



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**ESTUDIO DEL EFECTO DEL MÉTODO DE
DESARROLLO DE LA MEA EN EL FUNCIONAMIENTO
DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE
TIPO PEM.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA

ENERGÍA - SOLAR FOTOVOLTAICO

P R E S E N T A:

M.I. BEATRIZ ESCOBAR MORALES

TUTOR
DR. XAVIER MATHEW



Centro de Investigación
en Energía

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Dr. Sebastian Pathiyammatom Joseph

Secretario: Dr. Xavier Mathew

Vocal: Dr. Gonzalo González Rodríguez

1er Suplente: Dr. Sergio Gamboa Sánchez

2do Suplente: Dr. Alberto Álvarez Gallegos

Centro de Investigación en Energía-UNAM

Temixco, Morelos

Tutor de Tesis

Dr. Xavier Mathew

Firma

Y su corazón no aguantó.....

A mi madre

A mis hermanos

A mis amigos:

*Los que están llegando
los que se están cayendo
los que se están levantando
los que se están buscando
a los perdidos, a los olvidados
a los que ya se fueron
a todos les digo:*

*¡Hasta pronto amigos míos!
Volveremos a vernos,
Gentes como nosotros no pueden perderse.*

¡Gracias por su amistad!

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma México y al Centro de Investigación en Energía, por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de tesis.

Al Dr. Xavier Mathew, por su apoyo y disposición en la realización de este trabajo.

A los integrantes del comité tutorial y miembros del jurado: Dr. Sebastian Pathiyammatom Joseph, Dr. Gonzalo González Rodríguez, Dr. Sergio Gamboa Sánchez y al Dr. Alberto Álvarez Gallegos, por el tiempo que dedicaron a este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron enriquecer el mismo.

Al CONACYT, por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios de doctorado.

Agradezco al CIAM-CONACYT, número 42146 y al PAPIIT-UNAM, número IN113707 por el apoyo económico brindado a través de los diferentes proyectos.

Al Dr. Dwigth Acosta por las facilidades otorgadas en el uso del equipo de TEM.

A los técnicos M.C. Gildardo Casarrubias Segura, M.C. Carlos Magaña, M.C. Mary Cruz Reséndiz y al Ing. Francisco Ginez Carvajal por los diferentes apoyos prestados en la realización de este trabajo.

Al Ing. Jaime Villalobos Gómez por su cooperación en los trabajos realizados en el taller mecánico del CIE-UNAM.

Al Dr. German Pérez Hernández por todo el apoyo recibido. Gracias por tu amistad.

Finalmente agradezco de forma muy especial la asistencia y colaboración del M.I Romeli Barbosa Pool..... Gracias por el intercambio de estrellas, al lenguaje de los corazones, y por hacer del cielo azul una fiesta. Que cada nuevo comienzo nos sorprenda juntos!

Contenido

Introducción	1
Resumen	5
Abstract	6
Objetivos	7
CAPITULO I Fundamentos de las celdas de combustible tipo PEM	
1.1 Celda de combustible	8
1.1.1 Principios básicos de las celdas de combustible	9
1.1.2 Voltaje a circuito abierto (Voc)	9
1.1.3 Operación de una celda de combustible	10
1.1.4 Sobrepotenciales en una celda de combustible	11
1.1.4.1 Sobrepotencial por activación	11
1.1.4.1.1 Densidad de corriente de intercambio (i_0)	12
1.1.4.2 Sobrepotencial por resistencia óhmica	13
1.1.4.3 Sobrepotencial por concentración	13
1.2 La celda de combustible tipo PEM	15
1.2.1 Ensamble membrana electrodo (MEA)	15
1.2.1.1 Membranas electrolíticas de polímeros sólidos	17
1.2.2 Difusores de gas	19
1.2.3 Platos bipolares	20
1.2.4 El catalizador	21
CAPITULO II Síntesis y caracterización de nanopartículas	
2.1 Las nanopartículas	24
2.1.1 Técnicas de crecimiento y caracterización de las nanopartículas metálicas	26
2.1.2 Nanopartículas metálicas en estado coloidal	26
2.1.2.1 Efecto del polímero en la preparación de las nanopartículas metálicas	29

2.1.3	Preparación de las dispersiones coloidales de las nanopartículas de platino	29
2.2	Método de impregnación	30
2.3	Técnicas de caracterización de las nanopartículas	30
2.3.1	Características ópticas	30
2.3.2	Microscopia electrónica de transmisión	31
2.4	La celda electroquímica	31
2.4.1	Voltamperometría	31
2.4.2	Corriente límite en el electrodo de disco rotatorio (EDR)	33
2.4.2.1	Montaje experimental del EDR	35
2.4.3	Voltamperometría cíclica	35
2.4.4	Voltamperometría de barrido lineal y curvas de polarización	36
2.5	Impedancia electroquímica	36
2.5.1	Conductividad de las membranas	37
2.5.1.1	Medición de la conductividad	38
2.6	Las nanopartículas y las celdas de combustibles	38
2.6.1	Status de la reacción de reducción de oxígeno (ORR)	39
2.6.2	Material soporte de las nanopartículas	40

CAPITULO III Resultados experimentales de las nanopartículas

3.1	Síntesis de las nanopartículas monometálicas de Pt	41
3.1.1	Microscopía electrónica de transmisión de las dispersiones coloidales de Pt	42
3.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	47
3.3	Características ópticas de las dispersiones coloidales de Pt	47
3.4	Efecto de PVP	49
3.5	Efecto del NaBH ₄	50
3.6	Caracterización electroquímica	51
3.6.1	Síntesis y caracterización de los electrodos	51
3.6.2	Voltamperometría cíclica	51
3.6.2.1	Reacción de electroreducción de oxígeno (curvas de polarización del EDR)	54
3.6.2.2	Pendientes de Tafel	57

CAPITULO IV Aplicación de las nanopartículas de Pt en una celda de combustible tipo PEM

4.1	Impregnación de nanopartículas de Pt sobre Nafion [®]	61
4.1.1	Características ópticas de las membranas impregnadas	62
4.1.2	Resistividad de las membranas impregnadas	62

4.1.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las membranas de Nafion [®] impregnadas	64
4.1.4	Composición química (Espectrometría de Energía Dispersiva, EDS)	65
4.1.5	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de las membranas de Nafion [®] impregnadas	67
4.2	El ensamble	67
4.3	Métodos de depósito del material catalizador	68
4.4	Método convencional	68
4.4.1	Depósito del catalizador	68
4.5	Caracterización de la celda	69
4.5.1	Curva I-V	69
4.5.2	Tafel	72
4.6	Método no convencional	72
4.6.1	Nanopartículas de Pt soportadas sobre carbón	72
	Conclusiones	75
	Referencias	78

Introducción

La contaminación y el calentamiento global han llevado a la necesidad de reducir las emisiones de CO₂, y a buscar nuevas tecnologías con cero por ciento de emisiones contaminantes. Durante los últimos años se ha desarrollado un gran interés en la expansión de tecnologías basadas en celdas de combustibles. La industria de vehículos de motor también se ha dado a la tarea de la búsqueda de combustibles de alta eficiencia la cual es requerida para aspirar a tecnologías capaces de eliminar las emisiones contaminantes. La meta principal es la emisión cero en vehículos. Cientos de compañías en todo el mundo están trabajando en celdas de combustible. Las bases son fuertes. El país que desarrolle tecnología para celdas de combustible tendrá la llave para la siguiente generación de producción de energía. Las celdas de combustible son una alternativa eficiente en la generación de energía eléctrica para nuestro país frente al problema de desabastecimiento eléctrico que nos veremos enfrentados en los próximos años, debido a los actuales sistemas eléctricos. En consecuencia, existiendo la tecnología y los recursos energéticos, depende de nosotros implementarla, operarla y mantenerla.

Las celdas de combustible permiten promover una diversidad de combustibles y una transición hacia fuentes de energía renovables. Así, una variedad de distintos combustibles pueden ser usados en éstas alternativas, combustibles tales como hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y gas licuado de petróleo. Existen varios tipos de celdas de combustible, las cuales están en diferentes etapas de desarrollo. Típicamente las celdas de combustible son clasificadas por su electrolito (y abreviadas por sus siglas en inglés): Ácido fosfórico (PAFC), Alcalinas (AFC), Carbonatos Fundidos (MCFC), Óxidos Sólidos (SOFC) y Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC).

Una parte fundamental en el desarrollo de las celdas de combustible tipo PEM es sin duda el ensamble membrana electrodo y sobre todo la actividad catalítica de la misma. La baja temperatura de operación de las PEM requiere catalizadores de platino para promover la reacción electroquímica. Las celdas de combustible tipo PEM que utilizan como combustible metanol son susceptibles a desactivarse por el CO presente en el combustible de alimentación a bajas temperaturas y su alto costo ha creado la necesidad de buscar y sintetizar nuevos sistemas catalíticos menos costosos y sensibles al CO para acelerar su comercialización. Partículas metálicas con una estructura bien definida y tamaños entre 2-4 nm son una de las prometedoras alternativas para resolver este problema.

Utilizar catalizadores nanoestructurados es una opción viable cuando el combustible utilizado para alimentar la celda es el hidrógeno debido a que el menor tamaño de las partículas confiere una mayor área activa del catalizador en donde es posible realizar la reacción electroquímica de la celda. Los materiales nanoestructurados han trazado un esfuerzo interdisciplinario, sus propiedades físicas y químicas han sido encontradas fructíferas. La preparación de partículas de tamaño coloidal ha sido siempre de gran interés para la comunidad científica debido a que muchas propiedades de los materiales dependen no solamente de la composición química, si no también del tamaño y la forma de la partícula [1-5]. Su aplicación como precursores para la manufactura de catalizadores a partir de coloides metálicos surge de la alta actividad catalítica en muchas reacciones químicas [6-7], aunque todavía no se han alcanzado conclusiones con respecto a la influencia del tamaño y estructura de las nanopartículas en la actividad electrocatalítica, esta sigue siendo un tema de gran interés. Las nanopartículas metálicas han sido obtenida usando varios métodos: térmicos [8], fotoquímicos [9], y electroquímicos [10] por citar algunos ejemplos. Los métodos químicos involucran el crecimiento de partículas nanométricas que han sido sintetizadas a partir de la reducción de los correspondientes iones metálicos en presencia de diferentes solventes y materiales orgánicos como ligantes, surfactantes o polímeros. Varios parámetros han sido modificados para controlar el tamaño de las partículas como el estabilizador, el agente reductor y el solvente. Con la mayoría de los métodos anteriormente mencionados es posible controlar el tamaño de la partícula metálica pero no la orientación cristalográfica. En lo que respecta a la estructura de las partículas, el tamaño y los planos de orientación juegan un rol esencial. No obstante, la síntesis de las nanopartículas con buena dispersión es un primer paso, lo siguiente es soportar estas dispersiones coloidales sobre carbón y obtener nanopartículas de Pt bien dispersadas sobre materiales de soporte.

Entre las más importantes aplicaciones de las nanopartículas de Pt soportadas sobre carbón son las celdas de combustible tipo PEM, una de las principales reacciones en la celda de combustible es la reacción de reducción de oxígeno, es sabido que el mejor material que lleva a cabo esta reacción es el Pt, sin embargo su alto costo representa un problema, es por eso que se concentran esfuerzos en la reducción de la cantidad de Pt presente en los electrodos, ya se por medio de aleaciones o mediante la reducción del tamaño de la partícula. La versatilidad de los materiales nanoestructurados permite utilizarlos en diferentes aplicaciones de las celdas de combustible.

Los sistemas convencionales de fabricación de la MEA tiene como inconveniente altos costos de fabricación debido a las cantidades de Pt utilizadas, el método no convencional permitirá reducir significativamente las cantidades de Pt y por consiguiente abaratar los costos de producción de los ensambles.

Uno de los objetivos más importantes de este proyecto de investigación es la preparación de nanopartículas metálicas de Pt con un control en el tamaño, forma, composición, estructura y homogeneidad de las partículas. Es claro que la existencia de las nanopartículas metálicas y sus aplicaciones ya existían desde tiempo atrás, pero el interés por sintetizar, organizar y diseñar nuevos materiales a escala nanométrica con propiedades bien controladas es muy reciente. Las dispersiones coloidales así preparadas han sido estables para diversas aplicaciones específicas independientes del soporte, el gran interés surge de la alta actividad catalítica que presentan las nanopartículas.

Para lograrlo se planteó la revisión de conceptos fundamentales sobre nanopartículas metálicas así como su importancia en el ámbito tecnológico. Describimos el método experimental utilizado para obtener nanopartículas monometálicas de Pt en estado coloidal en presencia de polímeros (polivinilpirrolidona, PVP) y del agente reductor, NaBH_4 . Sintetizarlas y caracterizarlas es uno de los objetivos. En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades ópticas de las dispersiones coloidales de Pt así como su análisis de TEM. Para la química analítica, la importancia de color de las soluciones se basa en el hecho de que la radiación absorbida es característica del material que está siendo absorbido [11] y están relacionados con el tamaño de las partículas. Estas propiedades son frecuentemente relacionadas a través de la espectroscopía de absorción óptica en el rango UV-vis [12,13], la cual es una técnica donde se realiza la medición e interpretación del cambio en la radiación electromagnética absorbida o emitida por las partículas. La microscopía de electrones (TEM) es una de las técnicas que ha jugado un papel clave en el estudio de las nanopartículas. Sin embargo, esta técnica solo proporciona evidencia indirecta del arreglo atómico de las partículas. La actividad de los electrodos preparados mediante la impregnación de nanopartículas metálicas de Pt soportadas sobre carbón fueron estudiadas mediante la técnica de disco rotatorio, para su aplicación en la reacción de reducción de oxígeno [14-17] mediante técnicas electroquímicas como voltametría cíclica y voltametría lineal.

Este proyecto de tesis propone una alternativa para desarrollar un ensamble membrana electrodo (MEA) del tipo no convencional de una celda de combustible tipo PEM mediante el soporte de las nanopartículas de Pt sobre carbón. Después de sintetizar partículas de platino con tamaño menor a los 5 nm se desarrolló un proceso para soportar las partículas obtenidas sobre carbón, posteriormente se prepararon electrodos que fueron analizados mediante la técnica de electrodo disco rotatorio para conocer los parámetros cinéticos de los catalizadores obtenidos y por último fueron aplicados como material catalizador en un ensamble membrana electrodo para su caracterización en una estación de prueba de celdas de combustible.

Otra alternativa planteada para desarrollar un ensamble membrana electrodo (MEA) del tipo no convencional en una celda de combustible tipo PEM es mediante la impregnación de nanopartículas de Pt sobre Nafion[®], al estar el catalizador en contacto directo con la membrana y al realizarse la reacción electroquímica el trabajo que tiene que realizar el ion hidrógeno para ser colectado en el cátodo disminuye, además, si se logra una distribución homogénea de tal forma que todos los sitios activos sean utilizados es posible reducir la cantidad de material catalizador presente en la membrana. Con la finalidad de alcanzar este objetivo, se utilizó un método sencillo de impregnación de la membrana en dispersiones coloidales de Pt, el cual consiste en sumergir la membrana durante diferentes períodos de tiempo en la dispersión coloidal bajo condiciones establecidas.

Las caracterizaciones realizadas a las membranas de Nafion 117 impregnadas incluyen espectroscopía UV-Vis, microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de barrido electrónico (SEM), espectrometría de energía dispersiva (EDS) e impedancia electroquímica.

Actualmente en nuestro país, se ha comenzado a trabajar sobre celdas de combustible, este es un proceso largo que todavía está iniciando. El estudio del efecto de los diversos catalizadores que pueden ser utilizados en una celda de combustible y la manera de aplicarse a este dispositivo será prioridad en esta tesis.

Resumen

Esta tesis describe la síntesis, caracterización y aplicación de las nanopartículas metálicas de Pt. La técnica utilizada para la síntesis de las dispersiones coloidales fue la reducción química. Para las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Pt se prepararon soluciones de tetracloruro de platino (PtCl_4), el material cristalino correspondiente fue disuelto en metanol a temperatura ambiente. A continuación se agregó poli (N-vinil-2-pirrolidona) como polímero protector. Finalmente, una solución de NaBH_4 fue agregada a la solución resultante. Una dispersión coloidal estable, homogénea y de coloración amarillo oscuro fue el resultado de la adición del NaBH_4 . Se prepararon tres dispersiones coloidales de Pt con molaridades de 2.61 m mol, 1.3 m mol y 0.71 m mol, al variar la cantidad de Pt presente en las soluciones se controló el tamaño de las partículas obteniéndose tamaños de 8.5, 5.5 y 2.5 nm respectivamente. Las dispersiones coloidales de Pt se estudiaron mediante las técnicas de absorbancia y microscopía electrónica de transmisión. Para la síntesis de los electrodos del material catalítico se prepararon tintas de PtCl_4 soportadas sobre carbón, el material soporte correspondiente fue el carbón Vulcan el cual fue disuelto en peróxido de hidrógeno y puesto en evaporación. Posteriormente, al material resultante se agregó 1 mm de dispersión coloidal de nanopartículas de PtCl_4 y se prosiguió la evaporación. Al polvo resultante se le realizó un horneado a 330°C durante 20 minutos en atmósfera inerte de nitrógeno. Se construyeron tres electrodos de Pt los cuales fueron analizados mediante voltamperometría cíclica y lineal con la finalidad de conocer los parámetros electroquímicos. Los materiales obtenidos fueron probados como electrodos en una celda de combustible tipo PEM. Las dispersiones coloidales de nanopartículas de Pt fueron impregnadas sobre membranas de Nafion[®] a diferentes tiempos de inmersión 5, 10 y 15 minutos, la resistividad de las membranas impregnadas fue determinada mediante la técnica de impedancia electroquímica. Las membranas impregnadas se caracterizaron mediante la técnica de absorbancia y microscopía electrónica de barrido, posteriormente se probaron en una celda de combustible tipo PEM.

Abstract

This thesis describes the synthesis, characterization and application of Pt metallic nanoparticles. The technique used for the synthesis of the colloidal dispersion was the chemical reduction platinum tetrachloride (PtCl_4) solutions were prepared for the colloidal dispersions of Pt monometallic nanoparticles, the corresponding crystalline material was dissolved in methanol room temperature. Next, poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) was added like protective polymer. Finally, a NaBH_4 solution was added to the resulting solution. A stable, homogeneous and dark yellow coloration colloidal dispersion was the result of the NaBH_4 addition. Three Pt colloidal dispersions were prepared with 2.61 m mol, 1.3 m mol and 0.71 m mol, when varying the Pt amount in the solutions the particles size were controlled, obtaining sizes as large as 8.5, 5.5 y 2.5 nm respectively. The Pt colloidal dispersions were studied by absorbance and electronic microscopy of transmission techniques. Inks of PtCl_4 were prepared on coal for the synthesis of the catalytic material electrodes, the corresponding support material was Vulcan coal, it was dissolved in hydrogen peroxide and evaporated. Later, 1 mm of PtCl_4 colloidal suspension of nanoparticles was added to the resulting material and the evaporation was continued. A 330°C annealed was made to the resulting dust for 20 minutes in inert atmosphere of nitrogen. Three Pt electrodes were built which were analyzed by cyclical and lineal voltamperometry with the purpose of knowing the electrochemical parameters. The obtained materials were tested like electrodes in a fuel cell PEM type. The colloidal dispersion of Pt nanoparticles were impregnated on Nafion[®] membranes in different times of immersion 5, 10 and 15 minutes, the resistivity of the impregnated membranes were determined by electrochemical impedance technique. The impregnated membranes were characterized by absorbance and electronic microscopy of sweeping techniques, later they were tested in a fuel cell PEM type.

Objetivos

- Síntesis de las dispersiones coloidales de Pt.
- Soporte de las nanopartículas metálicas de Pt sobre carbón.
- Elaboración de electrodos con nanopartículas de Pt y estudio de sus parámetros cinéticos mediante técnicas electroquímicas.
- Aplicación de los electrodos elaborados con nanopartículas metálicas de Pt en una celda de combustible tipo PEM.
- Depósito de nanopartículas de Pt sobre Nafion[®].
- Estudio del efecto de los métodos de aplicación del electrodo sobre la membrana intercambiadora de protones en la densidad de corriente de intercambio en una celda de combustible tipo PEM.
- Fabricación de un ensamble membrana electrodo (MEA) para una celda de combustible tipo PEM.

Capítulo I

Fundamentos de las celdas de combustible tipo PEM

Las celdas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) entregan una alta densidad de energía, la cual ofrece bajo peso, bajo costo y volumen. La membrana inmobilizada simplifica el sellado en los procesos de producción, reduce la corrosión y proporciona más larga vida a la celda. Las PEMFC operan a baja temperatura, permitiendo una rápida e inmediata respuesta a los cambios en la demanda de la densidad de energía. El sistema de las PEMFC se presenta como opción viable para aplicaciones vehiculares.

1.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten energía química en energía eléctrica directamente, mediante un proceso en el cual combinan electroquímicamente un combustible y un oxidante con alta eficiencia y sin generar ningún tipo de contaminante. Este proceso produce corriente eléctrica, calor útil y agua 100 % pura. Las celdas de combustible son más eficientes que los sistemas tradicionales de generación de energía eléctrica. En la figura 1.1 se ejemplifica el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

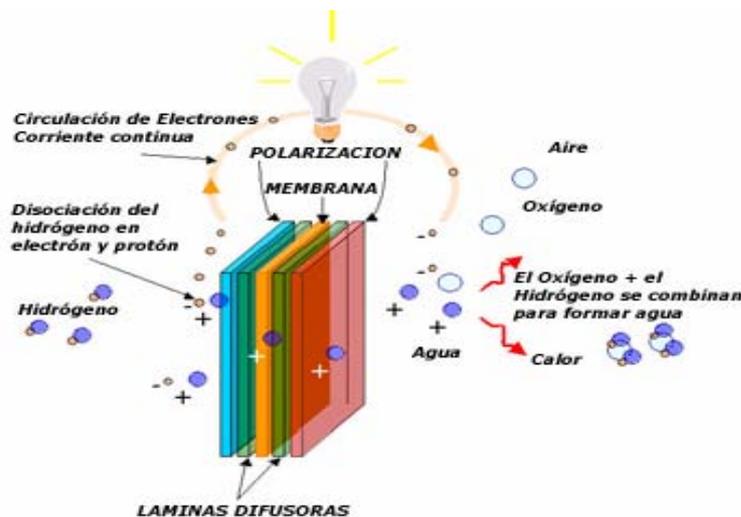
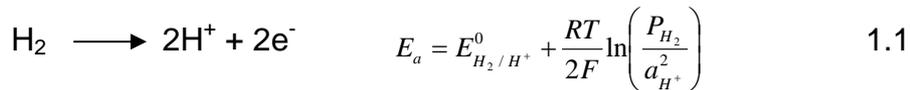


Figura 1.1 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

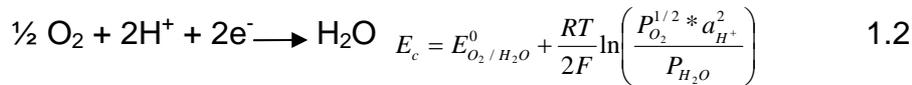
1.1.1 Principios básicos de las celdas de combustible

El desarrollo ideal de las celdas de combustible se define por medio de la ecuación de potencial de Nernst que representa el voltaje de la celda. Las ecuaciones 1.1 y 1.2 representan las reacciones de la celda y sus respectivos potenciales de equilibrio (E_a y E_c) para el ánodo y el cátodo [1].

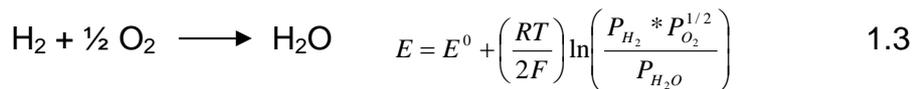
Ánodo



Cátodo



La reacción total y el potencial de equilibrio de la celda (ΔE) están dadas por la ecuación 1.3:



El potencial estándar (E^0) de una celda de combustible del tipo H_2/O_2 es de 1.229 V, con producto agua, y de 1.18 V cuando el producto es vapor de agua con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) [2].

