.E.C.; *The Structural Chemistry of Phosphorus*; Elsevier Scientific Publishing Company; Amsterdam; (1974)
- [104] Hill, W.L.; Faust, G.T.; Hendricks, S.B.; J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 794-802
- [105] Sakka, S.; Mackenzie, J.D.; J. Non-Cryst. Solids 6 (1971) 145-162
- [106] Cormia, R.L.; Mackenzie, J.D.; Turnbull, D.; J. Appl. Phys. 34 (1963) 2245-2248
- [107] Martin, S.W.; Angell, C.A.; J. Phys. Chem. 90 (1986) 6736-6740
- [108] Hudgens, J.J.; Martin, S.W.; J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1691-1696
- [109] Sidebottom, D.L.; Changstrom, J.R.; Phys. Rev. B 77 (2008) 020201-020204
- [110] Böhmer, R.; Ngai, K.L.; Angell, C.A.; Plazek, D.J.; J. Chem. Phys. 99 (1993) 4201-4209
- [111] Kobeko, P.P.; Kuvshinskii, E.A.; Shishkin, N.J.; J. Phys. Chem. Mosc. 9 (1937) 387.
- [112] Ellis, B.; Nature 263 (1976) 674-676
- [113] Eisenberg, A.; Farb, H.; Cool, L.G.; J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys. 4 (1966) 855-868
- [114] Toy, A.D.F.; The Chemistry of Phosphorus; Pergamus; Oxford; (1975) 482.
- [115] Aihara, Y.; Sonai, A.; Hattori, M.; Hayamizu, K.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24999-25006
- [116] Gasteiger, H.A.; Panels, J.E.; Yan, S.G.; Journal of Power Sources 127 (2004) 162-171
- [117] Markovic, N.M.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, vol. 2 (chapter 26); Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editors); Wiley; Chichester, UK; 2 (2003) 368.
- [118] Jalan, V.; Taylor, E.J.; J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2299-2302
- [119] Lizcano-Valbuena, W.H.; de Azevedo, D.C.; Gonzalez, E.R.; Electrochimica Acta 49 (2004) 1289-1295
- [120] Toda, T.; Igarashi, H.; Uchida, H.; Watanabe, M.; J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3750-3756
- [121] García, G.; Silva-Chong, J.A.; Guillén-Villafuerte, O.; Rodríguez, J.L.; González, E.R.; Pastor, E.; Catalysis Today 116 (2006) 415-421
- [122] Stevens, D.A.; Dahn, J.R.; J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A770-A775

- [123] Bergamaski, K.; Pinheiro, A.L.N.; Teixeira-Neto, E.; Nart, F.C.; *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19271-19279
- [124] Takasu, Y.; Iwazaki, T.; Sugimoto, W.; Murakami, Y.; *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 671-674
- [125] Gottesfeld, S.; Zawodzinski, T.A.; *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol.5; Alkire, R.C.; Gerischer, H.; Kolb, D.M.; Tobias, C.W. (Editors); Wiley - VCH; Weinheim; (1997) 195-296
- [126] Antolini, E.; Passos, R.R.; Ticianelli, E.A.; *Electrochim. Acta* 48 (2002) 263-270
- [127] Min, M.k.; Cho, J.; Cho, K.; Kim, H.; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4211-4217
- [128] Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M.P.; McBreen, J.; *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409-1422
- [129] Paffett, M.T.; Beery, J.G.; Gottesfeld, S.; *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1431-1436
- [130] Shukla, A.K.; Neergat, M.; Bera, P.; Jayaram, V.; Hegde, M.S.; *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 111-119
- [131] Drillet, J.-F.; Ec, A.; Friedemann, J.; Kötzt, R.; Schnyder, B.; Schmidt, V.M.; *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1983-1988
- [132] Li, W.; Zhou, W.; Li, H.; Zhou, Z.; Zhou, B.; Sun, G.; Xin, Q.; *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1045-1055
- [133] Maillard, F.; Martin, M.; Gloaguen, F.; Léger, J.-M.; *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3431-3440
- [134] Neergat, M.; Shukla, A.K.; Gandhi, K.S.; *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 373-378
- [135] Salgado, J.R.C.; Antolini, E.; González, E.R.; *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 283-290
- [136] Shukla, A.K.; Raman, R.K.; Choudhury, N.A.; Priolkar, K.R.; Sarode, P.R.; Emura, S.; Kumashiro, R.; *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 181-190
- [137] Wang, X.; Waje, M.; Yan, Y.; *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2183-A2188
- [138] Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M.P.; McBreen, J.; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4577-4589
- [139] Stamenkovic, V.; Schmidt, T.J.; Ross, P.N.; Markovic, N.M.; *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11970-11979