1.1.2 Voltaje a circuito abierto (V_{oc})

El potencial de la celda en equilibrio es la diferencia de los potenciales correspondientes a las reacciones electroquímicas para cada electrodo asociadas al cátodo y al ánodo.

$$\Delta E^0 = E_c^0 - E_a^0 \quad 1.4$$

En el caso de una celda de combustible la energía libre de Gibbs es muy importante. Esta puede ser definida como la energía disponible para realizar un trabajo externo, omitiendo algún trabajo que presente cambios en la presión y/o volumen. En una celda de combustible el trabajo externo involucra el movimiento de los electrones por todo el circuito externo, cualquier trabajo hecho por los cambios en el volumen que entra y el que sale no es aprovechado por la celda de combustible [3].

El cambio de la energía libre de Gibbs de una reacción química en una celda electroquímica esta directamente relacionado con el potencial de la celda [4]. Es decir, un cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG , nos proporciona la energía liberada por la reacción química.

$$\Delta G = nF\Delta E^0 \quad 1.5$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción y F es la constante de Faraday. El cambio en la energía libre de Gibbs para una celda de combustible tipo PEM es de $-237.3 \text{ kJmol}^{-1}$, para la reacción total de la celda dado por la ecuación 1.5, podemos determinar el potencial de celda en equilibrio ΔE^0 para las condiciones estándar de 25°C .

$$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G}{nF} = 1.23V \quad 1.6$$

Este valor corresponde al potencial químico de la molécula de hidrógeno.

1.1.3 Operación de una celda de combustible

Se obtiene trabajo útil (energía eléctrica) de una celda de combustible solamente cuando existen corrientes razonables, sin embargo el potencial de la celda disminuye respecto al potencial en equilibrio con el aumento en la densidad de corriente, (i), debido a pérdidas irreversibles. Esto se refleja en una caída de potencia comúnmente conocida como sobrepotencial, η . Varias fuentes contribuyen, en la práctica, a las pérdidas irreversibles en una celda de combustible, las pérdidas irreversibles, las cuales se conocen como polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje se originan debido a tres fuentes: 1) Sobrepotencial por activación (η_{act}), 2) sobrepotencial por resistencia óhmica (η_{ohm}) y 3) sobrepotencial por concentración (η_{conc}). Estos sobrepotenciales están representados en la figura 1.2.

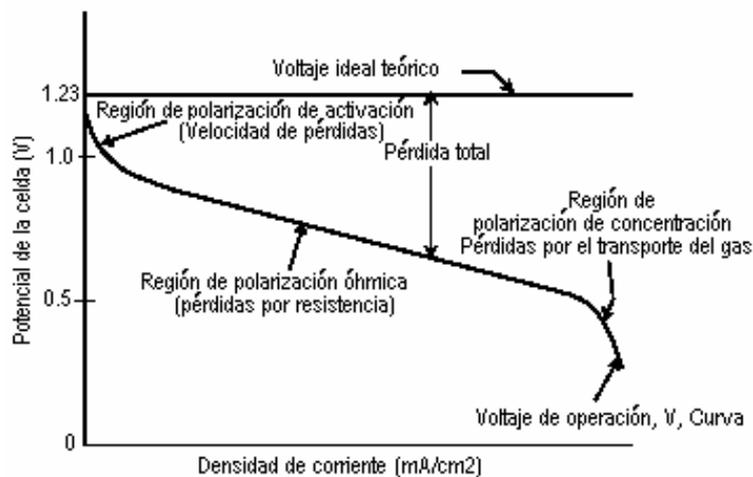


Figura 1.2 Curva característica potencial Vs densidad de corriente para una celda de combustible [3].

Estas pérdidas producen un voltaje en la celda de combustible (V) menor de su potencial ideal E , ($V = E - \text{pérdidas}$).

1.1.4 Sobrepotenciales en una celda de combustible

Las pérdidas en una celda de combustible pueden ser minimizadas mediante las modificaciones en el diseño de las celdas de combustible, por ejemplo, mejorar la estructura del electrodo, el uso de mejores catalizadores, electrolitos más conductivos, etc.

1.1.4.1 Sobrepotencial por activación

El sobrepotencial por activación se presenta cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo es controlada por una lenta cinética del electrodo. En otras palabras, la polarización de activación se relaciona directamente con la velocidad de la reacción electroquímica. Aquí existe una similitud entre las reacciones químicas y las reacciones electroquímicas, en que ambas involucran una barrera de activación que es característica de las especies reactantes. Una parte del voltaje generado es perdido en el transcurso de la reacción química que transfiere los electrones hasta o desde el electrodo. Este tipo de reacciones puede ser descrito mediante la ecuación de Tafel.

La ecuación de Tafel puede ser escrita como:

$$n_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad 1.7$$

Donde α es el coeficiente de transferencia de carga y esta relacionada con la cantidad de energía que es necesaria emplear para cambiar el estado de una reacción electroquímica. Su valor depende de la reacción involucrada y de los materiales que componen el electrodo, pero siempre es un valor que se encuentra entre 0 y 1, para el electrodo de hidrógeno este valor es de aproximadamente 0.5 e i_0 es la densidad de corriente de intercambio.

El termino $RT/\alpha n F$ es conocido como pendiente de Tafel, y se obtiene de la pendiente de la grafica de n_{act} como una función de $\log i$. Son utilizadas para determinar la densidad de corriente del intercambio (dada por el intercepto de la extrapolación $n_{act}=0$ la cual es una medida de la máxima corriente que puede ser extraída a un sobrepotencial despreciable) y el coeficiente de transferencia (de la pendiente). Si la celda de combustible no posee ningún tipo de pérdidas excepto las de activación, entonces el potencial de la celda estaría dado por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{celda} = \Delta E - b \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad 1.8$$

Las pérdidas en la región de activación están asociadas con la resistencia de activación, la cual es atribuida al tipo de catalizador y al área del catalizador que esta en contacto con el electrolito, estas pueden ser disminuidas con el uso de catalizadores de baja resistencia de activación o incrementando la superficie disponible del catalizador para la reacción por unidad de volumen del electrodo. En la actualidad es el platino el mejor catalizador disponible.

1.1.4.1.1 Densidad de corriente de intercambio (i_0)

La densidad de corriente de intercambio puede ser visualizada como sigue. La reacción en electrodo de oxígeno de una PEM, es:



A cero corriente se supone que no hay actividad en el electrodo y que la reacción no se lleva a cabo. Efectivamente este no es el caso, la reacción se lleva a cabo todo el tiempo, pero la reacción inversa también es llevada a cabo al mismo tiempo. El equilibrio se puede expresar como:



Existe un continuo flujo de electrones hacia adelante y hacia atrás desde y hacia el electrolito. Esta densidad de corriente es la llamada densidad de corriente de intercambio (i_0). Si esta densidad de corriente es alta la superficie del electrodo es mas activa y es más probable el flujo de corriente en una dirección en particular. Esta densidad de corriente de intercambio es crucial en el control del desempeño de una celda de combustible y es vital que este valor sea lo mas grande posible. El valor de i_0 tiene fuerte dependencia sobre el material usado en el electrodo de hidrógeno, indicando los efectos catalíticos. Además la porosidad de la superficie del electrodo tiene un apreciable efecto sobre i_0 puesto que la porosidad de la superficie incrementa el área efectiva.

En general la corriente de intercambio, i_0 , representa la velocidad de la reacción tanto directa como inversa en el equilibrio ($i=0$). Este es un concepto importante en electroquímica, ya que i_0 determina el grado de polarización de un electrodo. Como se menciono anteriormente la polarización es el cambio de potencial de un electrodo respecto a su potencial de equilibrio, necesario para generar un flujo de electrones a través del circuito. Si una reacción presenta un valor elevado de i_0 sobre un determinado material del electrodo, será necesario observar una corriente relativamente alta para polarizarlo, es decir, para lograr que la velocidad de la reacción en un sentido sea mucho mayor que la velocidad de reacción en el sentido opuesto. Las reacciones que tienen valores bajos de i_0 con respecto a una reacción electródica dada estarán controladas en general, por el proceso de transferencia de cargas y las que poseen valores de i_0 altos estarán controladas por otros procesos. A mayor i_0 , mayor facilidad de transferencia de carga y viceversa.

1.1.4.2 Sobrepotencial por resistencia óhmica

Las denominadas pérdidas óhmicas son causadas por las resistencias electrónicas, iónicas y de contacto de los componentes de la celda, tales como, electrodos, membranas y colectores de corriente. Si se logran reducir estas pérdidas es posible obtener una mayor densidad de potencia en las celdas de combustibles. Las pérdidas óhmicas ocurren debido a la resistencia en el flujo de corriente de iones en el electrolito y a la resistencia en el flujo de electrones a través del electrodo. Las pérdidas óhmicas a través del electrolito son dominantes, pueden ser reducidas disminuyendo la separación de los electrodos y reforzando la conductividad iónica del electrolito. Porque ambos, el electrolito y los electrodos de la celda de combustible obedecen la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas pueden ser expresadas por la siguiente ecuación [3]:

$$\eta_{ohm} = iR \qquad 1.11$$

Donde i es la densidad de corriente que fluye a través de la celda, y R es la resistencia total de la celda, la cual incluye la resistencia electrónica, iónica y de contactos. Las pérdidas en esta región han sido continuamente reducidas mediante la humidificación de los gases reactantes, especialmente el gas del ánodo y empleando membranas con espesores muy finos, con baja resistencia iónica y baja resistencia al transporte de agua.

1.1.4.3 Sobrepotencial por concentración

Cuando un reactante se consume en el electrodo por la reacción electroquímica, hay una pérdida de potencial debido a la inestabilidad del material circundante para mantener la concentración inicial del volumen del fluido. Es decir, se forma un gradiente de concentración. Varios procesos contribuyen a la polarización por concentración: difusión lenta en la fase del gas en el electrodo poroso, así como la disolución de los reactivos y de los productos, que puede ser tanto dentro como fuera del electrolito. De igual manera, contribuye la difusión de los reactivos y productos a través del electrolito ya sea desde el sitio de reacción electroquímica o en dirección inversa. En la práctica la densidad de corriente, el bajo transporte de los reactantes y productos a los sitios de la reacción electroquímica contribuyen a una mayor polarización de concentración.

Tanto el oxígeno como el hidrógeno que son suministrados en la celda, pueden disminuir su concentración en la cercanía de los electrodos en la medida que estos son consumidos durante la reacción. Estas caídas de presión están relacionadas con la forma en que la corriente es extraída de la celda y a factores físicos relacionados con la eficiencia de la circulación de los gases en la estructura de los electrodos, así como a la rapidez con que puedan ser reemplazados por los sistemas de suministro.

La velocidad del transporte de masa en la superficie del electrodo en algunos casos puede ser descrita por la primera ley de la difusión de Fick [2].

$$i = \frac{nFD(C_B - C_s)}{\delta} \quad 1.12$$

Donde D es el coeficiente de difusión de las especies que reaccionan, C_B es la concentración del volumen, C_s es la concentración en la superficie y δ es el espesor de la capa difusora. La corriente limitada (i_L) es una medida de la máxima velocidad a la cual los reactantes pueden ser suministrados hacia un electrodo, esto ocurre cuando $C_s=0$, es decir:

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad 1.13$$

Combinando las ecuaciones 1.12 y 1.13 se obtiene:

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad 1.14$$

La ecuación de Nernst para las especies reactantes en condiciones de equilibrio, o cuando no hay un flujo de corriente, es:

$$E_{i=0} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad 1.15$$

Cuando la corriente esta fluyendo, la concentración en la superficie se vuelve menor que en el seno de la solución, y la ecuación de Nernst se transforma en:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_s \quad 1.16$$

La diferencia de potencial (ΔE) producida por un cambio de concentración para el electrodo es conocida como sobrepotencial por concentración.

$$\Delta E = n_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_B} \quad 1.17$$

Sustituyendo la ecuación 1.14 en 1.17 se obtiene como resultado final la siguiente expresión:

$$n_{conc} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad 1.18$$

Existe una densidad de corriente límite, i_L , a la cual la densidad de corriente i no podrá superar, independientemente de que se aumente el suministro de combustible, por lo que es una medida de la máxima velocidad de suministro del reactivo hacia el electrodo. Este fenómeno es especialmente severo para el cátodo de una celda, el oxígeno es retenido debido a la presencia de agua líquida dentro de la estructura porosa del electrodo y sobre la interfase del catalizador-membrana, actuando como una barrera adicional al transporte de oxígeno hacia los sitios de la reacción.

1.2 La celda de combustible tipo PEM

Las reacciones electroquímicas que ocurren en una celda de combustible tipo PEM consisten de dos reacciones separadas: una reacción de oxidación que ocurre en el ánodo y una reacción de reducción que ocurre en el cátodo.

En el ánodo:



En el cátodo:



En la reacción de oxidación los gases de hidrógeno producen iones de hidrógeno que viajan a través de la membrana hacia el ánodo, y los electrones que viajan a través de un circuito externo hacia el cátodo. Estas dos reacciones podrían ocurrir muy lentamente si la temperatura de operación es baja, alrededor de 80°C , para un electrolito de membrana polimérica de una celda de combustible. Así, por estas razones los catalizadores son usados sobre ambos electrodos, el ánodo y el cátodo, para incrementar la velocidad de cada una de las reacciones. Uno de los materiales que se utiliza como catalizador es el platino, por ser el que mejor trabaja en los electrodos. El producto final de las reacciones en la celda es: energía eléctrica, agua y un exceso de calor.

1.2.1 Ensamble membrana electrodo (MEA)

El ánodo y el cátodo están separados cada uno del otro por medio del electrolito, en este caso la membrana. El electrolito es el medio conductor en el cual el flujo de corriente está acompañado por el movimiento de materia, es decir el electrolito es la sustancia que sirve como puente para el intercambio de iones entre el ánodo y el cátodo. En la figura 1.3 se muestra la construcción básica cátodo-electrolito-ánodo de una celda de combustible.

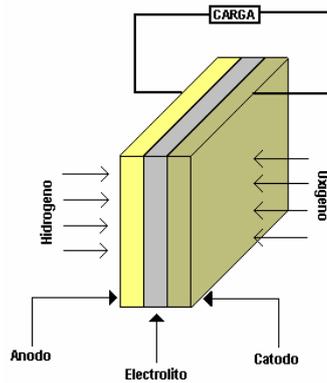


Figura 1.3 Construcción básica ánodo-electrolito-cátodo de una celda de combustible.

La combinación de ánodo/membrana/cátodo es conocida como el ensamble membrana-electrodo, se encuentra empacada en forma de “sándwich” de tres películas delgadas. El uso de una membrana polimérica intercambiadora de protones fue originalmente concebido por William T. Grove en 1959 [5]. La evolución del ensamble membrana electrodo en un electrolito de membrana polimérica de una celda de combustible ha variado a través de varias generaciones. El original ensamble membrana/electrodo fue construido en 1960 para el programa espacial Géminis, por cada centímetro cuadrado de membrana se usaron 4 miligramos de Pt (4 mg/cm^2). La tecnología actual varía con el fabricante, pero la cantidad de Pt utilizado ha disminuido de la cantidad original de 4 mg/cm^2 a 0.5 mg/cm^2 . Esto representa un notable progreso en el desarrollo de las celdas desde el programa Géminis, ya que la corriente producida era de 0.5 A por miligramo de platino [1].

El ensamble, es el corazón de la celda de combustible y esta constituido por un electrolito (membrana polimérica) en contacto con un ánodo y un cátodo poroso (electrodos) a cada lado. Esto constituiría una monocelda, que se puede apilar en serie lo que formaría un apilado o “stack”. Los diferentes gases, combustible y oxidante, pasan a través de la estructura de los difusores de gas, los cuales están hechos de papel o tela de carbón poroso. La función de estos difusores de gas es facilitar el acceso directo y uniforme de los gases reactantes, hidrógeno y oxígeno, hacia las capas catalizadoras sin tener la difusión de agua líquida.

Como resultado, en la actualidad las celdas de combustible de membrana polimérica no utilizan ningún otro electrolito que no sea únicamente la membrana hidratada [6]. La celda consiste básicamente en una membrana conductora de protones, como un polímero de ácido sulfónico, intercalado entre dos electrodos poroso impregnados con platino. La parte de atrás de los electrodos se hace hifrofóbica por medio de una apropiada cubierta, como el teflón.

1.2.1.1 Membranas electrolíticas de polímeros sólidos

Las membranas electrolíticas de polímeros sólidos juegan un papel muy importante en las celdas de combustible de polímeros sólidos. La conductividad protónica de este tipo de membranas es debido a la existencia de dominios iónicos, los cuales aumentan su tamaño en presencia de agua y percolan para permitir la conducción protónica a través de la membrana. Las propiedades necesarias que deben cumplir este tipo de membranas son las siguientes:

- Buena estabilidad mecánica y química en todo el periodo de uso.
- Alto transporte electrocatalítico para mantener el contenido del electrolito uniforme y prevenir secados localizados.
- Alta conductividad protónica para soportar altas corrientes con pérdidas mínimas de resistencia y conductividad electrónica cero en el rango de temperatura de operación de la celda.
- Largos periodos de operación.
- Costos de producción compatibles con la producción.

El material del electrolito estándar usado para las celdas de combustible tipo PEM esta basado totalmente en el fluorinado, material producido por E.I. DuPont de Nemours para aplicaciones espaciales en 1960. El electrolito de DuPont tiene un nombre genérico de fabricación llamado Nafion[®], y el tipo específico usado en las PEM es la membrana No. 117. Este tipo de membranas fueron introducidas en 1966 [7]. La membrana de Nafion no es afectada por bases fuertes, oxidantes fuertes, ácidos reductores, cloruros, oxígeno, hidrógeno y peróxido de hidrógeno a temperaturas alrededor de los 125°C. El Nafion es térmicamente estable a los 170°C en forma ácida y estable a más altas temperaturas en un rango de los 230-235 °C. Su alta resistencia a los ataques químicos y su estabilidad térmica en adición a su alta fuerza mecánica la hacen ideal para aplicaciones donde se requieran polímeros con fuerte resistencia química [8].

Varios autores sugirieron que el ácido perfluorosulfónico (PFSA) es el material más comúnmente usado como membrana en una celda de combustible tipo PEM [8-11]. La PFSA consiste de tres regiones. 1) politetrafluoretileno PTFE (Duponts-Teflon[™]-carbón) , 2) cadenas laterales de $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2$ el cual conecta la estructura molecular del carbono a la tercera región, y 3) grupos de iones formados de iones de ácido sulfónico [12]. Cuando la membrana comienza a hidratarse, los iones de hidrógeno de la tercera región comienzan a moverse por las uniones de las moléculas de agua y se mueven entre los sitios de ácido sulfónico.

Existen dos ventajas para el uso de la membrana tipo PFSA para una celda de combustible tipo PEM. La primera porque está basada en estructuras de carbono PTFE, la membrana PFSA es relativamente muy fuerte y estable en ambos ambientes, oxidante y reductor. De hecho, la durabilidad de 60,000 horas ha sido reportado [13]. Segundo, una buena humedad en la membrana PFSA tiene como consecuencia una buena conductividad que puede ser de hasta 0.2 S/cm en una celda de combustible tipo PEM operando a temperaturas normales. Esto se traduce en una resistencia baja de la celda de $0.05 \Omega \text{ cm}^2$ para 100 μm de espesor y un voltaje de pérdida de solo 50 mV por cada cm^2 [14]. En la figura 1.6 se muestra la fórmula general de la membrana de Nafion[®].



Figura 1.6 Estructura general de la membrana de Nafion[®] [12].

Las membranas de Nafion[®] con pesos equivalentes (gramos de polímero por mol de H^+) de 1200 (Nafion[®] 120), 1100 (Nafion[®] 115 y 117) y 1000 (Nafion[®] 105) han sido sucesivamente desarrolladas, obteniendo un continuo aumento en el funcionamiento de la celda de combustible debido al aumento de la conductividad intrínseca asociada con una alta capacidad de intercambio y la disminución del espesor de la membrana. Bajo condiciones óptimas de humedad (100%) y temperatura (menos de 80°C) su conductividad protónica puede alcanzar valores entre 10^{-2} y 10^{-1} S/cm, por lo que los ionómeros perfluorados dominan el mercado a pesar de su alto costo. Las membranas de Nafion[®] tienen algunos problemas con la baja conductividad a humedad relativamente baja. Además no se puede usar a temperaturas mayores de 80°C porque se seca la membrana. También presenta una alta permeabilidad al metanol. Esto ha conducido a la investigación de materiales alternativos.

Además del Nafion[®] se han desarrollado otras membranas como la Flemion fabricada por Ashai y Aciplex-S producida por Ashai Chemical [15].

La Dow Chemical Company ha producido una membrana, el XUS 13204.10, que presenta una resistencia más baja y permite densidades de corriente más altas que la del Nafion[®], particularmente cuando es utilizada en su forma más delgada [1]. Estas membranas presentan un buen funcionamiento así como estabilidad, pero el costo es demasiado alto, como mínimo \$780 USD/m², debido a los largos procesos de preparación y al espesor de las mismas.

Actualmente se está trabajando con diversas formas de síntesis y muchos materiales alternativos [16]. La modificación de compositos a base de Nafion[®] con el fin de aumentar su estabilidad térmica, disminuir su degradación y su dependencia del agua han sido muy estudiados, esto lo demuestra la variedad de materiales como: Nafion[®] - TiO₂ [17, 18]; Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ - Nafion[®] [19]; Nafion[®] - HPA [20, 21]; Nafion[®] - sílice [22].

1.2.2 Difusores de gas

Las llamadas capas de apoyo (difusores de gas), una al lado del ánodo, la otra al lado del cátodo, son usualmente hechas de papel carbón poroso o tela de carbón, con un espesor típico de 300 μm. Los difusores de gas tienen que ser hechos de un material, como el carbón, que pueda conducir los electrones hacia fuera del ánodo y adentro del cátodo.

La naturaleza porosa de los difusores de gas asegura la difusión eficaz de cada gas reactivo en el catalizador del ensamble membrana electrodo. En este contexto la difusión se refiere al flujo de las moléculas de gas de la región de alta concentración hacia una región de baja concentración, el lado interno del ánodo al lado de la capa catalizadora donde el gas es consumido por la reacción

Los difusores de gas también ayudan en la administración del agua durante el funcionamiento de la celda de combustible; muy poca o mucha agua puede causar la interrupción del funcionamiento de la celda. Un correcto material en el difusor de gas permite una cantidad apropiada de vapor de agua que alcance el ensamble membrana electrodo para mantener la membrana humedecida. El material de la capa posterior también ayuda a que el agua líquida producida en el cátodo abandone la celda y este no sea "inundado". Los difusores de gas están a menudo húmedos y recubiertos con teflón para asegurar que algunos o la gran mayoría de los poros de la tela de carbón o papel de carbón no se obstruyan con el agua, la cual prevendría la rápida difusión del gas que es necesaria para una buena velocidad de la reacción que ocurre en los electrodos. En la figura 1.4 se muestra el ensamble membrana electrodo así como los difusores de gas.

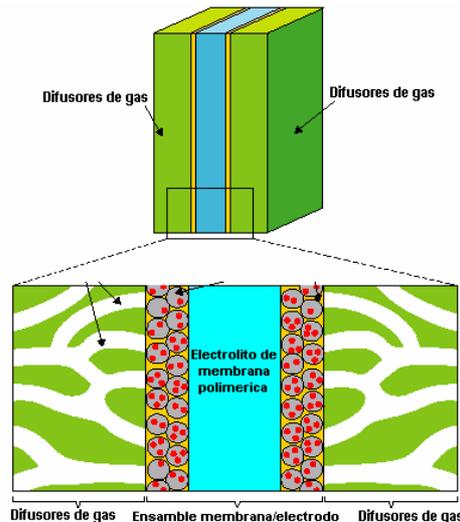


Figura 1.4. Ensamblaje membrana electrodo donde se muestran detalles estructurales.

1.2.3 Platos bipolares

Comprimido contra la superficie exterior de cada una de las últimas capas está una pieza de los componentes de la celda, llamado plato, el cual a menudo tiene dos papeles que desempeñar: campo de flujo y colector de corriente. En una celda de combustible, estos dos platos son los últimos componentes que constituyen la celda.