- [140] Stamenkovic, V.; Schmidt, T.J.; Ross, P.N.; Markovic, N.M.; *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 191-199
- [141] Aricò, A.S.; Shukla, A.K.; Kim, H.; Park, S.; Min, M.; Antonucci, V.; *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 33-40
- [142] Hammer, B.; Nørskov, J.K.; *Surf. Sci.* 343 (1995) 211-220
- [143] Hammer, B.; Nørskov, J.K.; *Adv. Catal.* 45 (2000) 71-129
- [144] Kitchin, J.R.; Nørskov, J.K.; Barteau, M.A.; Chen, J.G.; *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10240-10246
- [145] Greeley, J.; Nørskov, J.K.; Mavrikakis, M.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* 53 (2002) 319-348
- [146] Zhang, J.; Vukmirovic, M.B.; Sasaki, K.; Nilekar, A.U.; Mavrikakis, M.; Adzic, R.R.; *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12480-12481
- [147] Zhang, J.; Vukmirovic, M.B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Adzic, R.R.; *Angewandte* 44 (2005) 2132-2135
- [148] Vasiliev, M.A.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 3037-3070
- [149] Bardi, U.; Beard, B.C.; Ross, P.N.; *J. Catal.* 124 (1990) 22-29
- [150] Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; *J. Electroanal. Chem.* 357 (1993) 201-224
- [151] Gasteiger, H.A.; Markovic, N.; Ross, J.; Cairns, E.J.; *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795-1803
- [152] Gasteiger, H.A.; Marković, N.; Ross Jr, P.N.; Cairns, E.J.; *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1825-1832
- [153] Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J.M.; *J. Power Sources* 105 (2002) 283-296
- [154] Markovic, N.M.; Ross, P.N.; *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117-229
- [155] Blurton, K.F.; Greenberg, P.; Oswin, H.G.; Rutt, D.R.; *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 559-564
- [156] Bett, J.; Lundquist, J.; Washington, E.; Stonehart, P.; *Electrochim. Acta* 18 (1973) 343-348
- [157] Kinoshita, K.; *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845-848
- [158] Peuckert, M.; Yoneda, T.; Betta, R.A.D.; Boudart, M.; *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 944-947
- [159] Sattler, M.L.; Ross, P.N.; *Ultramicroscopy* 20 (1986) 21-28

- [160] Bregoli, L.J.; *Electrochim. Acta* 23 (1978) 489-492
- [161] Watanabe, M.; Saegusa, S.; Stonehart, P.; *Chem. Lett.* 17 (1988) 1487-1490
- [162] Perez, J.; Gonzalez, E.R.; Ticianelli, E.A.; *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1329-1339
- [163] Markovic, N.; Gasteiger, H.; Ross, P.N.; *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1591-1597
- [164] Zubimendi, J.L.; Andreasen, G.; Triaca, W.E.; *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1305-1314
- [165] Ramos, S.G.; Moreno, M.S.; Andreasen, G.A.; Triaca, W.E.; *Int. J. Hydrogen Energy En prensa* (2010)
- [166] Tian, N.; Zhou, Z.Y.; Sun, S.G.; Ding, Y.; Wang, Z.L.; *Science* 316 (2007) 732-735
- [167] Gasteiger, H.A.; Kocha, S.S.; Sompalli, B.; Wagner, F.T.; *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 9-35
- [168] Thompsett, D.; *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications*, vol. 3; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 3 (2003) 467-480
- [169] Antoine, O.; Bultel, Y.; Durand, R.; *J. Electroanal. Chem.* 499 (2001) 85-94
- [170] Yano, H.; Inukai, J.; Uchida, H.; Watanabe, M.; Babu, P.K.; Kobayashi, T.; Chung, J.H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4932-4939
- [171] Dean, J.A.; *The Analytical Chemistry Handbook*; McGraw Hill, Inc.; New York; (1995) 15.1-15.5
- [172] Pungor, E.; *A Practical Guide to Instrumental Analysis*; Boca Raton, Florida; (1995) 181-191
- [173] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Ed.; New York; (1998) 905-908
- [174] Matiacevich, S.B.; *Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires*; (2008)
- [175] Wunderlich, B.; "Thermal characterization of polymeric materials" - The basis of thermal analysis; Turi, E.A. (Editor); Academic Press Inc., New York; (1981) Cap. 2, 91-234

- [176] Sperling, L.H.; Introduction to physical polymer science; John Wiley & Sons; New York; (1986) 224-295
- [177] Noel, T.R.; Ring, S.G.; Whittam, M.A.; J. Phys. Chem. 96 (2002) 5662-5667
- [178] Zeleznak, K.J.; Hosenev, R.C.; Cereal Chem. 64 (1987) 121-124
- [179] Li, Q.; Pan, C.; Jensen, J.O.; Noye, P.; Bjerrum, N.J.; Chem. Mater. 19 (2007) 350-352
- [180] Li, Q.; Jensen, J.O.; Pan, C.; Bandur, V.; Nilsson, M.S.; Schönberger, F.; Chromik, A.; Hein, M.; Häring, T.; Kerres, J.; Bjerrum, N.J.; Fuel Cells 8 (2008) 188-199
- [181] Fox, J.; Flory, P.J.; J. Appl. Phys. 21 (1950) 581-591
- [182] Lobato, J.; Cañizares, P.; Rodrigo, M.A.; Linares, J.J.; Aguilar, J.A.; J. Membr. Sci. 306 (2007) 47-55
- [183] Anderson, R.B.; J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 686-691
- [184] de Boer, J.H.; Clarendon Press, Oxford (1953)
- [185] Guggenheim, E.A.; Clarendon Press, Oxford (1966)
- [186] Wee, J.H.; Lee, K.Y.; Kim, S.H.; J. Power Sources 165 (2007) 667-677
- [187] Laborde, H.; Léger, J.-M.; Lamy, C.; J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 1019-1027
- [188] Ghosh, S.K.; Grover, A.K.; Dey, G.K.; Suri, A.K.; Defense Sci. J. 55 (2005) 63-74
- [189] Gonzalez, E.R.; Ticianelli, E.A.; Pinheiro, A.L.N.; Perez, J.; Brazil; Patente INPI 003121 (1997)
- [190] Lizcano-Valbucna, W.H.; Paganin, V.A.; Gonzalez, E.R.; Electrochim. Acta 47 (2002) 3715-3722
- [191] de Miguel, S.R.; Vilella, J.I.; Jablonski, E.L.; Scelza, O.A.; Salinas-Martinez de Lecea, C.; Linares-Solano, A.; Applied Catalysis A: General 232 (2002) 237-246
- [192] Liu, Z.; Gan, L.M.; Hong, L.; Chen, W.; Lee, J.Y.; J. Power Sources 139 (2005) 73-78
- [193] Zhang, Y.; Erkey, C.; Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5312-5317
- [194] Yasuda, K.; Nishimura, Y.; Mat. Chem. Phys. 82 (2003) 921-928
- [195] Antolini, E.; Mat. Chem. Phys. 78 (2003) 563-573

- [196] Antolini, E.; Salgado, J.R.C.; da Silva, R.M.; Gonzalez, E.R.; *Mat. Chem. Phys.* 101 (2007) 395-403
- [197] Coloma, F.; Sepulveda-Escribano, A.; Fierro, J.L.G.; Rodriguez-Reinoso, F.; *Langmuir* 10 (1994) 750-755
- [198] Li, W.; Liang, C.; Qiu, J.; Zhou, W.; Han, H.; Wei, Z.; Sun, G.; Xin, Q.; *Carbon* 40 (2002) 791-794
- [199] Steigerwalt, E.S.; Deluga, G.A.; Lukehart, C.M.; *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 760-766
- [200] Bessel, C.A.; Laubernds, K.; Rodriguez, N.M.; Baker, R.T.; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1115-1118
- [201] Klug, H.P.; Alexander, L.E.; *X-Ray diffraction procedures, for polycrystalline and amorphous materials*, 6th Ed.; John Wiley & Sons; New York; (1974)
- [202] Cullity, B.D.; Stock, S.R.; *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd Ed.; Prentice Hall; Upper Saddle River, NY; (2001)
- [203] Carpenter, G.B.; *Principles of crystal structure determination*; Benjamin; New York; (1969)
- [204] Goldstein, J.; Newbury, D.E.; Joy, D.C.; Lyman, C.E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.C.; Michael, J.R.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*; Hardcover (2003)
- [205] Maillard, F.; Savinova, E.R.; Simonov, P.A.; Zaikovskii, V.I.; Stimming, U.; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17893-17904
- [206] West, A.R.; *Solid State Chemistry and its Applications*; Wiley; New York; (1984)
- [207] Biegler, T.; Rand, D.A.J.; Woods, R.; *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 269-277
- [208] Angell, C.A.; *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1387-1392
- [209] Kauzmann, W.; *Chem. Rev.* 43 (1948) 219-256
- [210] Wunderlich, B.; *Thermochim. Acta* 432 (2005) 127-134
- [211] Sperling, L.H.; *Introduction to the Physical Polymer Science*, 2nd. Ed.; John Wiley & Sons (1992) Capítulo 8, 337 (informado como una comunicación personal de H.Starkweather, du Pont de Nemors y Compañía).
- [212] Xie, G.; Okada, T.; *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1569-1571
- [213] Takaizumi, K.; Wakabayashi, T.; *J. Solution Chem.* 26 (1997) 927-939

- [214] Dillon, R.; Srinivasan, S.; Aricò, A.S.; Antonucci, V.; J. Power Sources 127 (2004) 112-126
- [215] Jones, D.J.; Rozière, J.; Marrony, M.; Lamy, C.; Coutanceau, C.; Léger, J.M.; Hutchinson, H.; Dupont, M.; Fuel Cells Bulletin 2005 (2005) 12-15
- [216] Corti, H.R.; Nores-Pondal, F.J.; enviado. (2009)
- [217] McBrierty, V.J.; Martin, S.J.; Karasz, F.E.; J. Mol. Liq. 80 (1999) 179-205
- [218] Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, John Wiley & Sons (1982) vol. 17, 433.
- [219] Cohen, M.H.; Turnbull, D.; J. Chem. Phys. 31 (1959) 1164-1169
- [220] Gordon, J.M.; Taylor, J.S.; J. Appl. Chem. 2 (1952) 493.
- [221] Couchman, P.R.; Karasz, F.E.; Macromolecules 11 (1978) 117-119
- [222] Couchman, P.R.; Macromolecules 20 (1987) 1712-1717
- [223] ten Brinke, G.; Karasz, F.E.; Ellis, T.S.; Macromolecules 16 (1983) 244-249
- [224] Johari, G.P.; Hallbrucker, A.; Mayer, E.; Science 273 (1996) 90-92
- [225] Sugisaki, M.; Suga, H.; Seki, S.; Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968) 2591-2599
- [226] Kohl, I.; Mayer, E.; Hallbrucker, A.; Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 1579-1586
- [227] Hallbrucker, A.; Mayer, E.; Johari, G.P.; J. Phys. Chem. 93 (1989) 4986-4990
- [228] Kohl, I.; Bachmann, L.; Mayer, E.; Hallbrucker, A.; Loerting, T.; Nature 435 (2005) E1-E1
- [229] Yue, Y.; Angell, C.A.; Nature 427 (2004) 717-720
- [230] Angell, C.A.; Science 319 (2008) 582-587
- [231] Velikov, V.; Borick, S.; Angell, C.A.; Science 294 (2001) 2335-2338
- [232] Yang, R.; Qiu, X.; Zhang, H.; Li, J.; Zhu, W.; Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L.; Carbon 43 (2005) 11-16
- [233] Gamez, A.; Richard, D.; Gallezot, P.; Gloaguen, F.; Faure, R.; Durand, R.; Electrochim. Acta 41 (1996) 307-314
- [234] Stevens, D.A.; Zhang, S.; Chen, Z.; Dahn, J.R.; Carbon 41 (2003) 2769-2777
- [235] Geniès, L.; Faure, R.; Durand, R.; Electrochim. Acta 44 (1998) 1317-1327
- [236] Paulus, U.A.; Wokaun, A.; Scherer, G.G.; Schmidt, T.J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N.M.; Ross, P.N.; Electrochim. Acta 47 (2002) 3787-3798
- [237] 2009)