La primera tarea para cada colector de corriente es suministrar un medio de flujo para el gas. El lado del colector que está al lado de la última capa contiene canales maquinados. Los canales son usados para transportar los gases reactantes del punto de entrada de la celda de combustible a un punto de salida del gas. Un buen diseño de los flujos de campo en el colector así como la anchura y profundidad de los canales tendrán un gran impacto sobre la efectividad de la distribución uniforme de los gases reactantes a través del área activa del ensamblaje membrana/electrodo. Los flujos de campo también afectan el suministro de agua a la membrana además remueven el agua del cátodo.

El segundo propósito para el que sirven los platos es el de colector de corriente. Los electrones producidos por la oxidación del hidrógeno deben ser conducidos a través del ánodo, a través de la capa posterior y a través del plato antes que puedan llegar al final de la celda, viajan a través de un circuito externo y retornan a la celda a través del cátodo del plato. Con la adición de estos dos puntos: campos de flujo y colector de corriente, la celda de combustible de membrana polimérica esta completa. Solo la carga-contenedor del circuito externo, como un motor eléctrico, es requerida para el flujo de corriente eléctrica. En la figura 1.5 se esquematiza una celda de combustible con todos sus componentes.

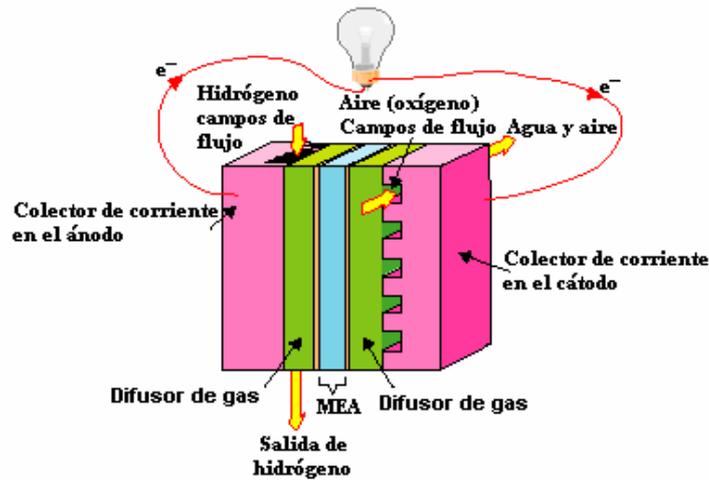


Figura 1.5 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM con todos sus componentes.

Estos platos, deben de tener las siguientes características: Altamente conductores eléctricos y térmicos, muy estables en medios ácidos, no permeable a los gases, livianos, delgados, fuertes y de fácil manejo para el maquinado de campos de flujo [23-25].

Actualmente el material más utilizado es una mezcla de grafito-polímero [26-27], el cual soporta con gran aceptación la corrosión en medios ácidos y es buen conductor electrónico. El principal inconveniente de usar metales es la corrosión sin embargo hay estudios de recubrimientos anticorrosivos; nuevos materiales como fibras de la aleación del acero inoxidable S316L y de Nylon-6 [28], polipirrol sobre acero inoxidable 316L de diferentes morfologías [23] y materiales a base de Fe ($Fe_{50}Cr_{18}Mo_8Al_2Y_2C_{14}B_6$ y $Fe_{44}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6N_4$) los cuales presentan buenas propiedades para ser usadas en PEMFC. También el desempeño del niobio ha sido estudiado [29] y se reporta que es uno de los mejores materiales pero su rentabilidad todavía debe ser demostrada. Nuevas formas en la síntesis de compuestos grafito-polímero son estudiados, donde se demuestra que es posible moldear el material con estampado o con inyección de polipropileno fénelico [30].

1.2.4 El catalizador

El catalizador se deposita sobre la membrana en forma de una película delgada, esta tiene la función de formar la llamada zona de las tres fases, es en esta región donde se lleva a cabo la reacción electroquímica que dará lugar a la transformación de la energía química del combustible directamente en energía eléctrica. La zona de las tres fases esta caracterizada por el contacto entre el conductor iónico/catalizador/conductor eléctrico, es precisamente esta área la que se desea maximizar para obtener la mayor cantidad de reactivos interactuando y así de esta manera producir la mayor cantidad de energía eléctrica en la celda de combustible. En la figura 1.7 se muestra la zona de tres fases.

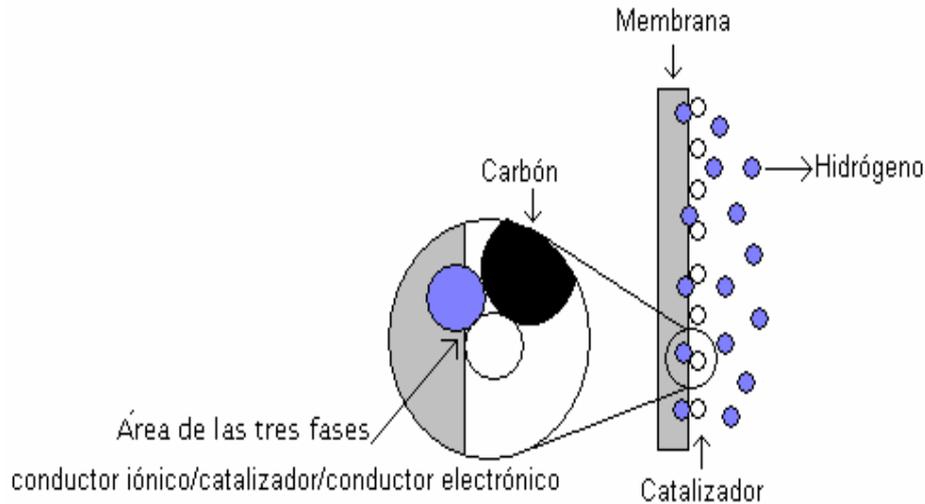


Figura 1.7 Zona de la tres fases en una celda de combustible.

Las variables que más influyen en la eficiencia de la capa catalítica son:

- Tipo de material.
- Método de preparación y depósito del catalizador.
- Carga de Nafion[®] líquido.

En una celda de combustible tipo PEM el catalizador más utilizado es el platino, es importante mencionar que actualmente se está trabajando en materiales alternativos al platino para su uso en celdas de combustible, este es el gran reto de los investigadores. El Pt podría ser reemplazado con óxidos metálicos como por ejemplo una mezcla de óxidos conductores, hidruros, FePO_x amorfo sin embargo la investigación es muy poca todavía [15]. En lo que respecta a la investigación de materiales electrocatalíticos alternos se han desarrollado compuestos tales como: Pt–Ru–WC y Pt–Ru–Co, los cuales son más eficientes en actividad electrocatalítica y más tolerantes al CO [31]. Además el $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{Os}_{20}$ y $\text{Pt}_{85}\text{Co}_{15}$ [32] al igual que los anteriores toleran más la presencia de CO. Materiales como el $\text{Ru}_x\text{Cr}_y\text{Se}_z$, [33] presentan actividad catalítica satisfactoria y uniformidad en la nanoestructura.

Las nanotecnologías prometen beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas nuevas o más eficientes a soluciones de problemas ambientales y muchos otros. Las nanotecnologías son un conjunto de técnicas que se utilizan para manipular la materia a la escala de átomos y moléculas. Un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro. Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se denomina efecto cuántico.

La conductividad eléctrica, el color, la resistencia, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala. El oro se ve amarillo a simple vista mientras que las nanopartículas de oro son rojas. El grafito que encontramos en los lápices se compone solamente de átomos de carbono y es muy blando, pero los mismos átomos de carbono, estructurados como nanotubos (llamados fullerenos), forman materiales más resistentes que el acero y mucho más livianos. Lo mismo sucede para los catalizadores, al disminuir el tamaño de la partícula se obtiene una mayor densidad de área superficial donde es posible llevar a cabo la reacción electroquímica, es ahí donde radica la importancia que tiene la actual investigación de materiales nanoestructurados, en el caso del Pt su aplicación como catalizador nanoestructurado en una celda de combustible tipo PEM.

Capítulo II

Síntesis y caracterización de nanopartículas

Actualmente, el platino o aleaciones de platino es la opción como material catalizador en una celda de combustible de membrana polimérica (PEM), debido a su alta actividad catalítica y a su estabilidad en el medio ambiente de la celda de combustible. Estos materiales son muy caros, de ahí la necesidad de minimizar la carga de platino y maximizar la utilidad del material catalizador, sin afectar la actividad catalítica. Como la reducción catalítica del oxígeno y la reducción catalítica del hidrógeno son procesos de superficie, un camino para maximizar la utilidad del catalizador es maximizar el área de superficie externa del platino por unidad de masa del platino (actividad específica). La forma más eficiente para lograrlo es reducir el tamaño de las partículas de platino. Pequeños tamaños de granos de partículas de platino pueden ser obtenidos por el depósito de una solución de platino, por ejemplo, ácido cloroplatínico, soportadas sobre carbón negro [1].

2.1 Las nanopartículas

Los materiales nanoestructurados han trazado un esfuerzo interdisciplinario, sus propiedades físicas y químicas han sido encontradas fructíferas. Las nanopartículas metálicas coloidales son de gran interés debido a sus propiedades especiales en muchos aspectos, como catalizadores y a sus aplicaciones en dispositivos ópticos [2]. Cuando el tamaño de las nanopartículas se vuelve más pequeño, nuevos efectos surgen, algunos de estos fenómenos se relacionan con la transición del comportamiento del estado sólido a las propiedades atómicas y moleculares llamadas “nanoeffecto real” [3]. Se basan en el hecho que las dimensiones de las partículas se vuelven pequeñas con escalas de longitud características a dicho material. Por ejemplo, para partículas más pequeñas que la trayectoria inferior del camino libre del electrón, la estructura de bandas electrónicas puede cambiar significativamente con el tamaño de la partícula y materiales como el oro, el cual es químicamente inerte, pueden llegar a ser catalizadores activos. Santhosh et al [4] encontró que las nanopartículas de oro en el rango de los 3 a los 5 nm muestran una buena actividad catalítica para la oxidación del monóxido de carbono (CO). Recientes avances en la química coloidal ha generado nuevos procesos sintéticos para obtener agrupaciones de átomos metálicos a escala nanométrica.

Por lo general las técnicas que involucran el crecimiento de partículas nanométricas han sido sintetizadas a partir de la reducción de los correspondientes iones metálicos en presencia de diferentes solventes y materiales orgánicos como ligantes, surfactantes o polímeros. Varios parámetros han sido modificados para controlar el tamaño de las partículas como el estabilizador, el agente reductor y el solvente. Las nanopartículas metálicas pueden ser preparadas mediante una gran diversidad de métodos, básicamente existen procesos físicos y químicos, pero no todos ellos permiten un buen control de los parámetros.

Los métodos químicos que utilizan una especie de molde o plantilla son ideales para obtener partículas nanométricas con un total control en sus diferentes parámetros, esto se logra optimizando las condiciones experimentales de crecimiento. Las nanopartículas metálicas han generado un gran interés en la comunidad científica por sus variadas aplicaciones, por ejemplo, la fabricación de la catálisis heterogénea ha atraído grandes intereses industriales, además las nanopartículas metálicas pueden ser diseñadas y fabricadas para aplicaciones específicas independientes del soporte.

Su aplicación como precursores para la manufactura de catalizadores a partir de coloides metálicos [5] surge de la alta actividad catalítica, buena selectividad, efectos duales de funcionalidad en partículas metálicas. Métodos convencionales de preparación de nanopartículas Pt como material electrocatalizador son basados en técnicas coloidales [6-14,15], generalmente se utiliza carbón como soporte ya que provee dispersión y estabilización a las nanopartículas. La mayoría de las veces se emplean técnicas coloidales para la formación directa de las partículas metálicas reduciendo la sal metálica bajo la protección de un agente estabilizador.

Durante el proceso de reducción, la aglomeración de las nanopartículas pueden ser prevenidas empleando diferentes estabilizadores, por ejemplo, trifenilfosfina (PPh) [16], polivinilpirrolidona (PVP) [6], acetato de polivinil (PVA) [8], los cuales se adhieren sobre la superficie de la nanopartícula. Sin embargo, los métodos coloidales no siempre utilizan un agente estabilizador debido a que en algunos casos se utiliza como agente reductor al etilenglicol el cual juega ambos roles, estabilizador y reductor. Una variedad de agentes reductores son usados en el proceso de reducción, por ejemplo, gas hidrógeno [17], LiBH_4 [9], NaBH_4 [10], formaldehído [11], ácido fórmico [12], etilenglicol [13], varios alcoholes [14] o métodos electroquímicos [18]. Algunas desventajas asociadas con las técnicas coloidales son el envejecimiento y el tiempo de reducción de las dispersiones sintetizadas, además de involucrar algunos solventes orgánicos en el proceso y la necesidad de remover los estabilizadores o el agente reductor al finalizar la síntesis o de acuerdo a la utilidad de las mismas. Muchas técnicas incluyendo mecanismos físicos y químicos son desarrollados para preparar nanopartículas metálicas, por ejemplo, reducción química [19-26], reducción electroquímica [27,28], reducción fotoquímica [29,30], evaporación térmica [31,32].

Las técnicas físicas siempre necesitan altas temperaturas (cerca de los 1000°C [32]) vacíos y equipos caros, en cambio las condiciones para desarrollar métodos químicos son más sencillas. La reducción química es uno de los métodos más sencillos para sintetizar partículas metálicas coloidales debido a la facilidad para ser desarrollado y a la simplicidad del equipo necesario, es por eso que el proceso de preparación de nanopartículas metálicas de Pt sintetizadas en este proyecto de tesis fue el de reducción química.

2.2 Técnicas de crecimiento y caracterización de nanopartículas metálicas

Recientes avances en la química coloidal han generado nuevos procesos sintéticos para obtener agrupaciones de átomos metálicos a escala nanométrica. Por ejemplo, dispersiones coloidales de partículas metálicas han sido sintetizadas a partir de la reducción de sus correspondientes iones metálicos en presencia de diferentes solventes y materiales orgánicos (ligantes, surfactantes o polímeros) que han permitido confinar su crecimiento en el régimen nanométrico [33-37]. Sin embargo el control del tamaño de las partículas, homogeneidad composición y estructura de tales partículas sigue siendo una de las metas principales para el desarrollo de la nanotecnología.

2.2.1 Nanopartículas metálicas en estado coloidal

La preparación de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas, básicamente se presenta a través de dos rutas:

- Métodos físicos.
- Métodos químicos.

Los métodos físicos, tales como evaporación metálica, sputtering, electrolisis, etc. involucran la subdivisión de los metales en bulto. Aunque estos han sido utilizados para preparar diversos sistemas coloidales metálicos, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, forma y estructura.

En el caso de los métodos químicos, como reducción química, reducción fotolítica, reducción radiolítica, etc. juegan un papel muy importante en el desarrollo de materiales metálicos nanométricos con propiedades específicas. Además presentan versatilidad y sencillez para controlar el tamaño, forma y estructura interna por medio de la variación de las condiciones experimentales. Soluciones iónicas de metales son comúnmente usadas por los métodos químicos para preparar los precursores atómicos que son subsecuentemente agregados para formar las partículas. Diferentes agentes reductores se han empleado para reducir iones metálicos.

Michael Faraday fue el primero en dar a conocer este método químico de preparación. Observó que al adicionar materiales orgánicos naturales tales como gelatina al sistema acuoso, las dispersiones coloidales metálicas obtenidas permanecían estables por largos periodos. Mas tarde Nord et al [38,39] innovó esta idea utilizando polímeros sintéticos, tales como alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona, para estabilizar a las nanopartículas las cuales fueron aplicadas como catalizadores en varias reacciones. Desde entonces se han utilizado materiales orgánicos, especialmente polímeros solubles en solventes polares como una buena alternativa para controlar la estabilidad de la nanopartículas metálicas coloidales.

La preparación de dispersiones coloidales de partículas metálicas en presencia de polímeros estabilizadores, en general involucra dos pasos:

1. Reducción de los iones metálicos a átomos con valencia cero, y
2. Coordinación del polímero estabilizador con la partícula metálica.

La reducción tiene lugar antes o después de la interacción entre los iones metálicos y el polímero, como se muestra en la figura 2.1.

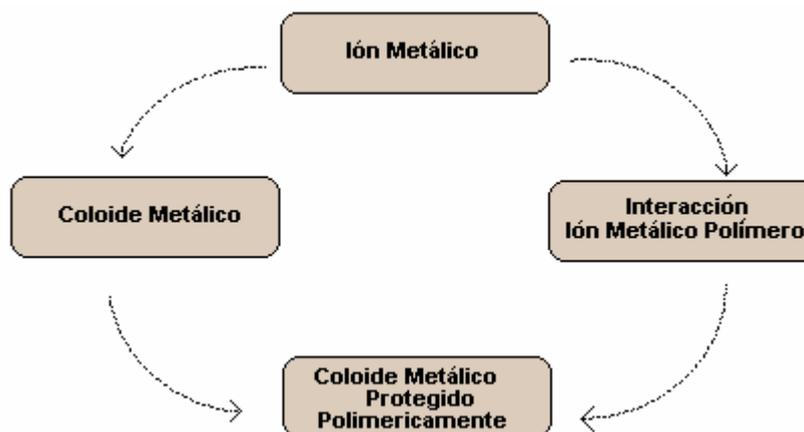


Figura 2.1 Representación esquemática de los métodos disponibles para preparar dispersiones coloidales de partículas metálicas por reducción química.

Si la reducción de los iones se realiza antes de la interacción con el polímero, los parámetros, tales como estructura, forma, tamaño y composición de las partículas obtenidas solo estarán determinados por las condiciones de reducción. En cambio, si la reducción se desarrolla después de la interacción, las fuerzas interactivas entre el ion metálico y el polímero afectarán el proceso de crecimiento, controlando de esta forma los parámetros de las partículas. Si esta interacción entre el polímero y el ion metálico no es fuerte, se realizará la reducción del ion metálico a átomos con valencia cero en presencia del polímero y esta se llevara a cabo como se muestra en la figura 2.2.

Los átomos metálicos así producidos estarán sometidos bajo interacciones hidrofóbicas con el polímero estabilizante formando un “complejo polímero-metal”. En contraste, si la reducción es realizada antes de la interacción con el polímero, la formación del complejo iónico polímero-metal no será posible y el proceso de crecimiento de las partículas no podrá ser controlado por el polímero.

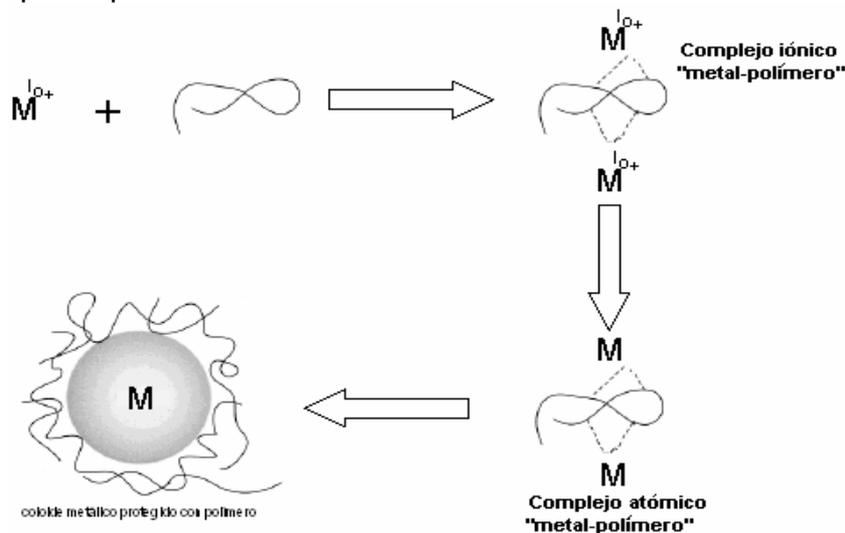


Figura 2.2 Ilustración esquemática de los procesos de reducción de sales metálicas en la presencia de polímeros estabilizadores.

Para la preparación de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas de Pt se utilizó el proceso ya establecido de reducción química llamado “reducción simultánea de los correspondientes iones metálicos”. Esta técnica consiste en adicionar inicialmente polímeros estabilizadores a la solución de los iones metálicos, es un caso particular de los métodos químicos disponibles para preparar nanopartículas metálicas coloidales nanométricas. En este método el alcohol (metanol, etanol, 2-propanol, etc.) es utilizado al mismo tiempo como solvente y agente reductor [40-44]. En este proyecto de investigación se utilizó polivinilpirrolidona (PVP) como polímero protector. Las ventajas de este método de preparación son:

- El método es muy simple y reproducible.
- Las partículas son pequeñas (<10 nm) y homogéneas.
- La estructura, tamaño y forma de la partícula pueden ser controladas variando simplemente las condiciones de preparación tales como: el tipo de reductor, cantidad y variedad del polímero protector, contenido de los iones metálicos, temperatura, agitación, etc.
- Las dispersiones coloidales son estables por meses y presentan una alta actividad catalítica en diversas reacciones.

- Se pueden preparar partículas monometálicas y multimetálicas de casi todos los metales nobles (Au, Pd, Pt, etc.).

2.2.1.1 Efecto del polímero en la preparación de las nanopartículas metálicas

Un papel de relativa importancia que juegan los polímeros solubles en las partículas metálicas es la estabilización de la dispersión coloidal obtenida. La prevención de agregados es esperada si el polímero en cuestión contiene dos grupos que prefieran al estado absorbido (parte hidrofóbica: cadenas carbonadas) sobre las partículas metálicas y grupos que prefieran el medio acuoso (grupos polares: grupos carbonilos =O). Estos polímeros estabilizadores actúan sobre la superficie de la partícula como agentes “inmovilizadores” dispersando a la partícula en el medio acuoso [6, 40-42]. La buena elección del polímero es determinada considerando la solubilidad del precursor metálico, del solvente y de la habilidad del polímero para estabilizar las partículas metálicas en estado coloidal. La estabilización en general involucra la absorción de polímeros sobre la superficie de las partículas formando una especie de capa protectora.

2.2.2 Preparación de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas de Pt

La preparación de las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Pt se realizó mediante el método de reducción simultánea en presencia de los correspondientes iones metálicos. En este proceso, el sistema reductor utilizado fue el NaBH_4 , el cual es un agente más fuerte para reducir a los iones metálicos. Además este proceso se realiza a temperatura ambiente. El proceso consiste en lo siguiente: se prepararon distintas soluciones de PtCl_4 a la cual le fue adicionada una solución de PVP y puesta en agitación. Entonces, una solución de NaBH_4 fue agregada a la solución resultante a temperatura ambiente [34,42,45]. Una dispersión coloidal homogénea, estable y de color café oscuro para el PtCl_4 se forma inmediatamente después de la adición de la solución de NaBH_4 como producto de la formación de partículas de escala nanométrica, figura 2.3.

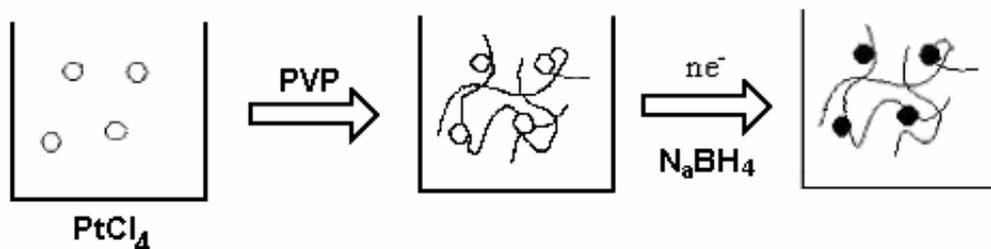


Figura 2.3 Representación del método de reducción simultánea en presencia de los correspondientes iones metálicos en presencia de PVP.

2.3 Método de impregnación

Las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Pt estabilizadas con PVP y sintetizadas por el método de reflujo de soluciones iónicas se utilizaron para modificar las propiedades catalíticas de las membranas protónicas de Nafion®.

La impregnación de las nanopartículas de Pt sobre el Nafion® se realizó mediante una inmersión de la membrana en las diferentes dispersiones coloidales. En la figura 2.4 se esquematiza la impregnación de las nanopartículas metálicas sobre el Nafion®.