- [238] Gharibi, H.; Mirzaie, R.A.; Shams, E.; Zhiani, M.; Khairmand, M.; *J. Power Sources* 139 (2005) 61-66
- [239] Zhang, Y.; Toebes, M.L.; van der Eerden, A.; O'Grady, W.E.; de Jong, K.P.; Koningsberger, D.C.; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 18509-18519
- [240] Jia, N.; Martin, R.B.; Qi, Z.; Lefebvre, M.C.; Pickup, P.G.; *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2863-2869
- [241] Elezovic, N.R.; Babic, B.M.; Krstajic, N.V.; Gajic-Krstajic, L.M.; Vracar, L.; *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1991-1998
- [242] Grigoriev, S.A.; Lyutikova, E.K.; Martemianov, S.; Fateev, V.N.; *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4438-4442
- [243] Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Vasiliev, A.; Sammes, N.; *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 149-158
- [244] Le Gratiot, B.; Remita, H.; Picq, G.; Delcourt, M.O.; *J. Catal.* 164 (1996) 36-43
- [245] Van Der Klink, J.J.; *Adv. Catal.* 44 (1999) 1-117
- [246] Blakely, D.W.; Somorjai, G.A.; *J. Catal.* 42 (1976) 181-196
- [247] Jiang, J.; Yi, B.; *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 107-115
- [248] Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chatenet, M.; Pradourat, A.I.; Chainet, E.; *J. Non-Crystalline Solids* 350 (2004) 88-96
- [249] Xiong, L.; Kannan, A.M.; Manthiram, A.; *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 898-903
- [250] Medasani, B.; Park, Y.H.; Vasiliev, I.; *Phys. Rev. B* 75 (2007) 235436-235436
- [251] Jiang, Q.; Liang, L.H.; Zhao, D.S.; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6275-6277
- [252] Penn, R.L.; Oskam, G.; Strathmann, T.J.; Searson, P.C.; Stone, A.T.; Veblen, D.R.; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2177-2182
- [253] Wong, E.M.; Bonevich, J.E.; Searson, P.C.; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7770-7775
- [254] Banfield, J.F.; Welch, S.A.; Zhang, H.; Ebert, T.T.; Penn, R.L.; *Science* 289 (2000) 751-754
- [255] Penn, R.L.; Banfield, J.F.; *Science* 281 (1998) 969-971
- [256] Pacholski, Claudia; Kornowski, A.; Weller, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1188-1191

- [257] Ribeiro, C.; Lee, E.J.H.; Giraldo, T.R.; Longo, E.; Varela, J.A.; Leite, E.R.; J. Phys. Chem. B 108 (2004) 15612-15617
- [258] Lu, L.; Kobayashi, A.; Kikkawa, Y.; Tawa, K.; Ozaki, Y.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23234-23241
- [259] Giersig, M.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L.M.; J. Mater. Chem. 14 (2004) 607-610
- [260] Cho, K.S.; Talapin, D.V.; Gaschler, W.; Murray, C.B.; J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 7140-7147
- [261] Pourbaix, M.; Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, primera ed.; Pergamon Press; Bristol, Inglaterra; (1966)
- [262] Salgado, J.R.C.; Antolini, E.; Gonzalez, E.R.; J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A2143-A2149
- [263] Holscher, A.A.; Sachtler, W.M.H.; Discuss. Faraday Soc. 41 (1966) 29-42
- [264] Gottesfeld, S.; Zawodzinski, T.A.; Advances in Electrochemical Science and Engineering, vol. 5; Alkire, R.C.; Gerischer, H.; Kolb, D.M.; Tobias, C.W. (Editores); Wiley - VCH; Weinheim; (1997) 204.
- [265] Uribe, F.A.; Wilson, M.S.; Springer, T.E.; Gottesfeld, S.; Proc. Workshop on Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry, Electrochemical Soc. Proc. vol. 92-11 (1992) 494-509
- [266] Uribe, F.A.; Springer, T.E.; Gottesfeld, S.; J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 765-773
- [267] Ticianelli, E.A.; Derouin, C.R.; Srinivasan, S.; J. Electroanal. Chem. 251 (1988) 275-295
- [268] Rho, Y.W.; Srinivasan, S.; Kho, Y.T.; J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2089-2096
- [269] Rho, Y.W.; Velez, O.A.; Srinivasan, S.; Kho, Y.T.; J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2084-2089
- [270] Damjanovic, A.; Brusic, V.; Electrochim. Acta 12 (1967) 615-628
- [271] Tarasevich, M.R.; Elektrokhim. 9 (1973) 599
- [272] Kocha, S.S.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications, vol. 3; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 3 (2003) 538-565

- [273] Wheeler, D.J.; Yi, J.S.; Fredley, R.; Yang, D.; Patterson, T.; VanDine, L.; J. New Mater. Electrochem. Syst. 4 (2001) 233
- [274] Masten, D.A.; Bosco, A.D.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications, vol. 4; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 3 (2003) 714
- [275] Rodrigues, A.; Fronk, M.; McCormick, B.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications, vol. 4; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 3 (2003) 1172
- [276] Mathias, M.F.; Gasteiger, H.A.; Fundamental research and development challenges in polymer electrolyte fuel cells technology, in: Proceedings of the Proton Conducting Membrane Fuel Cells III Symposium, Salt lake City, UT, The Electrochemical Society (2002)
- [277] Jaffray, C.; Hards, G.A.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications, vol. 3; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 3 (2003) 509
- [278] Yi, J.S.; Puhalski, J.; King, C.; Abstracts of the 202nd Meeting of the Electrochemical Society, vol. MA 2002-2, Abstract No. 812, The Electrochemical Society, Salt Lake City (2002)
- [279] Markovic, N.M.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, vol. 2 (capítulo 26); Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 2 (2003) 368.
- [280] Gasteiger, H.A.; Gu, W.; Makharia, R.; Mathias, M.F.; Sompalli, B.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications, vol. 3; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 3 (2003) 593
- [281] Markovic, N.M.; Schmidt, T.J.; Stamenkovic, V.; Ross, P.N.; Fuel Cells: Fundam. Syst. 1 (2001) 105-116
- [282] Schmidt, T.J.; Gasteiger, H.A.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications, vol. 2; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 2 (2003) 316
- [283] Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology & Applications, vol. 2; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H.A. (Editores); Wiley; Chichester, UK; 2 (2003) 502

APÉNDICE

Medidas de seguridad

En gran parte del trabajo experimental de esta tesis fue necesario tratar con materiales que presentan distintos niveles de riesgo, lo que hizo indispensable la implementación de medidas de seguridad.

A continuación se enumeran las medidas de seguridad más importantes que deben tenerse en cuenta al trabajar con cada uno de estos materiales y que se adoptaron en los laboratorios donde se desarrolló la tesis. Para una información más detallada se debe recurrir a las hojas de seguridad de los componentes, cuando corresponda, y a las normas de seguridad vigentes [IRAM-ISO 15916:2004; EC No 200-659-6, UN 1230].

1 Hidrógeno

1.1 Resumen de seguridad

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido, altamente inflamable y no es tóxico. Se quema en el aire formando una llama azul pálido casi invisible. Este gas es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular. El principal peligro para la salud asociado con escapes de hidrógeno, es la asfixia producida por el desplazamiento de oxígeno en personas expuestas a altas concentraciones y también las mezclas explosivas de $H_2(g)$ /aire.

1.2 Medidas de prevención

1.2.1 Capacitación y procedimientos de seguridad

Quizá la medida preventiva más importante es la familiarización del operario con los procedimientos de seguridad. Estos procedimientos, junto con cursos de capacitación, están disponibles en las universidades e industrias químicas que utilizan hidrógeno.

De modo resumido, las personas que manipulan hidrógeno o que diseñan sistemas para hidrógeno, deben estar familiarizadas con sus propiedades químicas y físicas básicas, así como con sus riesgos. Deben ser conscientes de las capacidades y limitaciones humanas. La capacitación también debe abordar las fuentes de ignición, la prevención de la ignición, los materiales a ser utilizados en un sistema de hidrógeno, el

transporte y las precauciones de carga. Los diseñadores del sistema deben ser capacitados en las normas aceptadas y códigos. Los operadores deben tener conocimiento de los procedimientos de emergencia.

1.2.2 Ventilación

La ventilación es útil para prevenir la formación de atmósferas explosivas cuando el hidrógeno se utiliza en espacios restringidos. El principio básico de la ventilación es el de reemplazar o desplazar el aire dentro del laboratorio por aire nuevo proveniente del exterior. Las principales ventajas de la utilización de ventilación en los sistemas de hidrógeno son:

- * Evita la acumulación de gas explosivo en el interior del laboratorio.
- * Diluye el gas explosivo al permitir el ingreso de aire fresco.
- * Limita el tiempo de residencia de atmósferas explosivas.

La ventilación puede ser de dos tipos, forzada (mecánica) o natural. La selección del tipo adecuado depende de muchos factores. En este trabajo, según el laboratorio se optó por ambos tipos: ventilación natural en el INCAPE (Santa Fe) y la CNEA (Buenos Aires), y ventilación forzada en el CEA (Francia).

1.2.3 Determinación de la distancia reglamentaria

La ubicación y distancia de almacenamiento de los tubos de hidrógeno respecto de las personas y otras instalaciones deben escogerse de forma tal que minimicen, en caso que ocurrieran, los efectos de un incendio, explosión y detonación. Al seleccionar una ubicación deben tenerse en cuenta los efectos de posibles nubes de combustión y radiaciones térmicas. Las instalaciones donde se almacena el hidrógeno deben estar ubicadas al aire libre o en un depósito construido especialmente para este fin.