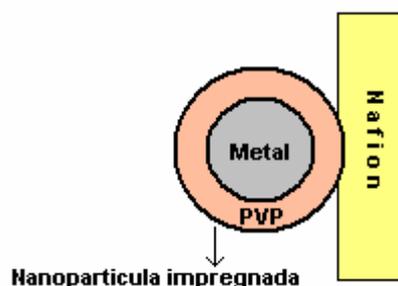


Figura 2.4 Impregnación de nanopartículas coloidales metálicas sobre el Nafion®.

2.4 Técnicas de caracterización de las nanopartículas

El estudio del tamaño, forma, estructura y propiedades ópticas de las partículas monometálicas coloidales, se realizó en dos partes: primero se establecieron las condiciones de crecimiento, su evaluación se realizó mediante el análisis del color producido por la absorción óptica seleccionada de ciertas longitudes de onda por las partículas metálicas coloidales. Después de optimizar las condiciones experimentales se caracterizaron las partículas obtenidas utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Alta resolución (HREM) y espectroscopía UV-Vis.

2.4.1 Características ópticas

A un nivel fundamental los espectros de absorción óptica proporcionan información sobre la densidad electrónica, tamaño y estructura [46,47]. El efecto físico de la absorción de luz por las nanopartículas metálicas es la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción en respuesta a la interacción con el campo electromagnético. Esta es conocida como resonancia del plasmon y es de hecho un efecto de tamaño, porque esta ausente tanto en los átomos individuales como en los materiales en bulto. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable de los atractivos colores de las soluciones coloidales de algunas partículas metálicas.

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una herramienta valiosa para la visualización directa de las partículas nanométricas. Permite medir el tamaño, su distribución, forma, cristalinidad y estructura de las partículas metálicas.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de un material. Este haz interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales, rayos-X, fonones, electrones transmitidos, electrones difractados, etc., cada uno puede utilizarse para obtener diferentes informaciones. La preparación de las muestras de dispersiones coloidales de Pt a analizar mediante el TEM es muy sencilla, involucra la dispersión de una pequeña gota de solución sobre una micro rejilla cubierta de una delgada película de carbón (10 nm) para obtener un buen contraste. Si la dispersión coloidal contiene una gran cantidad de aditivos, tales como polímeros, se deberá diluir para obtener una vista clara. Partículas metálicas, especialmente las de metales nobles, presentan un alto contraste cuando las películas de carbón son soportadas sobre una rejilla metálica de cobre.

2.5 La celda electroquímica

Generalmente las celdas electroquímicas están compuestas de 2 a 4 electrodos unidas eléctricamente a través de un electrolito. El sistema básico se compone de dos electrodos, uno de ellos es el material que se desea estudiar (electrodo de trabajo) y un electrodo necesario para cerrar el circuito (contra electrodo o electrodo auxiliar). La configuración de dos electrodos se utiliza cuando no se requiere controlar ni medir el potencial de la celda. El sistema más utilizado es el de tres electrodos, el tercer electrodo utilizado sirve como referencia para medir el potencial del electrodo de trabajo. Finalmente, existe también el arreglo de 4 electrodos, en este diseño se utilizan el contra electrodo y el electrodo de trabajo para generar una corriente a través de la membrana separadora mientras se mide el potencial en ambos lados con dos electrodos de referencia. Este sistema es utilizado para el estudio del transporte de iones a través de la membrana y determinar con precisión su conductividad.

2.5.1 Voltamperometría

Cuando se emplea la voltamperometría por primera vez para estudiar un sistema, típicamente se inicia con un estudio cualitativo, graficando voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido sobre un intervalo dado de potencial. La finalidad de estas pruebas es identificar los diferentes procesos catódicos y anódicos controlados o limitados por la difusión de la especie electroactiva, adsorción de especies químicas y reacciones químicas acopladas, posteriores o anteriores a la transferencia de carga.

La voltamperometría es una técnica potenciostática (consiste en fijar el potencial del electrodo y registrar la intensidad de la corriente correspondiente en estado estacionario), en el sentido de que el potencial es un parámetro externamente controlado.

A continuación se presenta una breve explicación de esta técnica, en el caso de un proceso sencillo de transferencia de carga, donde las especies son solubles. Al aplicar un potencial, se provoca un flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La corriente que circula a través del electrodo de referencia es despreciable, su potencial permanece constante e igual a su valor en el equilibrio; entonces se puede medir el potencial en el electrodo de interés, tomando como referencia el potencial conocido del electrodo de referencia. La imposición al electrodo de una variación lineal de potencia y determinación de la corriente correspondiente permite obtener directamente la curva intensidad de corriente–potencial. Estas curvas aportan una primera información acerca del proceso del electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en las que se desarrolla. Cuando el potencial es barrido hacia delante y hacia atrás en dos valores fijos, la técnica es referida como voltamperometría cíclica y tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios.

Considerando un sistema donde se encuentra presente solo la especie oxidada soluble Ox, el proceso electroquímico se describe como:



Perturbando el sistema, variando el potencial linealmente con el tiempo, se tiene para velocidades bajas de barrido v , que los voltamperogramas presentan en la respuesta de corriente una meseta de corriente constante. Conforme la velocidad de barrido se incrementa se va dibujando un pico de corriente. Estos cambios se deben, para bajas velocidades de barrido, a que la concentración de O_x a una cierta distancia del electrodo, llamada capa de difusión de Nernst, los gradientes de concentración son esencialmente lineales, la relación C_o^σ / C_R^σ , si la reacción es reversible, se da por la ecuación de Nernst y conforme el potencial se hace mas negativo la concentración superficial del reactivo disminuye progresivamente, el gradiente de concentración aumenta y la corriente se incrementa. Eventualmente la concentración superficial del reactivo tiende a cero y el perfil de concentración de estado estacionario no puede cambiar tanto, entonces la corriente llega a un valor de meseta.

Por otra parte, cuando la velocidad de barrido se incrementa la capa de difusión no tiene suficiente tiempo para relajarse a su estado de equilibrio y los perfiles de concentración ya no son lineales. Conforme el potencial alcanza el valor donde se reduce O_x , la concentración superficial disminuye su valor en el seno de la solución para satisfacer la ecuación de Nernst y se establece un gradiente de concentración.

Como resultado se tiene una corriente proporcional a este gradiente que fluye en el circuito externo. El gradiente no permanece constante, se inicia una relajación debido a la difusión. Sin embargo, al mismo tiempo el potencial del electrodo esta todavía cambiando y por lo tanto la concentración superficial de O_x disminuye hasta que llega a cero. Para cualquier potencial el gradiente de potencial en la superficie es más grande que para el caso de estado estacionario y por lo tanto la corriente es mayor. Una vez que la corriente superficial llega a cero, el gradiente de concentración disminuye debido a efectos de relajación, de aquí que el flujo de corriente disminuya. Considerando el comportamiento total, la respuesta que se obtiene corriente-potencial, para velocidades altas de barrido, es un pico. Así, los gradientes de concentración y las corrientes se incrementan conforme la velocidad de barrido, como resultado de la corta escala de tiempo del experimento (menor relajación).

Las propiedades electroquímicas del contraelectrodo no deben afectar el comportamiento del electrodo que esta siendo analizado. Usualmente se escoge un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis que lleguen a la superficie del electrodo de trabajo y provoquen reacciones en ella.

2.5.2 Corriente límite en el electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio es uno de los dispositivos electroquímicos más útiles, especialmente para el estudio de la cinética y mecanismos de las reacciones. Por medio de este método es posible controlar la difusión por convección en estado estable independiente del tiempo y es posible separar las contribuciones de los fenómenos de transporte y cinéticos. Al girar el disco, la disolución próxima al mismo adquiere su movimiento de rotación. Bajo esta acción, el líquido es desplazado desde el centro del disco hacia fuera, lo que origina un flujo de disolución a lo largo del eje de rotación hacia la superficie del disco para reemplazar el líquido expulsado.

La corriente en el electrodo de disco rotatorio se puede establecer a partir del gradiente de concentración junto al electrodo. Así, se puede escribir [48]:

$$I = 0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c^s - c) \quad 1.1$$

donde A es el área del electrodo. Si esta área se expresa en función del radio del disco r, la ecuación anterior toma la forma:

$$I = 1.95nFr^2D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c^s - c) \quad 1.2$$

En ambas ecuaciones la corriente esta expresada en amperios y los demás parámetros en sus unidades habituales. Cuando la concentración de especie junto al electrodo es igual a cero, la corriente toma su valor máximo y corresponde a la corriente límite, que viene dada por:

$$I_L = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c^s \quad 1.3$$

A veces la corriente límite se expresa en la forma simplificada

$$I_L = B\omega^{1/2} \quad 1.4$$

donde

$$B = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}c^s \quad 1.5$$

De acuerdo a la ecuación 1.3 la corriente límite es función de la velocidad de giro del electrodo.

Cuando el proceso de electrodo esta controlado solamente por el transporte, mediante determinaciones de corriente límite se puede calcular el coeficiente de difusión, si se conoce la concentración. El método se utiliza para medidas de precisión de este coeficiente, obteniéndose resultados más correctos que los conseguidos por otros métodos. Una aplicación importante del electrodo de disco rotatorio es el estudio de las reacciones de transferencia de carga y el cálculo de los parámetros cinéticos que las caracterizan.

Para determinar la actividad catalítica del material, se utiliza el análisis de las corrientes catalíticas como una función de la velocidad de rotación basado en la relación de Koutecky-Levich.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad 1.6$$

donde i , i_k e i_d son las corrientes experimental, cinética y difusional respectivamente, la técnica del electrodo de disco rotatorio (EDR) y el análisis de Koutecky-Levich pueden ser usados para determinar las corrientes difusionales y cinéticas. La ecuación 1.6 puede ser rescrita para el caso específico de un EDR en flujo laminar como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkCo_2} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{nFDo_2^{2/3}Co_2\omega^{1/2}} \quad 1.7$$

donde k es la constante de velocidad de reacción, n es el numero de electrones intercambiados por mol de O_2 , F es la constante de Faraday (96,487 C/mol²), Co_2 es la concentración de O_2 en el electrolito en mol/cm³, Do_2 es el coeficiente de difusión en cm²/s, ν es la viscosidad cinemática en cm²/s y ω es la velocidad del EDR en s⁻¹. El segundo miembro del lado derecho de la ecuación 1.7 se simplifica a:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{k} + \frac{1}{(B\omega^{1/2})} \quad 1.8$$

En la cual $\omega^{1/2} B$ es igual a la corriente difusional límite i_d y B es una constante. Así, las corrientes cinéticas y difusionales pueden ser determinadas a partir de una gráfica de $1/i$ vs $1/\omega^{1/2}$ (conocida como de Koutecky-Levich). Una gráfica de este tipo a diferentes potenciales tiene por resultado líneas paralelas que tienen una pendiente igual a $1/B$. Donde el intercepto de la ordenada es el recíproco de la corriente cinética.

2.5.2.1 Montaje experimental del EDR

La técnica de electrodo disco rotatorio (EDR) fue usada para realizar el estudio electrocinético de los catalizadores preparados. Las diferentes tintas de platino soportado sobre carbón fueron electroquímicamente analizadas mediante EDR para determinar su capacidad electroreductora.

Para realizar las pruebas se emplea una celda electroquímica compuesta de tres electrodos y doble compartimiento, controlada por un baño térmico de agua. Se utilizó un Electrodo de Sulfato de Mercurio (ESM) como referencia ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 0.5 molar), el cual tiene un potencial de 0.68 V con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), ($\text{ESM} = 0.68 \text{ V/NHE}$). Como contraelectrodo o electrodo auxiliar se utilizó una malla de platino y como electrodo de trabajo se utilizó el EDR preparado con las películas delgadas a medir electroquímicamente. Dentro de la celda los electrodos se encuentran sumergidos en un electrolito de ácido sulfúrico 0.5 M. Cada uno de los electrodos de la celda electroquímica se encuentra conectado a un sistema de medición electroquímica, el electrodo de trabajo fue también conectado a una unidad de control de velocidad angular (CTV101 Radiometer/Copenhagen) para trabajar a diferentes velocidades de rotación.

2.5.3 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC), es una técnica electroquímica moderna de amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción que ocurren en una interfase electrificada. En estudios electroquímicos, generalmente la primera técnica que se aplica es la VC, ya sea para determinar el intervalo de electroactividad del disolvente o los potenciales de oxidación-reducción de las especies que reaccionan. La VC es una técnica potencioestática donde se determina la corriente de la celda en función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

La respuesta corriente –potencial es el equivalente electroquímico a un espectro que se obtiene en espectroscopía. Antes de las mediciones electroquímicas, el electrolito fue purgado con nitrógeno durante 30 minutos para desairar el sistema, posteriormente el sistema se mantuvo en atmósfera inerte de nitrógeno durante las mediciones.

2.5.4 Voltamperometría de barrido lineal y curvas de polarización

Las curvas de polarización para la reacción de reducción de oxígeno fueron obtenidas por voltamperometría de barrido lineal. Después de activar la superficie del electrodo, la solución fue saturada con oxígeno durante media hora, al término del cual se midió el potencial a circuito abierto (E_{CA}), a partir de este potencial se realiza un barrido lineal de potencia en la dirección catódica a diferentes velocidades de rotación del EDR. Estos experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 5 mV/s y a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Al término de cada medición el electrolito fue saturado de nuevo con oxígeno hasta que el electrodo de trabajo alcanzó su valor de E_{CA} establecido inicialmente, para continuar con el siguiente barrido de potencial. Durante las mediciones el flujo de oxígeno se mantuvo sobre la superficie del electrolito.

2.6 Impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia es una técnica electroquímica en la cual se aplica al sistema estudiado una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (potencial o corriente) de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también es sinusoidal y se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada [49,50].

La relación perturbación -respuesta expresada como cantidad vectorial, está determinada por dos parámetros, la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia $|Z|$, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase (θ) del vector impedancia. Si se aplica al sistema un potencial sinusoidal $E = E_0 \sin \omega t$, donde E_0 es la amplitud, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia) y t =tiempo, la respuesta en corriente, también sinusoidal es $I = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, lo representa su amplitud y θ la diferencia de fase con respecto a E . La magnitud de la impedancia $|Z| = E_0/I_0$ y el ángulo de fase es, θ .

Una forma rápida de obtener información de las medidas de impedancia, así como presentar una idea general del comportamiento del sistema, es mediante representaciones gráficas de estas medidas (espectros de impedancia). Las representaciones gráficas mas ampliamente utilizadas son los diagramas de Nyquist (diagramas en el plano complejo) y los diagramas de Bode. Ambas representaciones aprovechan la característica de considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo con componente real (Z') e imaginario (Z'') o ser descrito como un modulo y un ángulo de fase.

$$Z = Z' + Z'' = |Z|(\cos\theta + isen\theta) \quad 1.9$$

Los diagramas de Nyquist representan los datos de impedancia en un plano complejo, con su componente real a lo largo del eje X y su componente imaginario en el eje Y. Estos diagramas muestran un panorama global del comportamiento del sistema, se puede visualizar de manera rápida el tipo de arreglo que presentan los elementos eléctricos asociados a dicho comportamiento, así como que elemento predomina en una región dada del espectro. También se puede estimar la magnitud de los elementos resistivos. Los diagramas de Bode hacen uso del módulo y el ángulo de fase para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia (f). La representación de $\log |Z|$ vs $\log f$ y θ vs $\log f$ ofrecen la ventaja de que la frecuencia es la variable independiente por lo que es posible identificar los fenómenos a bajas y altas frecuencias.

2.6.1 Conductividad en las membranas

La conductividad protónica en las membranas es el parámetro principal que determina un buen funcionamiento en una celda de combustible, las pérdidas óhmicas que se presentan en el sistema se deben principalmente a la resistencia de la membrana, disminuir este tipo de pérdidas nos garantiza una mayor densidad de corriente y eleva la eficiencia.

Existen varios métodos para medir la conductividad de las membranas de intercambio protónico, algunos autores utilizan métodos superficiales que miden la resistencia entre dos electrodos colocados sobre la membrana [51-53], el principal inconveniente de este método es que mide la resistencia superficial de la membrana y no la resistencia transversal. Otros autores midieron la resistencia transversal de la membrana usando dos electrodos conectados en los extremos de un ensamble papel carbón/Nafion/papel carbón sumergido en agua desionizada, de esta forma puede obtenerse una medición bastante precisa de la resistencia protónica de la membrana, el inconveniente de este método es que la medición de la resistencia incluye la resistencia del papel carbón. Otro método muy utilizado para la medición de la conductividad protónica de las membranas es la técnica de cuatro electrodos. En este sistema, la membrana se utiliza como separador entre dos celdas de teflón que contienen H_2SO_4 , se utilizan dos contraelectrodos de Pt en los extremos de la celda para generar una corriente iónica que cruza la membrana, a la vez que se mide el potencial con dos electrodos de referencia [54-56].

Algunas de las ventajas del método de cuatro electrodos para la medición de la conductividad de las membranas son:

- Este método sólo considera la contribución de la membrana.
- La membrana se encuentra hidratada al 100 %.
- Las membranas no son dañadas por lo que pueden utilizarse para otros estudios.

2.6.1.1 Medición de conductividad

Para medir la resistencia protónica de las membranas de Nafion se utilizó la técnica de cuatro electrodos, de esta forma se determinó la conductividad protónica de las membranas de Nafion®. Existen varios métodos reportados para la caracterización de la impedancia electroquímica de los componentes de la celda de combustible. El principal inconveniente de estos métodos es que las mediciones de impedancia se realizan en toda la celda [57-59] y no es posible determinar de forma directa y precisa la contribución de cada uno de los componentes del sistema.

Esta técnica permite determinar con precisión la conductividad en las membranas impregnadas con las diferentes dispersiones coloidales, así como el estudio de la interacción de la capa catalítica y la membrana.

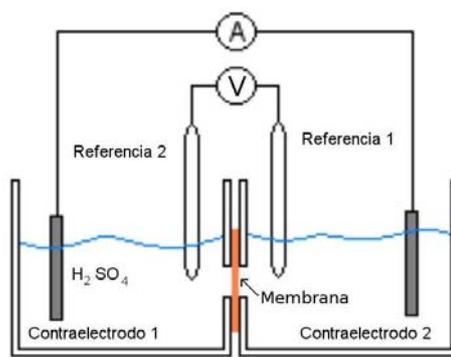


Figura 2.5 Esquema del método de 4 electrodos para la medición de la conductancia en membranas [60].

Para la medición de la conductancia en membranas se utilizó una celda de transferencia protónica (SETP), como contra electrodos dos mallas de platino con un área de 2 cm^2 y como pseudo referencia dos alambres de Ag de 1 cm de longitud y 0.78 mm^2 de área transversal. Las mediciones se realizaron con un Potenciostato/Galvanostato Solartron SI 1287 con módulo de impedancia SI 1260 a temperatura ambiente usando H_2SO_4 a 0.5M como electrolito.

2.7 Las nanopartículas y las celdas de combustible

Una parte fundamental en el desarrollo de las celdas de combustible del tipo PEM-FC, es sin duda el sistema catalítico. A pesar de todos los esfuerzos para encontrar un reemplazo, el platino y aleaciones de platino son lo mejores materiales electrocatalíticos conocidos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Las nanopartículas de platino soportadas sobre carbón, y que proveen de una alta área superficial para la reacción electroquímica han sido usados como material catalizador tanto en el ánodo y el cátodo de una celda de combustible.

Si hidrógeno puro es usado como combustible, el sobrepotencial del ánodo es despreciablemente pequeño debido a la fácil reacción, mientras que una lenta reacción de reducción del oxígeno se lleva a cabo en el cátodo, causando grandes caídas de potencial en el cátodo. De aquí, la necesidad de desarrollar una alta actividad catalítica en el cátodo para la ORR. Es sabido que los catalizadores nanoestructurados aumentan la velocidad de reacción, la selectividad y la eficiencia de los procesos químicos. Los cambios estructurales que se obtienen al reducir la partícula ocasionan un incremento extraordinario en la actividad catalítica de la partícula (el caso del Au).

2.7.1 Estatus de la reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Es sabido que la reacción y evolución del oxígeno son procesos muy irreversibles incluso a altas temperaturas, así que es difícil verificar su potencial termodinámico irreversible de 1.23 V. Esta irreversibilidad es la fuente de las pérdidas de energía en las celdas electroquímicas que involucran “electrodos de oxígeno”. El platino es el material que presenta la mejor actividad y estabilidad química, pero el problema es el alto costo de la carga de Pt que se utiliza en los electrodos. Para tratar con los costos del platino, los esfuerzos se han enfocado en la reducción de la cantidad de platino, ya sean aleaciones de platino o disminuir el tamaño de la partícula que al mismo tiempo podría modificar las propiedades catalíticas y el comportamiento de la actividad del platino puro. La ORR sobre la superficie del platino es una reacción sensible a la estructura, generalmente se incrementa cuando el área superficial disminuye y este efecto es explicado mediante la variación de los diferentes planos del cristal de Pt expuestos al electrolito [61]. Ha sido demostrado que la disminución en el tamaño de la partícula de platino reduce el verdadero número de electrones en el nivel d a través de una más favorable hibridación del estado 5-d con los estados vacíos cerca del nivel de Fermi, incrementado como consecuencia, la energía de las especies absorbidas haciendo la reducción de oxígeno más difícil.

Así, en el caso de la aleación Pt-Co se ha encontrado que al disminuir el tamaño de la partícula disminuye la actividad específica [62], mientras en el caso de la aleación Pt-Fe la actividad específica se encontró que es independiente del posible tamaño de la partícula [63]. Estos resultados indican que hay otros factores afectando la actividad catalítica, en añadidura al tamaño de la partícula. Aleaciones de platino con metales de transición como V, Cr o Ti producen mejoría en la actividad catalítica para la reducción de oxígeno y este efecto ha sido explicado por una más favorable distancia Pt-Pt para esta reacción. Resultados electroquímicos correlacionados con espectroscopía de adsorción de Rayos X *in situ*, proveen información de factores electrónicos y geométricos, muestran que las aleaciones tienen vacancias más altas en los orbitales 5-d y distancias más cortas Pt-Pt, inhibiendo la adsorción química de los OH sobre el platino. La prevención de la formación de los Pt OH facilita la reducción de oxígeno [61].

2.7.2 Material soporte de las nanopartículas

Por lo general los materiales usados como catalizadores se depositan en la superficie de otro material al que se le conoce como soporte. El material soporte ayuda a dispersar las partículas del catalizador para un uso más eficiente y el caso específico de las celdas de combustible sirve como conductor eléctrico entre los sitios de reacción en el catalizador y los colectores de corriente [64].

El estado actual de las PEMFC involucra electrodos de película delgada de un espesor que no exceda los 10 μm , los cuales consisten de platino soportado sobre carbón. Intentos de disminuir la carga de platino sin pérdidas de desempeño han sido hechos mediante la disminución en el espesor de la capa catalítica. De acuerdo a la literatura, el límite final para reducir la cantidad de carga de platino en los electrodos es lo que utilizaría una monocapa, $0.54 \mu\text{g cm}^{-2}$, pero este valor debería ser incrementado si el platino se encuentra en forma de partículas esféricas de 5 nm, justo cuando los átomos podrían ser considerados sitios catalíticos. Así el límite real para la carga de platino es de $5 \mu\text{g cm}^{-2}$ y esto depende de la estructura porosa del sustrato, la forma de la disposición de las partículas de platino y la estructura de la superficie. El material soporte para la función de catálisis es muy importante y esto sería una buena combinación de conductividad electrónica excelente y una buena resistividad a la corrosión, El carbón y el grafito son los materiales más ampliamente usados, presentan una muy alta área superficial y son buenos conductores electrónicos. En particular, el carbón es un material con gran área superficial lo que aumenta los sitios disponibles para las reacciones, es químicamente estable en medios ácidos y básicos. El soporte más utilizado es el carbón activado (Vulcan[®] XC72) principalmente por su gran área superficial ($500\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{gr}$) y bajo costo [65].

La estabilidad química del Vulcan puede ser una desventaja debido a que dificulta el depósito del catalizador sobre su superficie, una de las soluciones para solucionar este inconveniente es la de hornear el carbón en un ambiente oxidante para producir grupos hidroxilo y carboxilo que aumenten la interacción del carbón con el depósito [66].