Para un dado sistema de hidrógeno, los factores que influyen en la determinación de las distancias reglamentarias de seguridad son: la ubicación (al aire libre, sala independiente, etc) y el volumen de hidrógeno almacenado.

1.3 Medidas de detección

1.3.1 Detección de fugas de hidrógeno

Los riesgos más importantes debido a una liberación no deseada de hidrógeno están relacionados con la posibilidad que se generen condiciones explosivas. En aire la mezcla explosiva se genera para concentraciones entre 4 y 75 % en volumen de hidrógeno.

El sensor debe ser compatible con otros equipos de seguridad como el de detección de incendios y las unidades de corte de suministro. La unidad de detección no debe ser una fuente de ignición. El número y la distribución de los puntos de detección dependen principalmente del flujo probable de fuga, el grado de ventilación y las dimensiones de la zona. El sistema de detección debe incluir alarmas sonoras y visuales. El mantenimiento de los sensores es muy importante ya que ayuda a mantener en un nivel óptimo su rendimiento.

1.3.2 Detección de llamas de hidrógeno

El hidrógeno arde con una llama azul pálida, no emite luz visible o humo, genera poco calor y es difícil de detectar por percepción humana. Por esto se hace necesario el uso de detectores de llamas de hidrógeno que en algunos casos cuentan con sistemas de imágenes especiales que facilitan la determinación del tamaño y ubicación de las mismas.

1.4 Medidas de emergencia

1.4.1 Mitigación

En caso de incendio el suministro de hidrógeno debe ser interrumpido tan pronto como sea posible, ya que por más que se extinga la llama existe siempre el peligro de reignición o explosión. Incluso si las llamas se extinguen sin cortar el suministro puede ocurrir una explosión. Por otra parte, cualquier superficie metálica cercana debe ser enfriada con agua u otros medios, puesto que son probables fuentes de reignición.

Como extintor del fuego puede utilizarse agua. Las llamas pequeñas pueden ser extinguidas con extintores de polvo químico seco o dióxido de carbono, nitrógeno o vapor de agua.

1.4.2 Procedimiento de emergencia

Los procedimientos de emergencia utilizados para el hidrógeno son en cierta medida similares a los de otros combustibles gaseosos. Puesto que los incendios de

hidrógeno no son fáciles de extinguir, debe hacerse una planificación adecuada del procedimiento de emergencia. La estrategia de emergencia debe basarse en la identificación sistemática de los riesgos y su evaluación. El objetivo debe ser la minimización del riesgo para las personas. La comunicación es un elemento clave en cualquier plan de emergencia. Una comunicación eficaz involucra medidas técnicas, organización, procedimientos y formación adaptados a cada individuo y a la estrategia global.

2 Metanol

2.1 Resumen de seguridad

Derivado del gas natural, el metanol es un hidrocarburo, compuesto por carbón, hidrógeno y oxígeno (CH_3OH). Es un líquido incoloro (alcohol), neutro, polar y fácilmente inflamable. Es tóxico por inhalación, por contacto con la piel y por ingestión, presenta peligro de efectos irreversibles muy graves, pudiendo incluso provocar la muerte.

2.2 Medidas de prevención

2.2.1 Capacitación, procedimientos y ventilación

Todo el personal debe estar al tanto de las características peligrosas del metanol, y tener precaución para evitar el contacto con el producto. Bajo cualquier condición debe evitarse la respiración prolongada o repetida de vapores del metanol.

Para tener condiciones de trabajo seguras se requiere de ventilación apropiada. El tipo de ventilación dependerá de factores tales como espacios confinados, temperatura, corrientes de convección y la dirección del viento, lo cual debe considerarse al determinar la ubicación, el tipo y la capacidad del equipo.

El metanol debe ser almacenado siempre dentro de sistemas cerrados o de contenedores aprobados y dejarlos abiertos en la atmósfera. Conservar alejado de fuentes de calor, fuentes de ignición, agentes de oxidación, ácidos, halógenos, bases y aminas. Los envases se deben etiquetar de acuerdo con las regulaciones y requisitos locales.

Cuando se manejen grandes cantidades de metanol, deben instalarse duchas de seguridad provistas de sistemas rápidos de apertura de válvulas y con protección

anticongelante. Se debe contar con aparatos respiratorios y equipos de resucitación de fácil acceso.

2.2.2 Equipo de protección personal

El nivel de riesgos de exposición al metanol dictaminará el nivel adecuado de equipo de protección personal (EPP) que se requiera.

Como mínimo, se recomienda usar gafas de seguridad y guantes apropiados para la tarea. Dependiendo de la situación, el EPP puede también incluir calzado apropiado, protectores faciales, protección respiratoria, ropa resistente al fuego o trajes químicos.

2.2.3 Fuentes de exposición al metanol

La exposición al metanol puede ocurrir mediante la absorción, contacto con los ojos, inhalación o ingestión.

Absorción:

Los efectos adversos del contacto con la piel no son serios si se evita la exposición repetida y excesiva.

Contacto con los ojos:

El metanol es un irritante ocular suave a moderado. Una alta concentración de vapores o contacto directo del líquido con los ojos, causa irritación, lagrimeo y ardor.

Inhalación:

El tipo más frecuente de exposición al metanol es la inhalación de sus vapores. El valor límite de exposición al metanol (TLV en inglés), determinado por un promedio temporal (TWA en inglés), es 200 ppm. Esta es la concentración media máxima a la que un trabajador puede exponerse en un período continuo de ocho horas.

El límite de exposición al metanol de corta duración (STEL en inglés) es 250 ppm. El STEL fija límites en las exposiciones por períodos de hasta 15 minutos, cuatro veces por día con por lo menos 60 minutos entre cada período, siempre y cuando el individuo no sufra ninguna irritación o malestar.

Es importante observar que el umbral olfativo del metanol es varias veces más alto que el TLV-TWA.

Ingestión:

La ingestión del metanol por vía oral puede plantear una amenaza seria a la vida. Una cantidad de metanol entre 30 a 120 ml puede ser fatal. La ingestión produce efectos

similares al de la inhalación de vapores, pero con mayor severidad y velocidad en la aparición de síntomas.

2.3 Medidas de emergencia

2.3.1 Primeros auxilios

En el caso de que el metanol contacte la piel, quite la ropa contaminada al paciente. Lave con agua y jabón durante 15 minutos. Obtenga atención médica si se presenta una irritación.

En el caso de contacto con los ojos, enjuague inmediatamente con agua corriente por un mínimo de 15 minutos, asegurándose de lavarlos por completo abriendo los párpados con los dedos. Obtenga atención médica.

En el caso de inhalación de vapores de metanol, mueva a la víctima a un área bien ventilada, pero únicamente si es seguro hacerlo. Si no respira debido a los vapores inhalados, brindarle respiración artificial.

Debido a la posibilidad de una demora en la aparición de enfermedades más serias, es importante obtener atención médica.

La ingestión del metanol es un riesgo de muerte. Los síntomas pueden demorar entre 18 a 24 horas posteriores a la ingestión. No induzca el vómito. Lleve el paciente al médico. El individuo debe permanecer bajo atención y cuidadosa observación médica por varios días.

2.3.2 Técnicas para combatir incendios

Las llamas de metanol son prácticamente invisibles bajo la luz del día, sin producción de hollín o humo. Pueden ser detectadas a partir del calor generado, radiación del calor, o por el quemado de materiales en el área afectada.

Los incendios pueden extinguirse utilizando agua, polvos químicos secos, dióxido de carbono (CO₂), o espumas resistentes al alcohol.

Debe tenerse en cuenta que el metanol puede volver a encenderse espontáneamente, debido a las altas temperaturas ambientales que pueden superar la temperatura de autoignición.

El agua actúa como refrigerante y como diluyente del metanol al punto donde ya no sea más inflamable. La cantidad de agua requerida será tres a cuatro veces mayor que el volumen de metanol.

Los sistemas de rocío permanente de agua son muy eficaces para controlar los fuegos potencialmente grandes en su primera etapa. El uso de espumas sintéticas resistentes al alcohol (ARAF) es una manera eficaz para combatir grandes incendios.

2.3.3 Equipo de protección personal para combatir incendios

Es importante hacer una evaluación detenidamente de cuáles son los peligros de la exposición a productos químicos o a temperaturas elevadas. Los equipos de vestimenta normales contra incendios no son suficiente protección ante el metanol.

Además de los vapores del metanol, los bomberos pueden exponerse a productos combustibles como el formaldehído y el monóxido de carbono, que se forman bajo condiciones de falta de oxígeno. Por lo tanto, el personal de bomberos debe usar máscaras completas de presión positiva, con aparatos respiratorios autónomos o una línea de oxígeno.

La protección química puede ser provista por ropa, guantes y calzado impermeables. Los materiales adecuados incluyen por ejemplo: neoprene o caucho polivinílico.

3 Nanomateriales

Los nanomateriales poseen un tamaño tan pequeño, entre los 1 y 100 nm, que les proporciona un elevado carácter distintivo, en cuanto a sus propiedades físico-químicas y capacidad de respuesta. El impulso de los nanomateriales está siendo acompañado de una creciente toma de conciencia de los riesgos potenciales asociados, tanto para la salud como para el medioambiente. Estos grandes interrogantes acerca de los riesgos de las nanotecnologías surgen debido a los insuficientes datos epidemiológicos y toxicológicos, como a los limitados recursos de medición para poder cuantificar su efecto.

La reducción del tamaño a escala nanométrica cambia las características de las partículas, debido principalmente a la mayor relación superficie/volumen. No hay todavía ningún paradigma que anticipe el significado de cualquiera de estos cambios de características, por lo que la evaluación de seguridad de las nanopartículas y nanoestructuras no puede basarse en el perfil toxicológico y ecotoxicológico del material macroscópico, determinados históricamente. El comportamiento biológico de

las nanopartículas se determina por su composición química, incluyendo revestimientos superficiales, la disminución en el tamaño y los correspondientes cambios en las propiedades fisicoquímicas, el aumento de la relación superficie/volumen y su forma.

Aunque están surgiendo cada vez más en la literatura, los estudios relativos a la toxicidad de las nanopartículas son todavía escasos. La información disponible sobre el comportamiento y la toxicidad de las partículas proviene principalmente de estudios sobre inhalación de nanopartículas. Sólo para citar un ejemplo, un mecanismo probable de toxicidad de las nanopartículas es la inducción de especies reactivas de oxígeno y el consecuente estrés oxidativo en células y órganos.

No existen disposiciones legales específicas sobre la protección de los trabajadores que puedan estar expuestos a los nanomateriales, y a las nanopartículas en particular. Sin embargo, esta falta de disposiciones no significa una falta total de obligaciones en relación al uso de estos productos y / o componentes.