Capítulo III

Resultados experimentales de las nanopartículas

En años recientes se han hecho esfuerzos sustanciales para sintetizar nanopartículas de Pt con un tamaño alrededor de los 2 nm [1-5], este rango es de interés particular en vista de su uso en aplicaciones comerciales pero también al interés de estudiar los cambios en las propiedades electrónicas y estructurales de las mismas. Su aplicación como precursores para la manufactura de catalizadores a partir de coloides metálicos [6] surge de la alta actividad catalítica, aunque todavía no se han alcanzado conclusiones con respecto a la influencia del tamaño y estructura de las nanopartículas en la actividad electrocatalítica esta sigue siendo un tema de gran interés.

3.1 Síntesis de las nanopartículas monometálicas de Pt

Las preparaciones de las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Pt fueron sintetizadas modificando las condiciones experimentales del método de reflujo de soluciones alcohólicas para hacerlo más práctico y versátil. En este proceso, el sistema reductor utilizado es el NaBH_4 , el cual es un agente muy fuerte para reducir a los iones metálicos, el alcohol utilizado es el metanol que participa únicamente como diluyente coloidal, como agente protector se utilizó el PVP.

Para las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Pt se prepararon soluciones de tetracloruro de platino, el material cristalino correspondiente (PtCl_4) fue disuelto en metanol a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó polivinilpirrolidona (99.9 % Aldrich, PVP, K-30, MW 10,000) como polímero protector.

Finalmente, una solución de NaBH_4 fue agregada a la solución resultante. Una dispersión coloidal estable, homogénea y de coloración amarillo oscuro fue el resultado de la adición del NaBH_4 . El mismo procedimiento fue usado para la preparación de las otras dispersiones coloidales.

3.2 Microscopía electrónica de transmisión de las dispersiones coloidales de Pt

Para determinar el tamaño y forma de las partículas de platino fueron realizadas mediciones de TEM. La exactitud de las mediciones del microscopio TEM disminuye para partículas de tamaño menor a los 2 nm, por lo cual es probable que no puedan identificarse partículas más pequeñas. El tamaño nanométrico de las partículas de platino es confirmado con la micrografía de TEM. Del histograma de distribución de la figura 3.1 se obtienen partículas de alrededor de 5 nm con una desviación estándar de 2.58 nm, para el histograma de la figura 3.2 se obtuvo un tamaño de partícula de 6 nm con una desviación estándar de 3.16 nm. Finalmente para el histograma de la figura 3.3 se obtuvo un tamaño de 7 nm con desviación estándar de 2.58 nm. Partículas con diferentes tamaños y sin aglomeraciones son principalmente observadas en las diferentes imágenes, la diferencia básicamente radica en el tamaño de las partículas obtenidas.

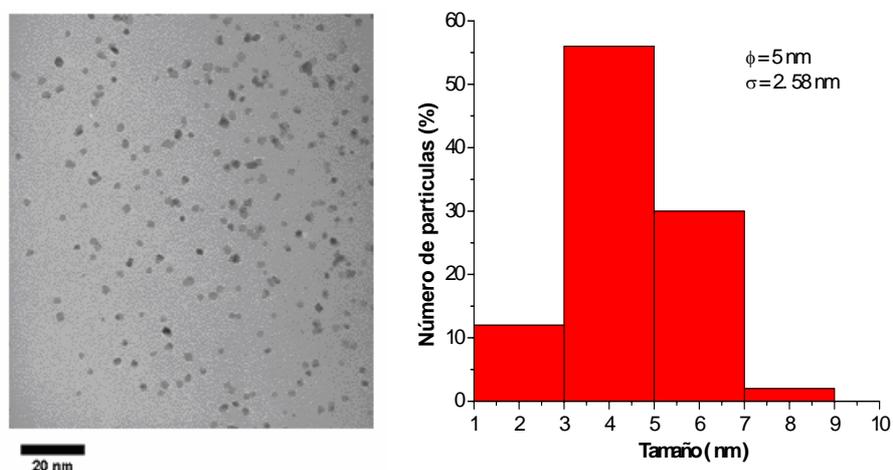


Figura 3.1 Micrografía de TEM de partículas de platino de 5 nm y su respectiva distribución de tamaño.

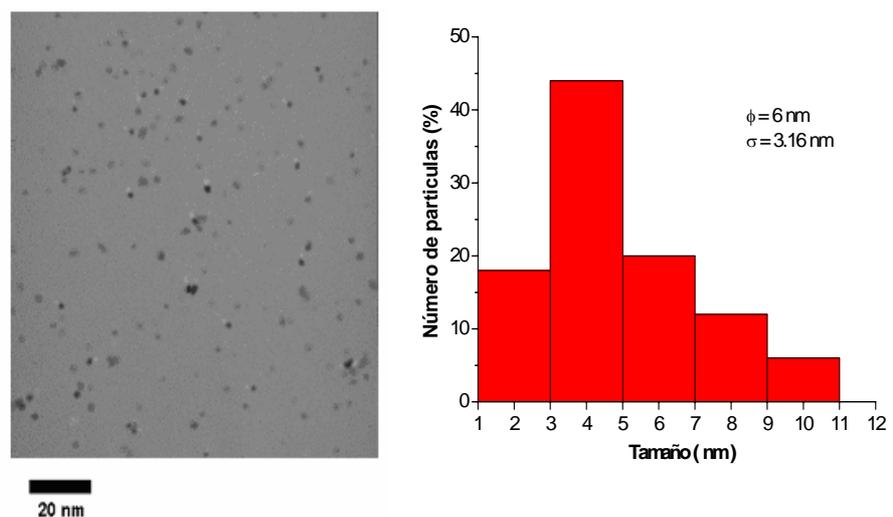


Figura 3.2 Micrografía de TEM de partículas de platino de 6 nm y su respectiva distribución de tamaño.

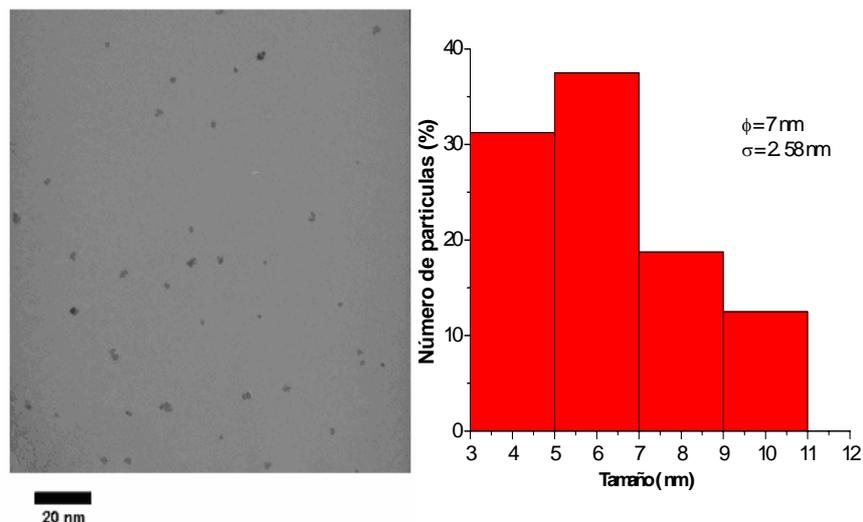


Figura 3.3 Micrografía de TEM de partículas de platino de 7 nm y su respectiva distribución de tamaño.

La síntesis de nanopartículas metálicas con un buen control de forma y tamaño son importantes para aplicaciones catalíticas. Para muchas reacciones, la velocidad por unidad de área superficial depende significativamente del tamaño promedio del cristal así como de la orientación de los planos cristalinos. Las tres dispersiones coloidales anteriormente sintetizadas presentaron tamaño de partícula arriba de los 5 nm. Para el desarrollo de sistemas catalíticos son necesarias partículas más pequeñas que provean una mayor área superficial donde se lleve a cabo la reacción electroquímica. Es por esta razón, que se determinó disminuir el tamaño de las partículas obtenidas mediante la reducción del material cristalino presente en las dispersiones coloidales, las cantidades del polímero y del agente reductor permanecieron constantes.

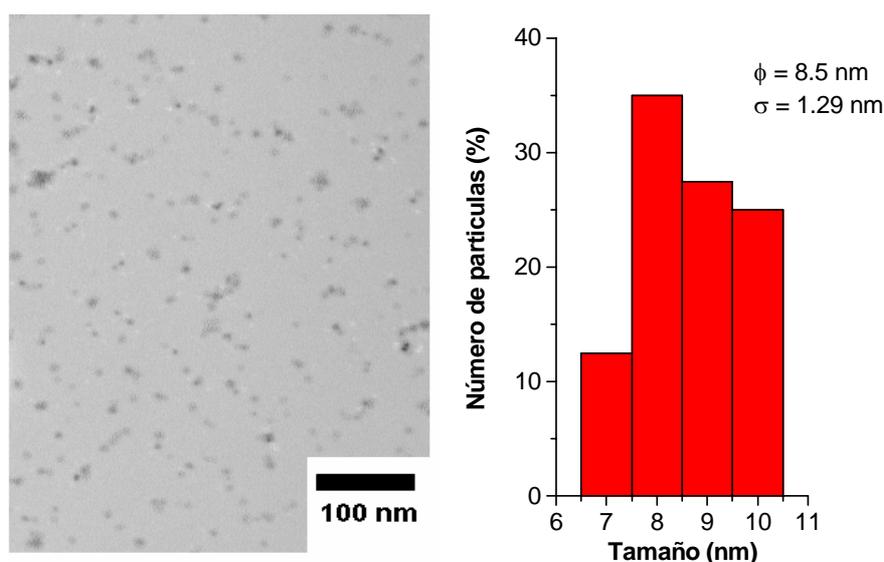


Figura 3.4 Micrografía de TEM de partículas de platino a 2.61 m mol y su respectiva distribución de tamaño.

La micrografía de TEM de la figura 3.4 revela el tamaño nanométrico de las partículas de platino. Un tamaño promedio de 8.5 nm con una desviación estándar de 1.29 nm, formas semi redondas y bien separadas son las partículas formadas mediante el método químico de preparación. La solución presenta una molaridad de 2.61 m mol con respecto al platino. Las micrografías de TEM nos permiten conocer otros parámetros de las sustancias que se están analizando, como lo es la distancia interplanar así como cada uno de los picos característicos del material.

En la figura 3.5 aparece el patrón de difracción del Pt, aparecen picos característicos tales como el: 111, 220 y 222. La distancia interplanar para el plano 111 calculada, fue de 0.226 nm que corresponde al valor estándar del Pt 111, 0.226 nm (PCPDF#040802) [7].

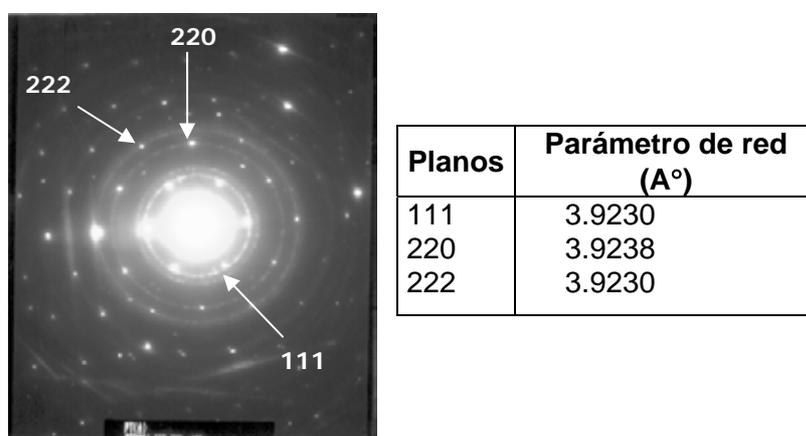


Figura 3.5 Planos de difracción característicos del PtCl₄.

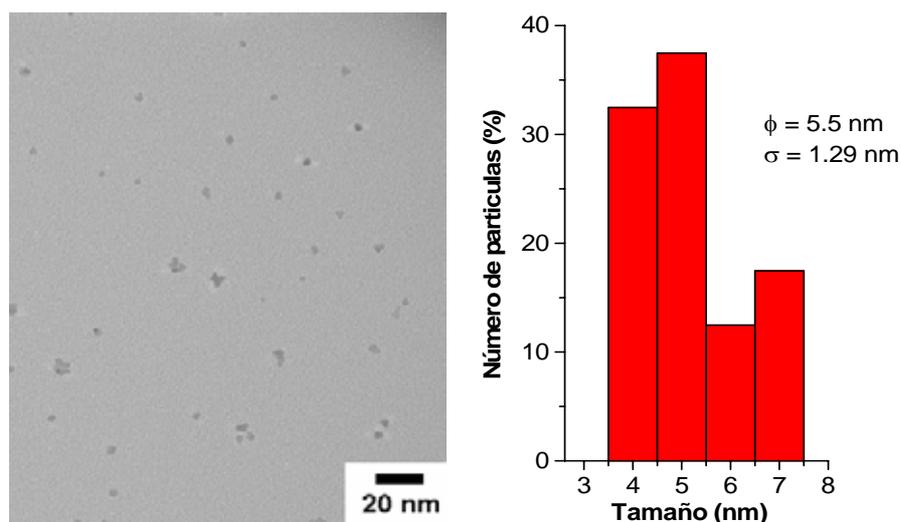


Figura 3.6 Micrografía de TEM de partículas de platino a 1.3 m mol y su respectiva distribución de tamaño.

El tamaño nanométrico de las partículas de platino es confirmado con la micrografía de TEM de la figura 3.6. Del histograma de distribución se obtiene un tamaño promedio de 5.5 nm con una desviación estándar de 1.29 nm. Partículas con diferentes tamaños y sin aglomeraciones son principalmente observadas en la imagen. La solución presenta una molaridad de 1.3 m mol con respecto al platino.

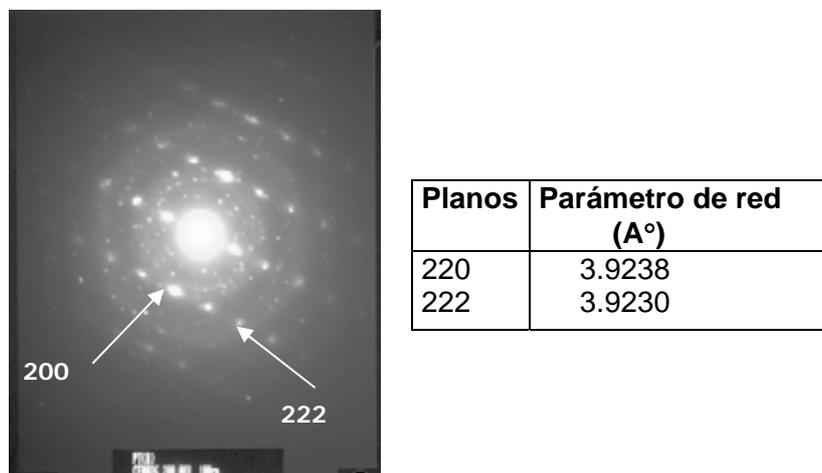


Figura 3.7 Planos de difracción característicos del PtCl₄.

En la figura 3.7 se observa el patrón de difracción del Pt. Aparecen planos característicos tales como el 200 y el 222.

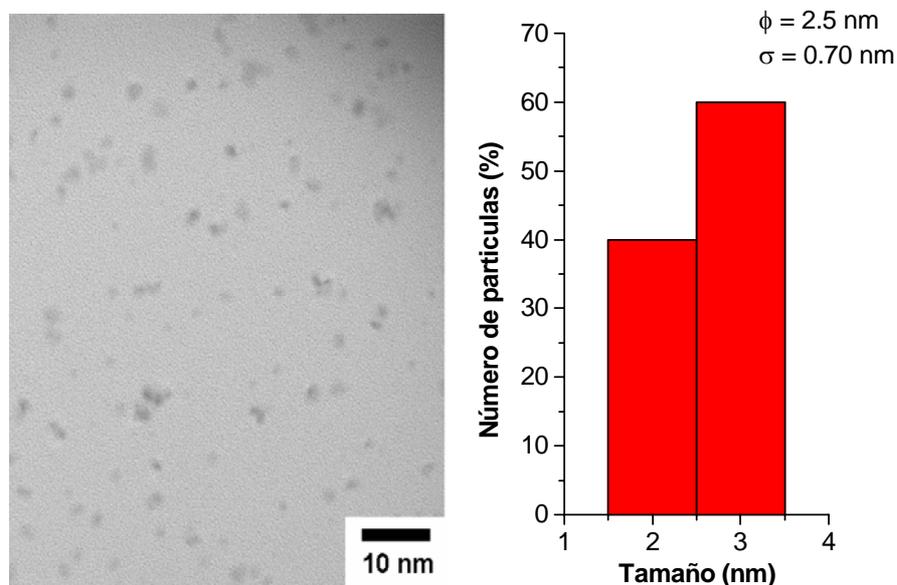
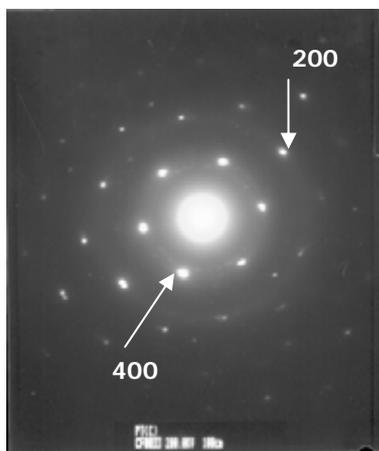


Figura 3.8 Micrografía de TEM de partículas de platino a 0.71 m mol y su respectiva distribución de tamaño.

De la micrografía de TEM de la figura 3.8 y su respectiva distribución de tamaño se determinó un diámetro promedio de 2.5 nm y una distribución estándar de 0.70 nm. Partículas bien espaciadas con formas semi esféricas son principalmente observadas de las micrografías. La solución presenta una molaridad de 0.71 m mol con respecto al platino.



Planos	Parámetro de red (Å)
200	3.9232
400	3.9232

Figura 3.9 Planos de difracción característicos del PtCl₄.

En la figura 3.9 se observa el patrón de difracción del Pt. Aparecen planos característicos tales como el 200 y el 400.

El mecanismo exacto de la formación de las nanopartículas de Pt todavía no es entendido, sin embargo, El-Sayed et al [8] proporciona dos razonables explicaciones de la formación de nanopartículas facetadas, figura 3.10; 1) La velocidad de crecimiento varía con los diferentes planos de las partículas, 2) el crecimiento de las partículas contiene con la acción del agente coordinador. Durante el curso de preparación de las nanopartículas, pequeñas moléculas de polímero son a menudo utilizadas como absorbentes o agentes estabilizadores sobre los planos cristalinos e inducen crecimiento anisotrópico de los diferentes planos [9], Finalmente las partículas de Pt son estabilizadas por la coordinación de las partes de los átomos superficiales del Pt que interactúan con los átomos de N y O del PVP, parte de la cadena principal del PVP es esperada para ser absorbida sobre los átomos superficiales de Pt por interacción hidrofóbica [10].

De las tres dispersiones coloidales anteriores la que presentó menor tamaño de partícula es la correspondiente a 0.71 m mol. Por lo cual esta dispersión coloidal es elegida para las impregnaciones de las membranas de Nafion[®]. Para aplicaciones de electrolizadores basados en nanopartículas metálicas de platino se necesita un tamaño alrededor de los 2 nm que garantiza una mayor área superficial.

3.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Con el desarrollo de microscopios electrónicos de alta resolución, los detalles de investigación de microestructura de materiales son posibles, en particular la observación de muy pequeñas partículas. Con esta técnica es posible determinar el tamaño y forma de la partícula.

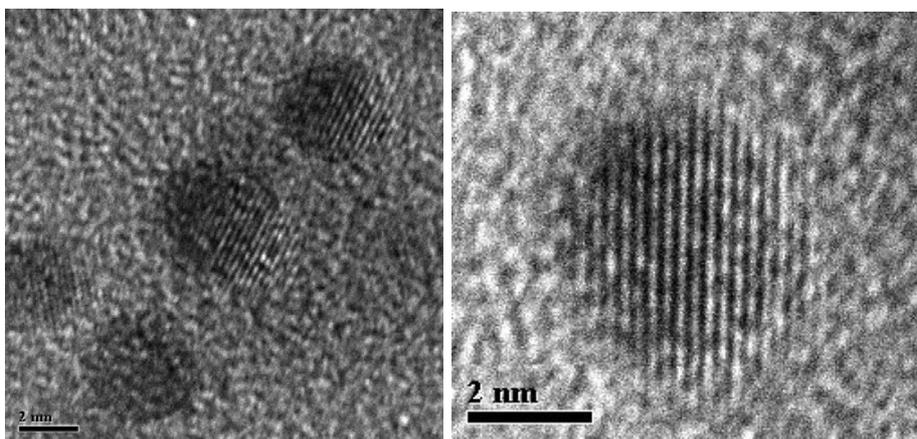


Figura 3.10 Micrografía de TEM- HR de las nanopartículas de Pt.

La figura 3.10 muestra partículas de platino de alrededor de 2 nm de diámetro, partículas esféricas, facetadas y distribuidas homogéneamente son observadas. La observación directa de la superficie del material cristalino mejoraría la información que permitiría la correlación entre la actividad catalítica y los sitios superficiales de las partículas de platino de tamaño nanométrico. La formación de nanopartículas de platino esféricas y facetadas podría ser explicadas en la naturaleza del arreglo o en la orientación del polímero protector PVP, las diferentes fases de las partículas de Pt estarían asociadas al tiempo de nucleación y a la velocidad de la reacción [9].

3.4 Características ópticas de las dispersiones coloidales de Pt

El espectro de absorción en el rango UV-Vis de las soluciones de PtCl_4 disuelta en metanol en presencia de PVP se muestran en la figura 3.11. El espectro de las partículas de platino muestra una absorción creciente hacia las longitudes de onda más cortas hasta un máximo que se alcanza aproximadamente a los 215 nm. Este máximo se ha presentado en estudios anteriores en el espectro del platino y ha sido descrito anteriormente [11-14].

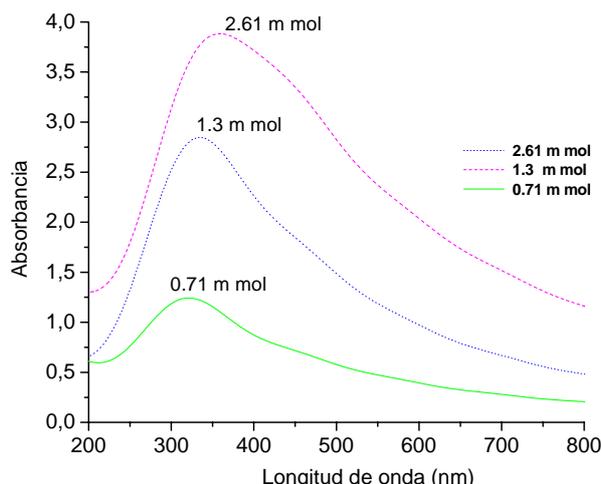


Figura 3.11 Espectro de absorción en el rango UV-Vis de la solución de PtCl_4 a diferentes concentraciones.

La solución de PtCl_4 en presencia de PVP no muestra ningún pico característico en su espectro de absorción, indicando la completa reducción de los iones de Pt a átomos metálicos. El color de la solución tornó de amarillo pálido a café oscuro después de adicionar el NaBH_4 sugiriendo la formación de partículas de estado nanométrico. La absorbancia de las distintas dispersiones coloidales de Pt se reduce conforme disminuye la cantidad de platino presente en la solución. Los cambios en la absorción y en el color coloidal podrían implicar un cambio en las propiedades coloidales [15]. La menor absorción la presenta la solución de 0.71 m mol. El incremento de la absorbancia de las dispersiones de Pt a longitudes de onda más corta (región ultravioleta) ha sido observado anteriormente [16].

En la tabla 3.1 se presentan las características generales de las dispersiones coloidales de Pt sintetizadas anteriormente. El coloide C con una molaridad de 0.71 m mol es el que presenta un menor tamaño de partícula, con un promedio de 2.5 nm, mientras que el coloide A presenta partículas de mayor tamaño, alrededor de los 8.5 nm, con una molaridad de 2.61 m mol.

Tabla 3.1 Condiciones de preparación de las dispersiones coloidales de Platino.

Condiciones de preparación y resultados experimentales del tamaño de las nanopartículas de platino.						
Muestra o coloide	PVP (mg)	PtCl_4 (mg)	NaBH_4 (ml)	Tamaño de partícula (nm)	Forma de nanopartícula	Color del coloide
A	75	22	1	8.5	Cubo octaedros	Café oscuro
B	75	11	1	5.5	Cubo octaedros	Café semioscuro
C	75	6	1	2.5	Cubo octaedros	Amarillo oscuro

3.5 Efecto del PVP

La morfología (es decir tamaño y forma) de las partículas de Pt se encuentran fuertemente influenciados por el polímero protector, además el polímero es igualmente importante para la estabilización de los coloides. Recientes estudios revelaron los factores que afectan la forma y el tamaño de los metales coloidales. La variación del polímero estabilizador incluye ajustes en el balance hidrofóbico/hidrofílico, tipo de densidad de los diferentes grupos funcionales, así como su distribución a lo largo de las cadenas, es decir, bloques de copolímeros.

Muestras de nanopartículas de platino estabilizadas con PVP fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de alta resolución (TEM-HR). Las micrografías y el histograma con la distribución de tamaño son presentadas en las figuras 3.12 y 3.13.

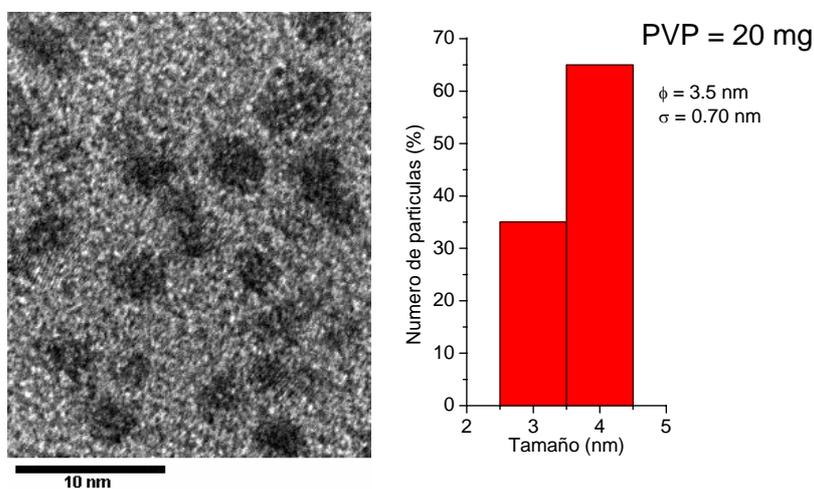


Figura 3.12 Micrografía de TEM HR de partículas de platino variando la concentración de polímero y su respectiva distribución de tamaño.

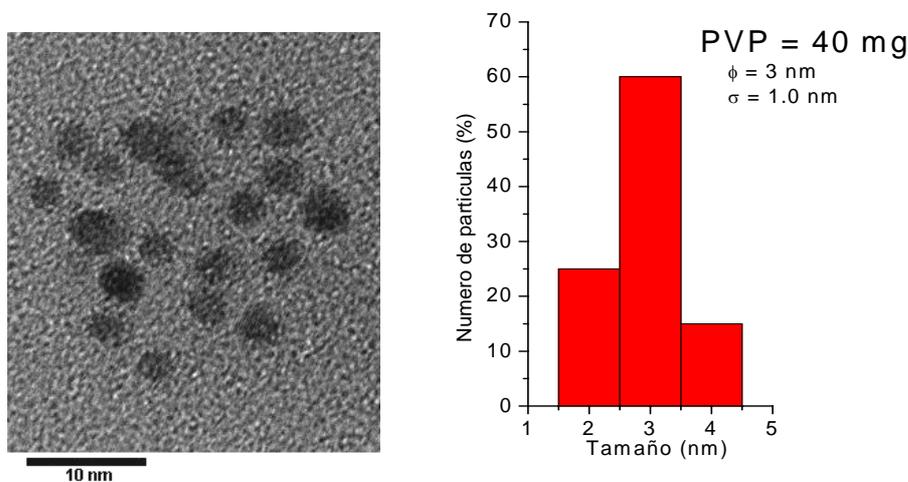


Figura 3.13 Micrografía de TEM- HR de partículas de platino variando la concentración de polímero y su respectiva distribución de tamaño.

Es importante mencionar que las dispersiones a las cual se realizó la prueba de TEM- HR son las que presentaron menor tamaño de partícula de las pruebas anteriores, es decir, de la tabla 1 el coloide C cuya molaridad con respecto al platino es de 0.71 m mol.

De estas micrografías se observa que las partículas de platino presentan regulares formas esféricas y bastante buena dispersión. El PVP parece ser un buen estabilizador para las nanopartículas de platino, desde el tamaño de la partícula así como la distribución general de las partículas. De acuerdo con la cantidad de PVP agregada a la solución se espera un efecto en el proceso de crecimiento de la partícula, además el cambio en el tamaño de las partículas fue investigado variando la cantidad de PVP en la solución.

En las figuras 3.12 y 3.13 se presentan las imágenes de TEM de nanopartículas de Pt-PVP sintetizadas a diferentes concentraciones molares de Pt/PVP presentes en la solución. Puede observarse que la concentración de PVP tiene una gran influencia sobre el tamaño de la partícula, ya que conforme aumenta la cantidad de PVP presente en la solución el tamaño de la partícula disminuye.

3.6 Efecto del NaBH_4

El agente reductor utilizado en todas las dispersiones coloidales es el NaBH_4 , para estudiar su influencia se realizó una prueba con la dispersión coloidal de 0.71 m mol antes y después de agregar el material reductor.

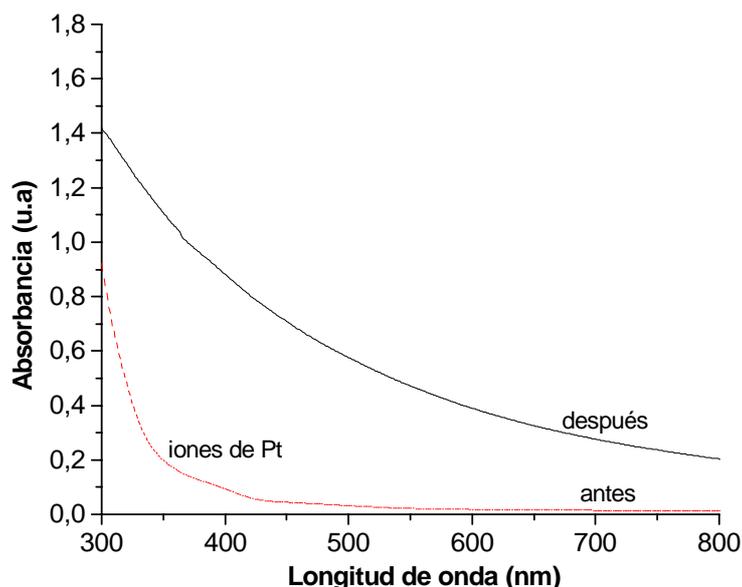


Figura 3.14 Espectro de absorción en el rango UV-Vis de la solución de Pt antes y después del proceso de reducción.

En la figura 3.14 se observa el espectro de absorción de la solución de Pt antes y después del proceso de reducción. La solución antes del proceso de reducción y en presencia del PVP presenta un pequeño abultamiento cerca de los 310 nm en su espectro de absorción debido a la presencia de iones de platino. Después de agregar el agente reductor a la solución este pico desaparece indicando que los iones de platino son completamente reducidos y coloides de Pt han sido formados.

3.7 Caracterización electroquímica

Las características electroquímicas adecuadas de los materiales para su empleo como electrorreductores de oxígeno en celdas de combustible tipo PEM, son determinadas a partir de un análisis mediante la técnica electroquímica del Electrodo Disco Rotatorio (EDR).

3.7.1 Síntesis y caracterización de los electrodos

Para la síntesis de los electrodos del material catalítico se prepararon tintas de PtCl₄ soportadas sobre carbón, el material soporte correspondiente fue el carbón Vulcan (2 mg) el cual fue disuelto en peróxido de hidrógeno (J.T. Baker, 30 %) y puesto en evaporación. Posteriormente, al material resultante se agregó 1 mm de dispersión coloidal de nanopartículas de PtCl₄ (2.61 m mol) y se prosiguió la evaporación. Al polvo resultante se le realizó un horneado a 330°C durante 20 minutos en atmósfera de nitrógeno, a esta temperatura el PVP es sublimado. Finalmente, el polvo horneado fue pulverizado manualmente y a continuación disuelto en isopropanol y Nafion líquido durante un baño ultrasónico. El mismo procedimiento fue usado para la preparación de las otras dos tintas de PtCl₄ soportadas sobre carbón, la molaridad de las dispersiones coloidales utilizadas fueron de 1.3 m mol y 0.71 m mol.

Los experimentos electroquímicos se realizaron a los electrodos de Pt a diferentes concentraciones del material cristalino presente en las dispersiones coloidales, para lo cual se utilizó la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio y se aplicaron los métodos de voltamperometría cíclica y de barrido lineal. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente (25°C) y presión ambiente. De las tintas obtenidas se utilizaron 5 µl para la preparación de las películas delgadas. Dicha cantidad fue depositada sobre el electrodo del disco rotatorio a 100 rpm.

3.7.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica para las diferentes concentraciones de catalizador fue realizada en una atmósfera inerte de nitrógeno, a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹, el electrolito utilizado en todos los casos fue H₂SO₄ 0.5 M.

Antes de cada prueba las soluciones de ácido sulfúrico fueron desoxigenadas mediante despojamiento con nitrógeno por 30 minutos, luego de lo cual se realizaron las voltametrías cíclicas hasta alcanzar el estado estacionario. Las voltametrías de los electrodos de Pt/C a diferentes concentraciones de Pt en H_2SO_4 0.5 M a 30 mVs^{-1} y 25°C se presentan en la figura 3.15.

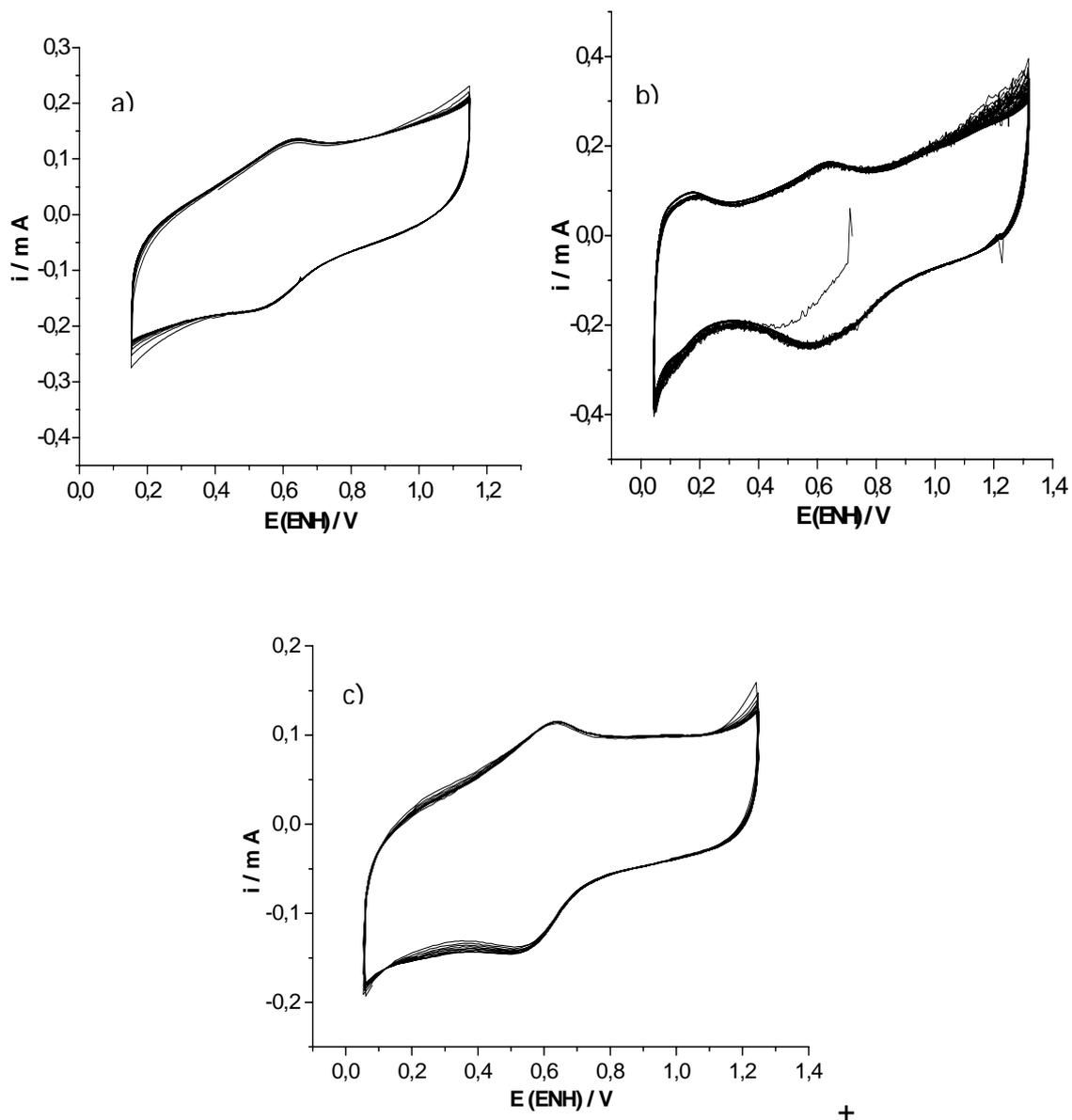


Fig. 3.15 Voltamperogramas cíclicos para los catalizadores de platino a diferentes concentraciones de material cristalino a) 0.71 m mol, b) 1.3 m mol y c) 2.61 m mol.

Ha sido reportado [17-19] que se requieren 5-10 ciclos de incremento y disminución de la corriente antes de que una señal pueda ser reproducida en una voltametría cíclica de Pt policristalino en solución ácida, por tal motivo se realizaron 30 ciclos para activar la superficie de los electrodos.

Las voltametrías cíclicas muestran los diferentes picos de adsorción/desorción de átomos de hidrógeno así como la región en la cual se presenta la formación de una monocapa de óxidos entre 0.4 V y 1.2 V mientras que la reducción comienza en 1.0 V aproximadamente. En la región de adsorción/desorción de hidrógeno, el pico que se presenta en el potencial más cercano al cero se ha asociado con la adsorción en cristales de Pt (100) y el pico más positivo con adsorción de Pt (111) [20]. En la zona de formación de óxidos se ha propuesto que se producen inicialmente las especies Pt (O) y Pt (OH) [21, 22] y para potenciales más altos también se han detectado Pt (OH)₂ y Pt (OH)₄ [23]. Tres dispersiones coloidales de platino a diferentes concentraciones de material cristalino fueron preparadas mediante la síntesis de los correspondientes iones metálicos y posteriormente analizadas mediante voltametría cíclica.

Cada una de las dispersiones coloidales presenta un color y tamaño de partícula determinada por la concentración de platino presente en las dispersiones coloidales (resultados obtenidos del análisis de TEM y absorbancia). Es preciso correlacionar el tamaño de las partículas de platino con respecto a sus propiedades electroquímicas. El efecto del tamaño de las partículas metálicas sobre su comportamiento electrocatalítico, es decir, el efecto del tamaño, es una característica importante no solo para el diseño práctico de electrodos, también para conocer la catálisis de pequeñas partículas metálicas [24-27]. Ha sido generalmente aceptado que el efecto de tamaño existe para la electro-oxidación de alcoholes y sus derivados así también para electrodos de partículas de platino, sin embargo diferentes opiniones han sido propuestas para explicar la electroreducción del oxígeno en electrodos de partículas de platino. Algunos investigadores han encontrado que la actividad específica disminuye y la pendiente de Tafel se incrementa con la disminución en el tamaño de la partícula [28-32], pero otros investigadores han observado diferentes resultados. Watanabe y sus colaboradores han insistido que el efecto del tamaño del cristal no es verdaderamente dependiente de las dimensiones de los cristales de platino pero es dependiente de la distancia intercristalina [30]. De acuerdo a sus hipótesis, la actividad específica se incrementará con la disminución en el tamaño de la partícula de platino si la separación de los cristales es menor a los 18 nm. Por otro lado, Kinoshita y algunos otros investigadores no han encontrado los mismos resultados pero insisten que ellos han encontrado que la actividad específica disminuye con la disminución en el tamaño de las partículas [29-32]. Takasu y sus colaboradores encontraron que el perfil de la región del hidrógeno y el pico de potencial para la reducción del oxígeno cambia con el tamaño promedio de la partícula [24-30].

A partir de los resultados obtenidos de las voltametrías cíclicas de la figura 3.15, se considera que el incremento del tamaño de la partícula de platino tiene un efecto sobre la región de adsorción/desorción del hidrógeno y el pico de potencial para la reducción de oxígeno es más pronunciado cuando aumenta el tamaño de la partícula confirmando los resultados obtenidos por Takasu y colaboradores, el efecto es notable en la figura 3.15 b) y 3.15 c).

Anteriormente se mencionó que el tamaño de la partícula de platino aumenta proporcionalmente con la concentración molar de Pt de la dispersión coloidal, conforme la partícula incrementa su tamaño el pico correspondiente a la reducción del oxígeno se presenta mejor definido, es decir, existe un pequeño cambio del pico de potencial de reducción de oxígeno con respecto al tamaño de las partículas de Pt presentes en el electrodo.

3.7.2.1 Reacción de electroreducción de oxígeno (Curvas de polarización del EDR)

Después de haber obtenido las curvas de voltamperometría cíclica y de haber oxigenado el electrolito, se procedió a medir el potencial a circuito abierto (E_{CA}). Estos potenciales son una medida relativa del proceso de adsorción de oxígeno sobre la superficie del catalizador, cuanto más próximo este el E_{CA} del valor de 1.23 V/ENH [potencial estándar (E^0) de la reacción de reducción de oxígeno a agua] es más probable que el catalizador tenga propiedades electroreductoras aceptables.

Las curvas de polarización o curvas corrientes potencial (I-E) para la RRO fueron obtenidas por voltamperometría de barrido lineal en un intervalo de potencial que va del E_{ca} a -0.0 V/ ENH, a una velocidad de barrido de 5 mV/s y a velocidades de rotaciones un rango de 100 rpm a 1800 rpm y temperatura de 25°C.

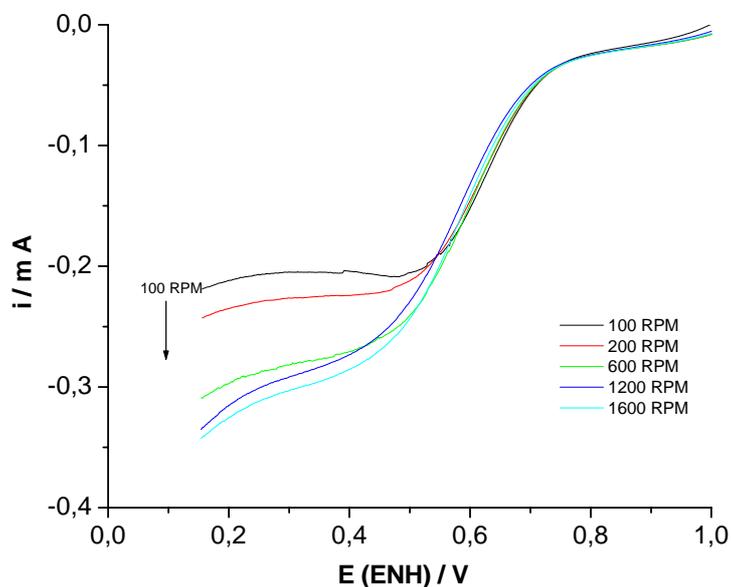


Figura 3.16 Curva de polarización de reducción de O_2 sobre un electrodo de disco rotatorio para la muestra de 0.71 m mol de platino y a diferentes velocidades de rotación.

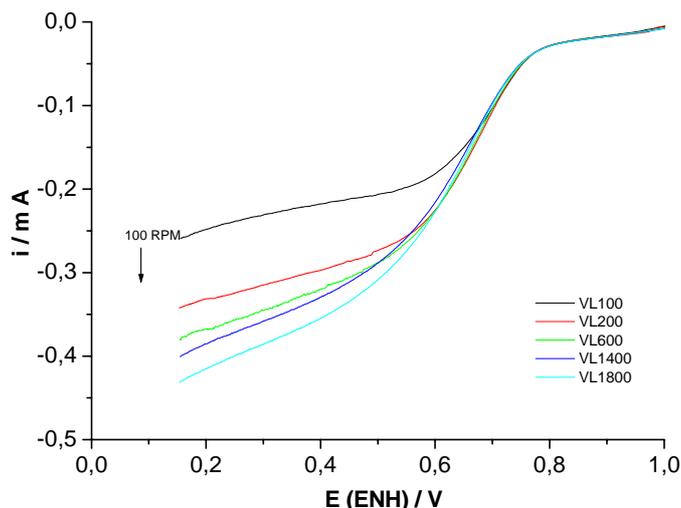


Figura 3.17 Curva de polarización de reducción de O_2 sobre un electrodo de disco rotatorio para la muestra de 1.3 m mol de platino y a diferentes velocidades de rotación.

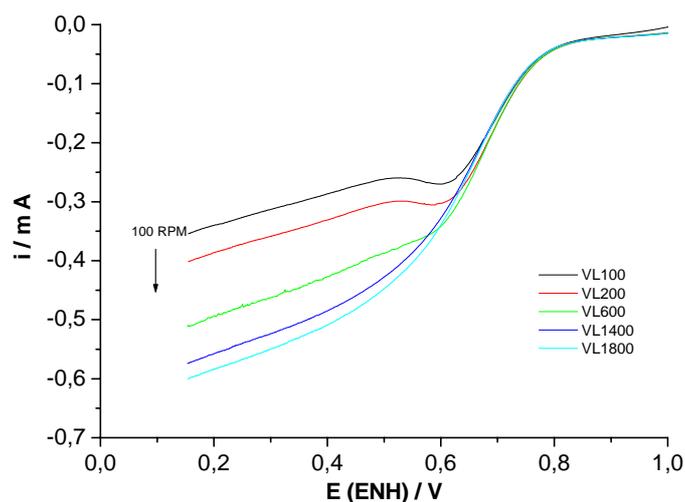


Figura 3.18 Curva de polarización de reducción de O_2 sobre un electrodo de disco rotatorio para la muestra de 2.61 m mol de platino y a diferentes velocidades de rotación.

Las figuras 3.16 y 3.17 muestran las curvas obtenidas para la RRO a diferentes concentraciones de catalizador, 0.71 m mol y 1.3 m mol correspondientemente. Se observa un ligero aumento en la corriente conforme aumenta la velocidad de rotación hasta alrededor de los 600 rpm, posteriormente el aumento en la corriente es poco significativa, con una tendencia constante. Este tipo de comportamiento, donde la corriente aumenta hasta llegar a un valor determinado es atribuido a procesos de control mixto, mientras que la tendencia constante es atribuida a procesos por control de activación [28].

La figura 3.18 presenta las curvas obtenidas para el catalizador a una concentración de 2.61 m mol, de la figura es posible observar un aumento en la corriente además que no exhibe meseta difusional. Es importante destacar que las curvas de polarización de la reducción del oxígeno no muestran una meseta difusional y altas velocidades de rotación las curvas aparecen más inclinadas, este fenómeno esta asociado con un proceso electrodrómico irreversible que se presenta cuando el catalizador esta impregnado sobre el electrodo [34].

Las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 muestran las graficas de $1/i$ vs $1/\omega^{1/2}$ para la electroreducción de oxígeno sobre el catalizador de platino a una concentración de 0.71 m mol, 1.3 m mol y 2.61 m mol respectivamente. Las curvas experimentales muestran una relación lineal entre $1/i$ y $1/\omega^{1/2}$ con interceptos diferentes de cero en el mismo rango de potencial, lo cual indica que la reacción de reducción de oxígeno no esta completamente controlada por un proceso difusional [35]. Las muestras presentan una tendencia más estable a revoluciones altas, alrededor de las 800 rpm, la velocidad de rotación parece no tener una influencia significativa en el inverso de la corriente.

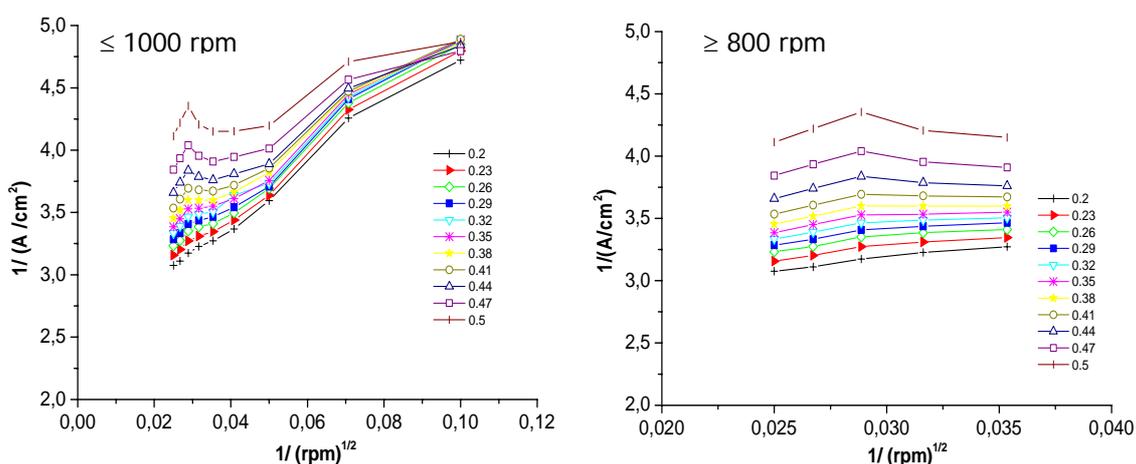


Figura 3.19 Gráfica de Koutecky-Levich para la electroreducción de oxígeno de la muestra correspondiente a los 0.71 m mol de platino.

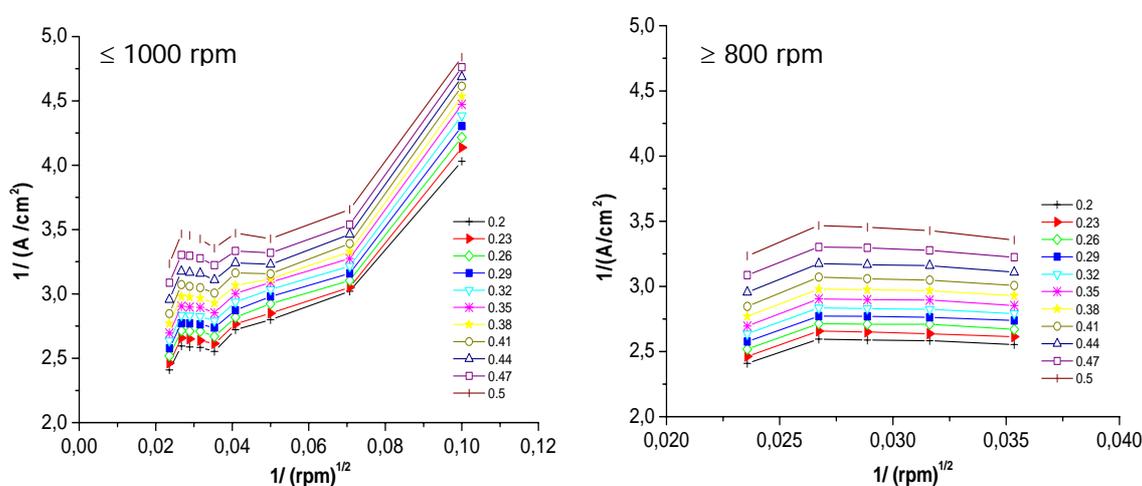


Fig. 3.20 Gráfica de Koutecky-Levich para la electroreducción de oxígeno de la muestra correspondiente a los 1.3 m mol de platino.

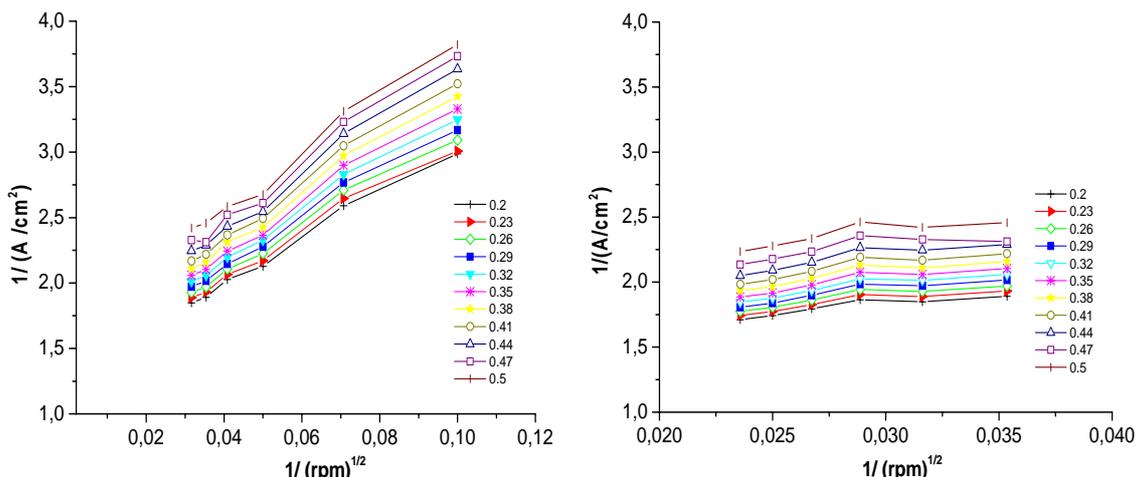
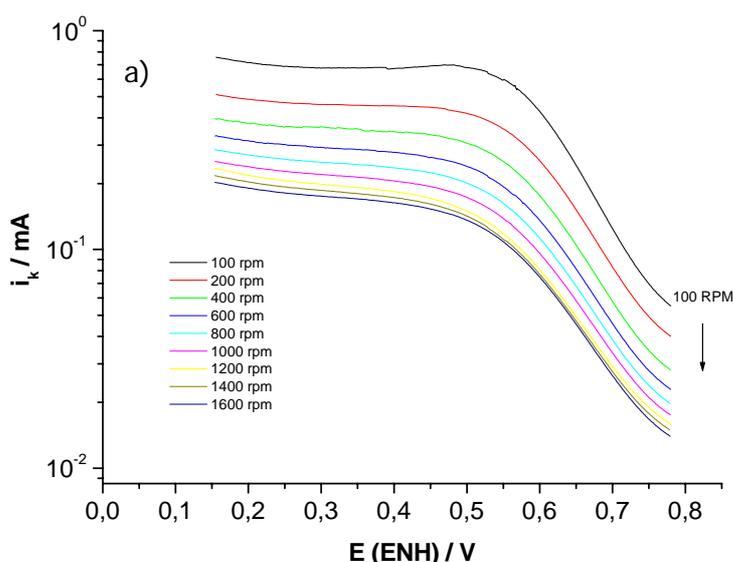


Figura 3.21 Gráfica de Koutecky-Levich para la electroreducción de oxígeno de la muestra correspondiente a los 2.61 m mol de platino.

3.7.2.2 Pendientes de Tafel

Las pendientes de Tafel, b , fueron determinadas a partir de las gráficas de E vs $\log [(i/(i_0 - i))]$. La figura 3.22 muestra los gráficos de Tafel de transferencia de masa corregida para las diferentes concentraciones de metanol y representa la curva promedio de las mediciones a diferentes velocidades de rotación del EDR en un intervalo de 100 a 1800 rpm. En estas gráficas se pueden distinguir dos regiones diferentes de pendientes de Tafel, una a bajos sobrepotenciales y la otra a altos sobrepotenciales. Las pendientes de Tafel fueron calculadas de la parte lineal de las gráficas, a partir de estas se determinaron los parámetros cinéticos tales como densidad de corriente de intercambio i_0 , coeficiente de transferencia de carga, α , y pendiente de Tafel b , para la región de altos sobrepotenciales.



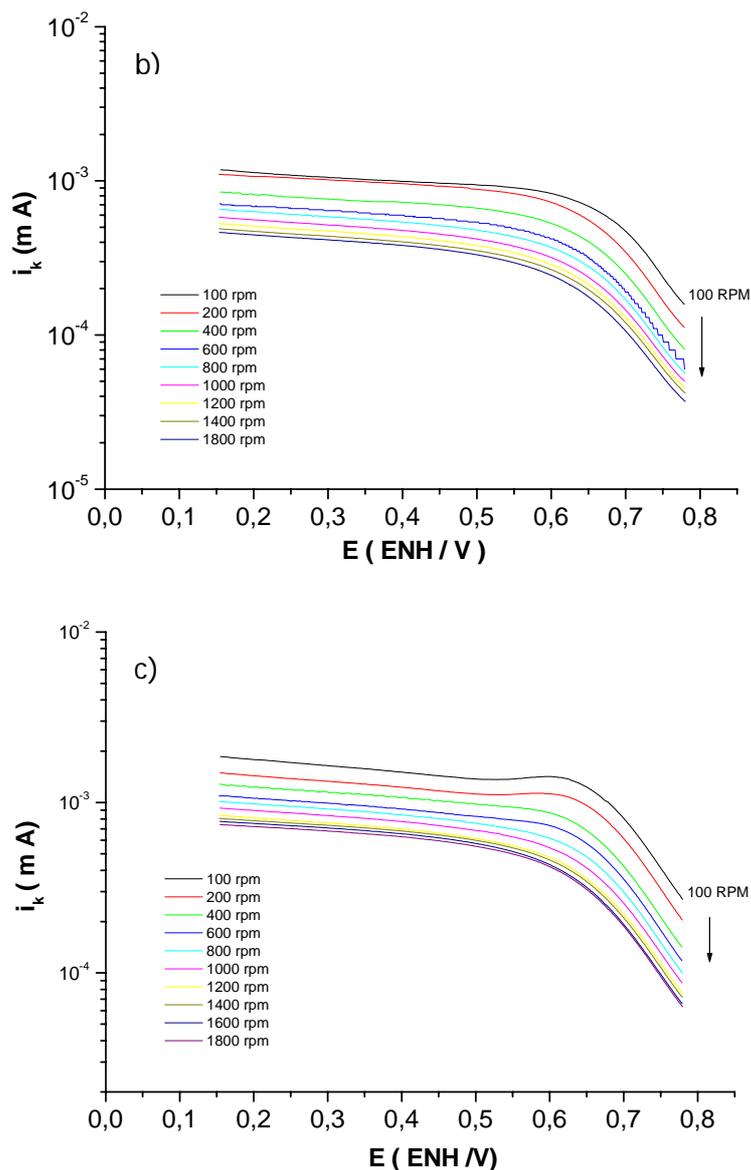


Figura 3.22 Gráficas de Tafel de transferencia de masa corregida para los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización para la electroreducción de O_2 en H_2SO_4 0.5 m a $25^\circ C$ a diferentes concentraciones de material cristalino a) 0.71 m mol , b) 1.3 m mol y c) 2.61 m mol.

En las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran los resultados de los cálculos de los diferentes parámetros electroquímicos de las dispersiones coloidales de platino, variando la cantidad de material cristalino presente en las muestras.

Tabla 3.2 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra de 0.71 m mol.

RPM	R ²	b(Tafel)	i _o	nα
100	0.9991	0.207	0.000160	0.284
200	0.9997	0.215	0.000192	0.274
400	0.9992	0.216	0.000199	0.273
600	0.9995	0.219	0.000215	0.269
800	0.9989	0.226	0.000252	0.260
1000	0.9994	0.228	0.000256	0.258
1200	0.9988	0.243	0.000342	0.242
1400	0.9978	0.244	0.000354	0.242
1600	0.9973	0.244	0.000369	0.242
Prom	0.09988	0.226	0.000259	0.260

Tabla 3.3 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra de 1.3 m mol.

RPM	R ²	b (Tafel)	i _o	nα
100	0.9893	0.178	0.000108	0.331
200	0.9894	0.179	0.000114	0.328
400	0.9884	0.183	0.000134	0.322
600	0.9891	0.188	0.000148	0.314
800	0.9887	0.188	0.000151	0.314
1000	0.9891	0.193	0.000173	0.305
1200	0.9893	0.197	0.000192	0.299
1400	0.9889	0.198	0.000196	0.298
1800	0.9889	0.198	0.000197	0.298
Prom	0.9890	0.189	0.000157	0.312

Tabla 3.44 Parámetros electroquímicos correspondientes a la muestra de 2.61 m mol.

RPM	R ²	b (Tafel)	i _o	nα
100	0.9989	0.166	0.000105	0.353
200	0.9982	0.167	0.000116	0.352
400	0.9982	0.168	0.000117	0.350
600	0.9973	0.169	0.000122	0.349
800	0.9982	0.169	0.000121	0.348
1000	0.9982	0.172	0.000131	0.343
1200	0.9988	0.173	0.000131	0.340
1400	0.9981	0.173	0.000134	0.340
1600	0.9982	0.174	0.000134	0.339
1800	0.9976	0.174	0.000140	0.338
Prom	0.9981	0.170	0.000125	0.345

Se ha planteado asociar el efecto del tamaño de las partículas de platino presentes en el electrodo con respecto al cambio en sus propiedades electroquímicas, de las tablas anteriores es posible observar que la pendiente de Tafel b se incrementa con la disminución en el tamaño de la partícula, este efecto ya fue observado anteriormente por Takasu y colaboradores [28].

Las tres muestras analizadas presentan un incremento en la pendiente de Tafel y en la densidad de corriente de intercambio conforme aumenta la velocidad de rotación del EDR, mientras que el coeficiente de transferencia de masa presenta una disminución en su valor conforme se incrementa el número de revoluciones por minuto. En el caso de procesos reversibles, la pendiente de la representación de E en función de $\log (i_d - i)/i$, debe de ser 0.059, 0.030 o 0.020 V/decada, pendientes con valores mayores indican probables procesos irreversibles. Es bien sabido que una pequeña caída en la pendiente de Tafel corresponde a la ORR de la superficie del Pt cubierta con un óxido y una muy larga caída corresponde a que la superficie del material catalizador se encuentra limpia.

Capítulo IV

Aplicación de las nanopartículas de Pt en una celda de combustible tipo PEM

Actualmente las celdas de combustible tipo PEM, involucran electrodos de película delgada con un espesor que no exceda los 10 μm , los cuales consisten de platino soportado sobre carbón (por ejemplo Vulcan XC72), el cual es todavía el catalizador más ampliamente usado en la electrocatálisis para las reacciones en ambos electrodos. La impregnación de nanopartículas de platino sobre membranas de Nafion es un proceso alternativo de fabricación de la MEA, que podría tener buenos resultados, ya que el material catalítico se encuentra adsorbido directamente sobre la membrana, reduciendo de esta forma el camino que tienen que atravesar los iones de H_2 para ser colectados en el cátodo. Además, los electrodos pueden ser elaborados lo más delgado posible, disminuyendo su resistencia ohmica.

4.1 Impregnación de las nanopartículas de Pt sobre Nafion®

Para las impregnaciones de las dispersiones coloidales de Pt se utilizaron membranas de Nafion® 117 fabricadas por Dupont. Antes de ser utilizada la membrana debe ser lavada en varias soluciones para remover rastros de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El proceso de activación es de la siguiente manera:

- 1) Lavado en H_2O_2 al 3% durante 30 minutos a una temperatura entre los 70-80°C.
- 2) Enjuague H_2O en ebullición durante 15 min. (dos veces).
- 3) Inmersión en H_2SO_4 1M durante 1 hora a 85°C.
- 4) Reposo en H_2SO_4 1M durante 48 horas.
- 5) Enjuague H_2O en ebullición durante 15 min. (dos veces).

4.1.1 Características ópticas de las membranas impregnadas

Los espectros de absorción en el rango UV-Vis de las membranas impregnadas con la solución 0.71 m mol disuelta en metanol en presencia de PVP a diferentes tiempos, se muestran en la figura 4.1.

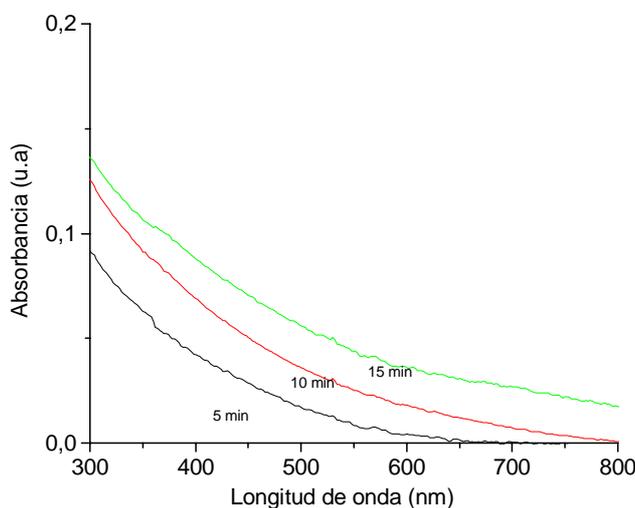


Figura 4.1 Espectro de absorción en el rango UV-Vis de las membranas impregnadas.

La figura 4.1 revela los espectros de absorción de las nanopartículas metálicas de platino impregnadas sobre membranas de Nafion[®] 117 a diferentes tiempos de inmersión. El incremento de la absorción con el tiempo de impregnación establece la incorporación de las partículas metálicas de platino en la membrana de Nafion[®] 117. Al no presentar ningún pico las gráficas de absorción nos indica que no existe una aglomeración considerable de las nanopartículas de platino.

4.1.2 Resistividad de las membranas impregnadas

Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo mediante el arreglo de cuatro electrodos, con ayuda de un potenciostato. La solución de H₂SO₄ se encuentra perpendicularmente en ambas caras de la membrana. Dos electrodos de Ag (R₁ y R₂) fueron colocados en posiciones equivalentes en cada compartimiento de las celdas. El electrodo contador (EC) y el electrodo de trabajo (ET), mallas de platino, toman lugar en sitios opuestos de la celda, sus funciones son idénticas, debido a la simetría del sistema.

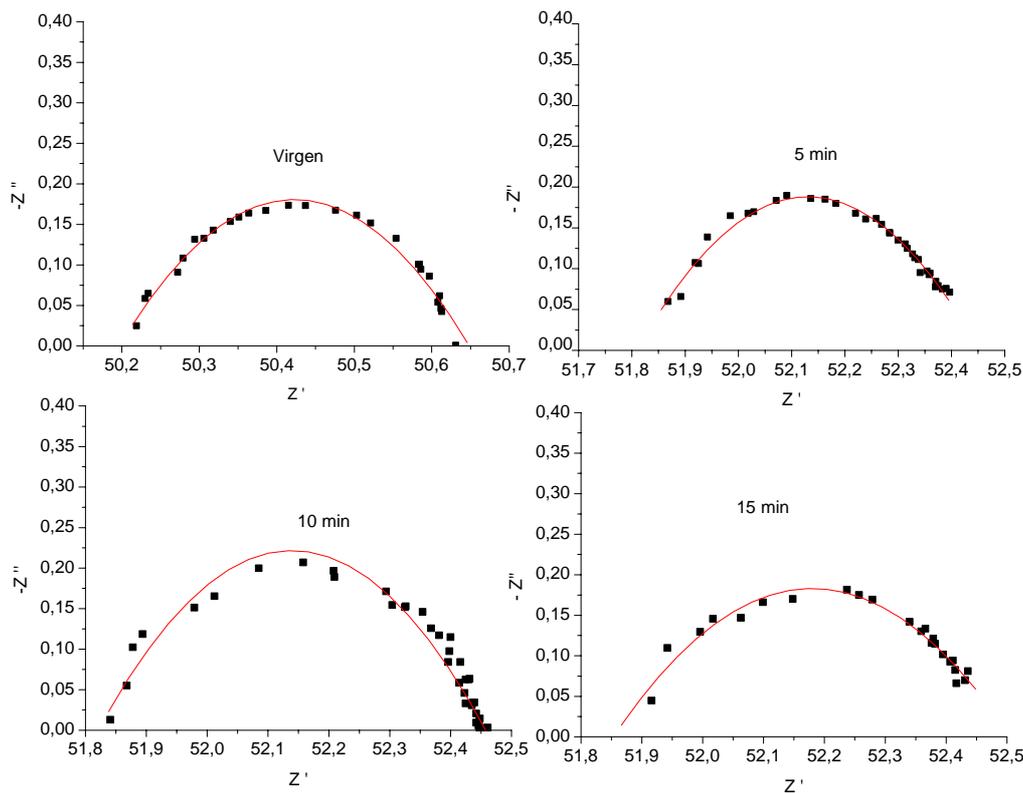


Figura 4.2 Diagramas de Nyquist del Nafion 117 a diferentes tiempos de impregnación.

En la figura 4.2 se presentan los diagramas de Nysquist de las membranas de Nafion[®] 117 a diferentes tiempos de inmersión en la dispersión coloidal de nanopartículas de platino a 0.71 m mol. Durante las mediciones, un potencial de corriente directa fue impuesto entre R_1 y R_2 para cancelar una corriente directa en la celda.

Una corriente sinusoidal de corriente alterna fue súper impuesta entre los electrodos. El arreglo membrana-electrolito es considerado un sistema heterogéneo que consiste en dos subsistemas con propiedades distintas. Por esta razón se espera una respuesta de impedancia con dos semicírculos asociados a dos procesos de relajación. El semicírculo a altas frecuencias está relacionado con la Transferencia Iónica Heterogénea (HIT) en el seno de la membrana, mientras que el semicírculo a bajas frecuencias representa la Capa de Difusión Interfacial (DBL) en la interfase membrana electrolito [1]. Una forma de representar un fenómeno de transferencia de carga, en sistemas electroquímicos mediante circuitos equivalentes es utilizando un resistor asociado a la transferencia de carga, en paralelo con un capacitor relacionado con la carga de la doble capa, ambos elementos están dispuestos en serie con un segundo capacitor el cual corresponde a la resistencia de la solución, este circuito se representa como $R_s (R_{ct}C_{dl})$.

A partir de las mediciones de impedancia fue calculada la resistencia iónica de las membranas impregnadas, teniendo como resultado el aumento proporcional de la resistencia con respecto al tiempo de impregnación, este comportamiento puede deberse a la acumulación de material catalizador sobre la membrana, impidiendo el paso de los iones a los sitios activos de la membrana, una correcta distribución del material catalizador sobre la membrana es un reto a vencer para los investigadores, ya que también es necesario una determinada cantidad de catalizador para que se lleve a cabo la reacción electroquímica en una celda de combustible. En la tabla 4.1 se presenta la impregnación de las membranas de Nafion 117 con la dispersión coloidal de $PtCl_4$ de 0.71 m mol a diferentes tiempos de inmersión.

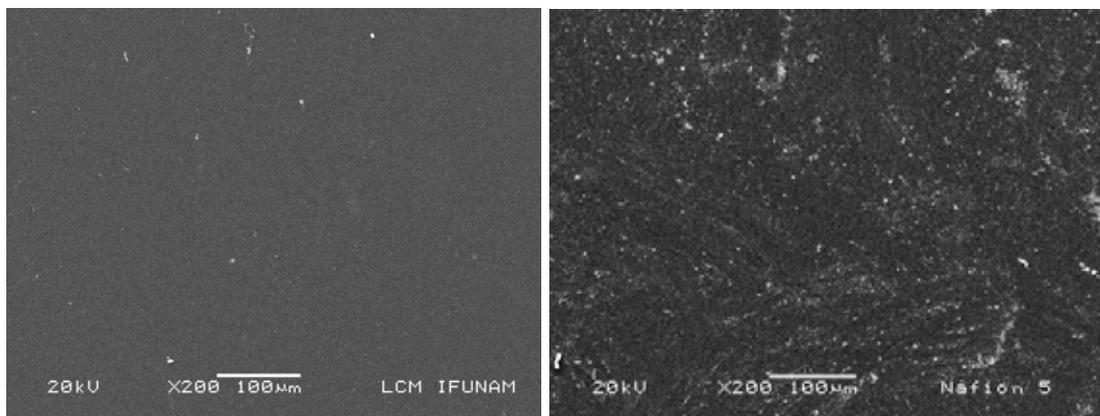
Tabla 4.1. Resistencia del Nafion 117 impregnado a diferentes tiempos.

Tiempo (min)	Resistencia (Ohms)
Virgen	0.463
5	0.638
10	0.670
15	0.712

El incremento de la resistencia eléctrica de las membranas impregnadas con respecto a la membrana sin modificar, esta relacionada con el depósito de nanopartículas de Pt en la fase hidrofílica del Nafion[®], lo que ocasiona una obstrucción de los canales de la membrana donde ocurre el proceso de transporte de carga protónica.

4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las membranas de Nafion[®] impregnadas

En la figura 4.3 se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) con diferentes tiempos de inmersión confirmando la impregnación de las partículas metálicas de platino.



a) Nafion virgen.

b) Nafion 5 min.

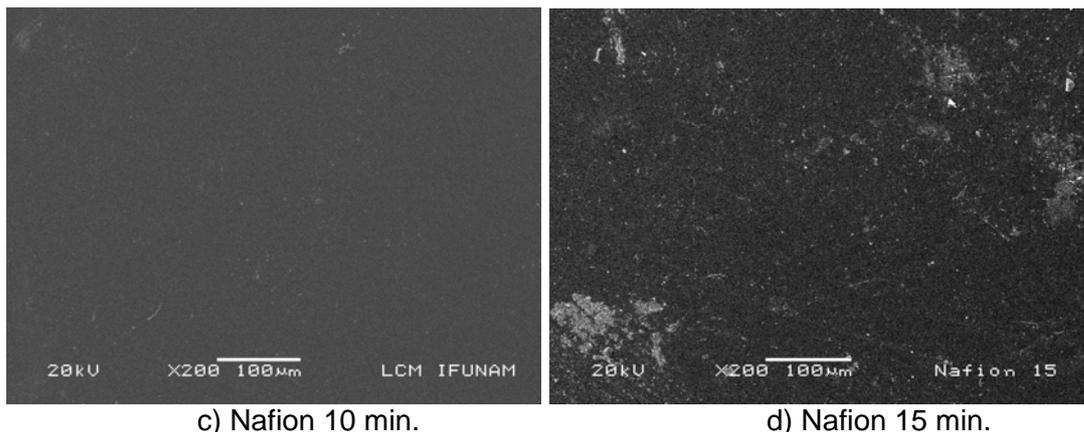


Figura 4.3 Micrografías de SEM del Nafion[®] 117 a) Virgen, b) impregnado 5 min, c) 10 min y d) 15 min.

El mecanismo que controla la morfología de las nanopartículas metálicas es hasta ahora materia de debate. Ahmadi [2] atribuyó el efecto al control de la diferencia relativa de la velocidad de crecimiento entre las fases (100) y (111) del Pt. Por otro lado, Bradley [3] reportaron que la interacción del encapsulamiento del material con la superficie de las partículas metálicas coloidales es probablemente el factor que determina la forma y preparación de las partículas metálicas [2-4].

Es necesario saber como se están aglomerando las partículas sobre el Nafion[®], así como tener una estimación del tamaño de las mismas después de realizada la impregnación, las micrografías de SEM con mayor acercamiento permiten visualizar estas condiciones. Se puede apreciar en la figura 4.3 a) correspondiente a la membrana virgen una superficie limpia con la rugosidad típica del Nafion, sin embargo conforme aumenta el tiempo de impregnación se observan una mayor cantidad de partículas adheridas a la membrana, presumiblemente partículas nanométricas de Pt, las cuales se encuentran bien dispersas en la superficie de la membrana.

4.1.4 Composición química

La composición química de la membrana de Nafion 117 activada fue determinada mediante el análisis de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS). Los cuales se muestran en la figura 4.4 y tabla 4.2. El análisis de EDS para la membrana 117 impregnada con nanopartículas de Pt se muestra en la figura 4.5 y tabla 4.3.

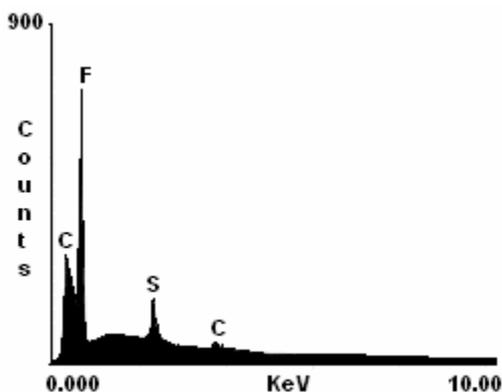


Tabla 4.2

Elemento	C	O	F	S
(% At)	19.83	9.47	65.64	5.24

Figura 4.4 y Tabla 4.2 Análisis típico de EDS del Nafion 117 y su composición en peso atómico.

Los análisis de EDS para el Nafion 117 muestran la presencia de los componentes principales de la membrana. Se detectó en mayor proporción el flúor y el carbón, seguido por el azufre acumulado en los grupos sulfónicos de la membrana.

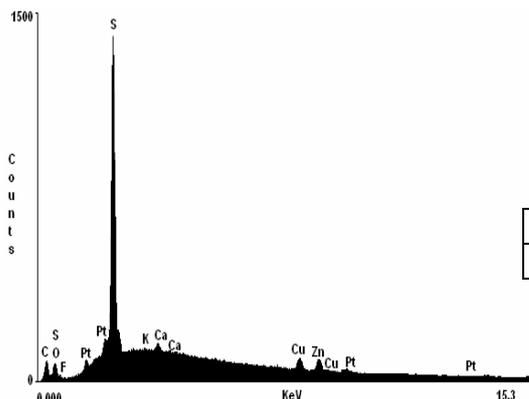


Tabla 4.3

Elemento	C	O	F	Pt	S
(% At)	54.74	17.46	1.76	0.30	19.48

Figura 4.5 y Tabla 3. Análisis típico de EDS del Nafion 117 impregnada 5 min con la dispersión coloidal de 0.71 m mol y su composición en peso atómico.

En el caso de la membrana de Nafion 117 impregnada con nanopartículas de Pt durante 5 minutos, correspondiente a la figura 3.27 y tabla, se observa un porcentaje pequeño de incorporación de Pt a la membrana, adicionalmente se observaron algunas impurezas como el Cu y el Zn, probablemente provenientes de la cámara de SEM ya que ninguno de estos compuestos estaba relacionado con el proceso de síntesis.

4.1.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de las membranas de Nafion® impregnadas

En las siguientes figuras se presentan imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) con diferentes tiempos de impregnación.

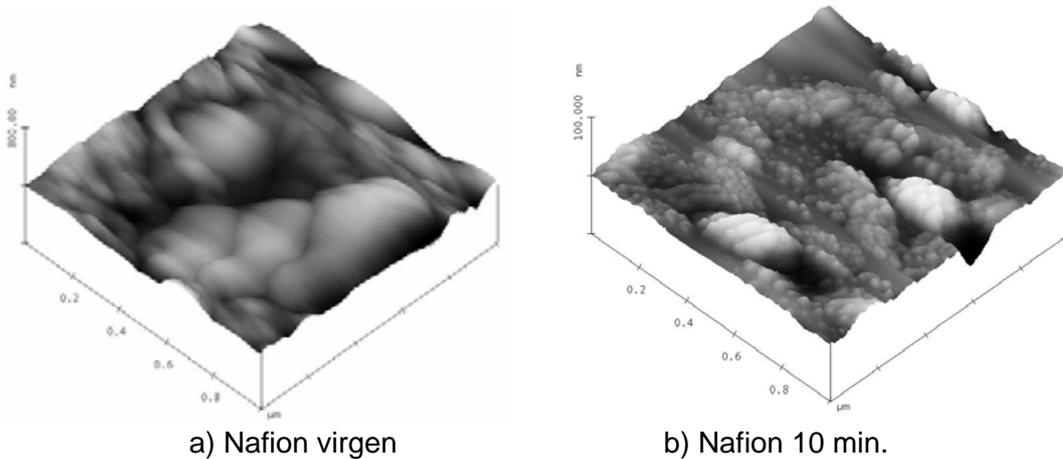


Figura 4.6 Micrografías de AFM del Nafion 117 a) virgen y b) impregnado 10 min.

De las micrografías es posible comparar la muestra de Nafion virgen con la muestra impregnada, en esta última se observa una aglomeración de las nanopartículas de platino mientras que la muestra virgen se encuentra libre de material. Después de observar las micrografías de SEM y AFM se establece que las nanopartículas metálicas de platino cubren por completo la superficies de la membrana de Nafion, lo cual no es lo ideal debido a que tal aglomeración de partículas no permitirán el flujo de hidrógeno del ánodo al cátodo en su posterior aplicación en las celdas de combustible tipo PEM. Es necesario buscar la cantidad de platino y el tiempo de impregnación que nos permitan sitios intersticiales en la membrana. Se recordará que el polímero que se esta utilizando para preparar las dispersiones coloidales de platino es el PVP, este es el encargado de fijar la forma en que se adhieren las partículas a la membrana, una opción es utilizar otro polímero que permita que las partículas se distribuyan espaciadamente y sin causar las aglomeraciones visibles en las imágenes de AFM.

4.2 El ensamble

Hay dos maneras de realizar el ensamble de la MEA. 1) Aplicación de la capa catalizadora a los difusores o 2) aplicación de la capa catalizadora a la membrana seguida por la adición de los difusores. No importa el modo del ensamble, la capa catalizadora puede ser preparada y aplicada en dos pasos separados, preparación del catalizador y aplicación.

4.3 Métodos de depósito del material catalizador

Los métodos de preparación del material catalizador involucran usualmente una mezcla de polvo de carbón como material soporte, así como Nafion® líquido. En dependencia de dicha proporción se obtendrán variados resultados. El Nafion® y el material catalítico son los elementos mas costosos de una MEA, al mismo tiempo son imprescindibles en la formación de los sitios de reacción electroquímica, por lo que es necesario obtener una proporción adecuada de los mismos.

4.4 Método convencional

Nos referimos a la preparación del material catalizador con sus diferentes componentes formando una tinta catalítica, posteriormente es adicionada a la membrana mediante algunas de las diferentes técnicas existentes.

4.4.1 Deposito del catalizador

El depósito del material catalizador se realizo mediante la técnica conocida como “brusing o pintado”, para realizarlo se necesita preparar una tinta que contiene lo siguiente:

- 16 mg Pt/vulcan al 10% para cada electrodo.
- 1 μ l de Nafion líquido.
- 13 gotitas de isopropanol.

A dicha solución se le realizo un tratamiento ultrasónico de 1 hora. Luego de haber activado las membranas y depositado el material catalizador, así como haber preparado los difusores se realiza la fase final del ensamble el cual consiste en la unión física de estas tres partes mediante un prensado en caliente. La forma en que se realiza el ensamble se muestra en la figura 4.7.

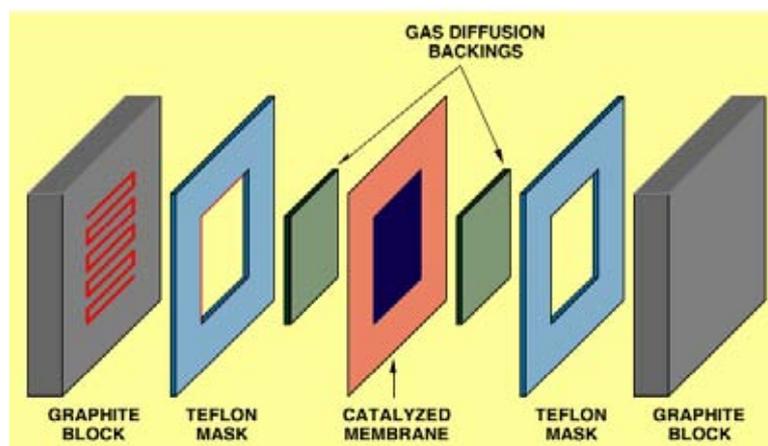


Figura 4.7. Esquema del interior de una celda de combustible.

Las condiciones a las que se realizó el ensamble fueron las siguientes:

- Temperatura de 150°C.
- Presión de 100 kg/m².
- Durante 5 minutos.

4.5 Caracterización de la celda

Después de optimizar las condiciones experimentales referentes a la síntesis de las nanopartículas de platino así como el soporte de las mismas sobre carbón, se procede a caracterizar las membranas de Nafion® 117 con el depósito de la tinta catalítica, en una estación de pruebas de una celda de combustible tipo PEM.

4.5.1 Curva I-V

Se realizó un estudio de las propiedades eléctricas de la celda de combustible tipo PEM convencional estudiando su respuesta I-V, mediante esta medición es posible conocer la densidad de corriente de la celda. Mejoras en el área de desempeño pueden ser identificadas por la evaluación de la curva de polarización de la celda de combustible. Esta curva puede ser separada en distintas regiones.

La abrupta caída de voltaje de la primera región asociada con la resistencia de operación es atribuida al tipo de catalizador y al área catalítica que esta en contacto con el electrolito y la red eléctrica en el electrodo, esta zona es accesible a los gases reactantes. Disminuyendo esta resistencia aumentaría por completo la curva de polarización.

La caída gradual de voltaje de la segunda región, conocidas como pérdidas óhmicas es atribuida a las resistencias electrónicas, iónicas y de contactos de los componentes de la red eléctrica de la celda de combustible como los electrodos, membrana y los colectores de corriente. La disminución de esta resistencia aumentaría la curva de polarización y reduciría la pendiente de la curva resultando en una alta densidad de corriente y en una alta eficiencia. La abrupta caída de voltaje de la tercera región, conocida como las pérdidas asociadas con las resistencias de los transportes de masa, es atribuida a la polarización de concentración, lo cual ocurre como resultado de la deflexión de los reactantes en la región de interfase como lo es la falta de transporte a los sitios de reacción para mantener la velocidad de la reacción.

En la figura 4.8 se presenta una gráfica de I-V correspondiente a una celda de combustible tipo PEM con un tamaño de ensamble de 2.5 x 2.5 cm correspondiente al área activa de la celda. Los pasos de activación del Nafion, así como las condiciones del ensamble fueron descritos anteriormente.

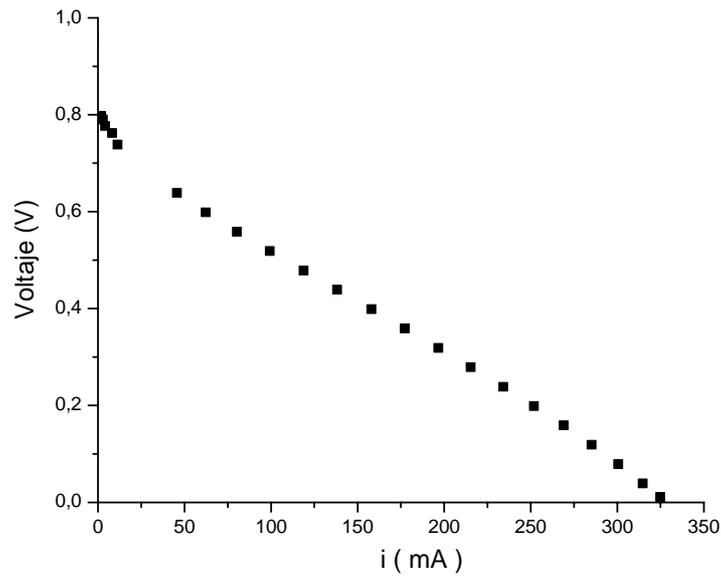


Figura 4.8 Curva I-V para una celda de combustible tipo PEM.

Como es posible observar de la figura anterior, la celda de combustible convencional presenta pérdidas por resistencia óhmica provocando con esto una abrupta caída de voltaje, esto repercute en una baja corriente como respuesta eléctrica. Se ha reportado que las pérdidas en esta región han sido continuamente reducidas mediante la humidificación de los gases reactantes, especialmente el gas del ánodo y empleando membranas con espesores muy finos, con baja resistencia iónica y baja resistencia al transporte de agua.

En la gráfica 4.9 a) se representa la curva de densidad de potencia contra voltaje, dicha curva revela el voltaje al cual se obtiene la máxima densidad de potencia de la celda, alrededor de los 0.4 V.

En la figura 4.9 b) se observa el punto al cual se obtiene la mayor densidad de corriente con respecto a la densidad de potencia de la celda de combustible, alrededor de 190 mA/cm² correspondientes aproximadamente a 65 mW/cm², es precisamente a este valor donde ocurre el funcionamiento óptimo de la celda.

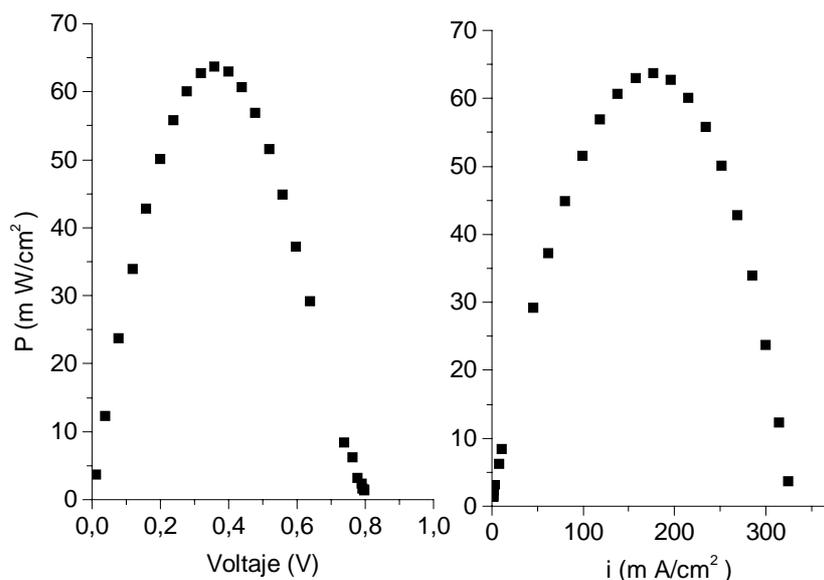


Figura 4.9 a) Curva de densidad de potencia contra voltaje y b) curva de densidad de potencia con densidad de corriente para una celda de combustible.

Una importante medida del desempeño de la celda de combustible es el rendimiento del voltaje como función de la densidad de corriente, o curva de polarización, figura 4.10. El voltaje óptimo al cual trabaja la celda de combustible es de 0.5 V.

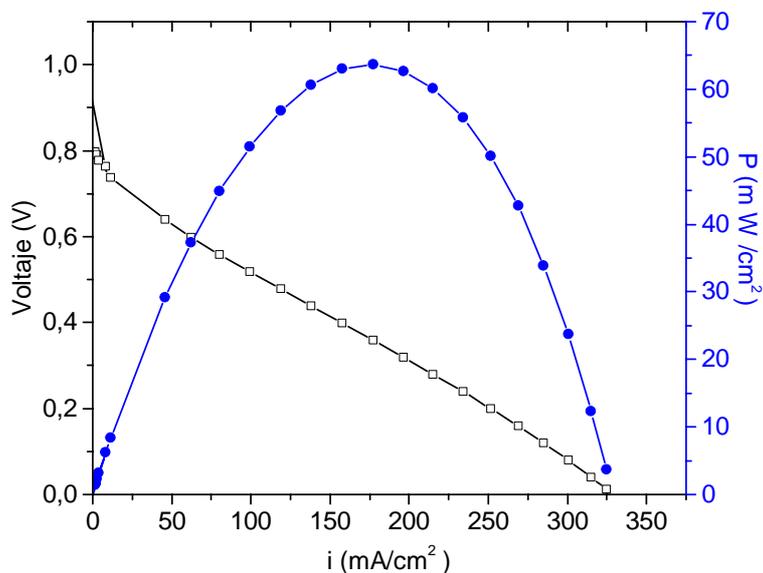


Figura 4.10 Polarización de la celda de combustible (voltaje vs. densidad de corriente) y la curva de densidad de potencia.

4.5.2 Tafel

Las gráficas de Tafel muestran que si se traza una gráfica de sobrepotencial contra el ln de la densidad de corriente, entonces, para mas valores de sobrepotencial, la gráfica se aproximará a una línea recta.

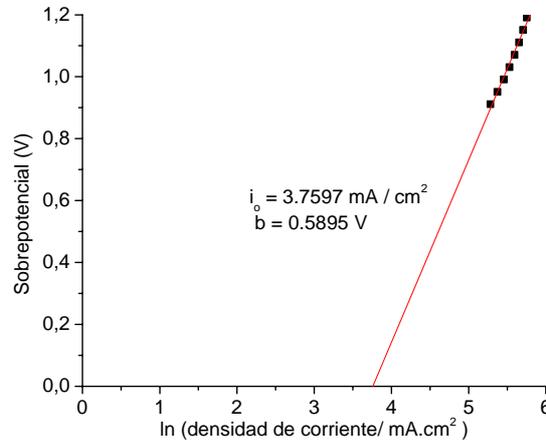


Figura 4.11 Grafica de Tafel para un ensamble convencional.

A partir de la grafica 4.11 que representa el sobrepotencial contra el logaritmo natural de la densidad de corriente se obtuvo el valor de la densidad de corriente de intercambio, a partir de la extrapolación de los sobrepotenciales, $i_0 = 3.7597 \text{ mA/cm}^2$, así como la pendiente de la recta $b = 0.5895$, este valor determina a que velocidad se esta llevando a cabo la reacción electroquímica en la celda de combustible, el valor de la constante b es alto lo que indica una reacción electroquímica lenta. Esto sin lugar a dudas repercute en la baja cantidad de corriente producido por el ensamble.

4.6 Método no convencional

4.6.1 Nanopartículas de platino soportadas sobre carbón

El material soporte para la función de catálisis es muy importante, debe combinar dos condiciones, conductividad electrónica excelente y una buena resistividad a la corrosión. Carbón o grafito es el más ampliamente soporte catalítico utilizado, presenta una alta área superficial y es un buen conductor electrónico. Los ensambles realizados con nanopartículas de platino soportadas sobre carbón puro, bajo el método descrito detalladamente en el capítulo tres, tenían un área activa de 1 cm^2 y fueron utilizados para medir características cinéticas, ensambles de mayor tamaño no fueron obtenidos debido a que involucraban una mayor cantidad de material catalítico no disponible en laboratorio, sin embargo, se propone fabricar un ensamble con área activa igual a los elaborados anteriormente y medir su respuesta corriente voltaje.

Después de sintetizar dispersiones coloidales de Pt y soportarlas sobre carbón, se mezcló con nafion líquido e isopropanol, formándose una tinta con las siguientes cantidades.

- 1 mg de carbón puro.
- 10 μ l de Nafion líquido.
- 10 gotitas de isopropanol

A dicha solución se le realizó un tratamiento ultrasónico de 1 hora. Las condiciones del ensamble fueron las mismas que las del método convencional y la técnica utilizada para pintar los electrodos sobre la membrana fue la técnica de brushing. A continuación se presenta la gráfica I-V del ensamble anteriormente preparado.

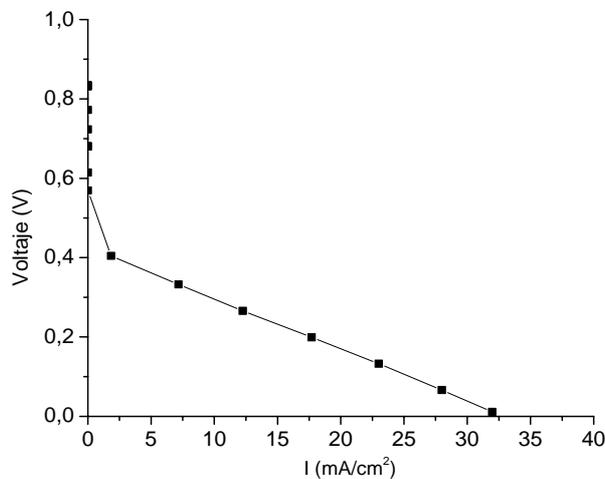