Las nanopartículas y nanomateriales en su conjunto, deben cumplir con las disposiciones legales aplicables a las sustancias químicas en general. Un ejemplo de estas disposiciones puede encontrarse en la legislación REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals). Otro ejemplo, son los informes elaborados por la AFSSET (Agencia francesa de seguridad sanitaria del ambiente y el trabajo), una de las instituciones comprometidas con el estudio de los riesgos para la salud y el medio ambiente, de los nanomateriales.

Los nanomateriales en forma de polvo seco son los que plantean el mayor riesgo de exposición por inhalación y deben ser manipulados con cuidado para minimizar la generación de polvo en el aire y reducir al mínimo el contacto dérmico.

Lo que sigue son algunas prácticas de seguridad mínimas que deben tenerse en cuenta al momento de trabajar con nanomateriales.

- Evitar la inhalación, ingestión o contacto con la piel.
- Confinamiento total del proceso de manipulación de las partículas: las nanopartículas secas deben ser manipuladas dentro de una caja de guantes adecuada. Cuando se manipula o transporta material fuera de la caja de guantes, los operarios deben usar equipo de protección, incluyendo gafas de seguridad, delantal de laboratorio y guantes.

- Los nanomateriales deben almacenarse en un lugar cerrado y confinado.
- Una vez en solución, las nanopartículas pueden ser manipuladas en las mesadas del laboratorio. Al poner las partículas en solución, el operario debe evitar hacer movimientos rápidos o violentos, que puedan provocar derrames o dispersar partículas en el aire. Los operarios deben usar equipo de protección, incluyendo gafas de seguridad, delantal de laboratorio y guantes.
- Para el transporte de nano-materiales debe utilizarse un dispositivo de contención secundaria sellado.
- Debe realizarse una limpieza regular de las mesadas de laboratorio, pisos y otras superficies; llevando un cronograma de limpieza documentado. La solución de limpieza debe ser compatible con la solución en que se suspenden las nanopartículas.
- Los derrames de nanopartículas deben limpiarse inmediatamente utilizando los procedimientos de mitigación desarrollados por el laboratorio.
- Los residuos de nanopartículas deben ser etiquetados y dispuestos de acuerdo a las normas de gestión de residuos peligrosos.
- No se debe comer, ni beber en los laboratorios y áreas controladas.

Publicaciones y presentaciones a Congresos

- Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods.

F. J. Nores-Pondal, I.M. J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S. R. de Miguel, O. A. Scelza y H. R. Corti, Int. J. Hydrgen Energy, 34, 8193-8203 (2009).

- Low Temperature thermal properties of Nafion 117 membranes in water and methanol-water mixtures. H. R. Corti, F. J. Nores-Pondal, M. P. Buera. J.Power Sources, 161, 799-805 (2006).

- Thermal properties of H_3PO_4 -doped PBI and ABPBI membranes in water and methanol-water mixtures.

F. J. Nores-Pondal, M. Pilar Buera y H. R. Corti, J. Power Sources, En prensa.

- The glass transition temperatures of the P_2O_5 - H_2O system.

H. R. Corti y F. J. Nores-Pondal, J. Phys. Chem. B, en revisión.

- Caracterización morfológica y electroquímica de electrocatalizadores para celdas de combustible de membrana de intercambio de protones.

F. J. Nores Pondal, J. Vilella, G. Abuin, S. de Miguel, O. Scelza y H. R. Corti. XIV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Termas de Río Hondo, Santiago del Estero, Abril de 2005.

- Caracterización de materiales para celdas de combustible de membrana de intercambio de protones.

H. R. Corti, F. J. Nores-Pondal, G. Abuin, J.I. Vilella, S.R. de Miguel y O.A. Scelza. 1^{er} Congreso Nacional de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. HYFUSEN 2005, Bariloche, 8-10 de junio de 2005.

- Propiedades térmicas de membranas de Nafion en agua y mezclas agua-metanol.

F. J. Nores-Pondal, M.P. Buera y H.R. Corti. Segundas Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno. Buenos Aires, 24-26 de julio de 2006.

- Caracterización de catalizadores para celdas PEM. Efecto del sustrato y método de preparación.

J. Vilella, F. J. Nores-Pondal, S. de Miguel, O. Scelza, H. Troiani y H.R. Corti. Segundas Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno. Buenos Aires, 24-26 de julio de 2006.

- Thermal and transport properties of membranes for PEM and DMPEM fuel cells.

H. R. Corti, G. Abuin, F. J. Nores-Pondal y L. Diaz. NHA Annual Hydrogen Conference 2007. San Antonio (Texas, EEUU), 19-22 marzo de 2007.

- Propiedades térmicas de membranas de Nafion conteniendo agua y mezclas agua-metanol

F. J. Nores-Pondal, M. P. Buera y H. R. Corti. XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Tandil, 17-20 de Abril de 2007.

- Propiedades térmicas a baja temperatura de membranas de Nafion en agua y agua-metanol.

F. J. Nores-Pondal, M. P. Buera y H. R. Corti. Segundo Congreso Nacional y Primer Congreso Iberoamericano, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (Hyfusen 2007). 12-15 Junio de 2007. Posadas, Misiones.

- Nuevos electrocatalizadores para las reacciones ORR y HOR de pilas PEM y DMPEM.

F. J. Nores-Pondal, A. A. Franco, N. Guillet, H. R. Corti; Exposición Oral. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, 18-21 de Mayo de 2009.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC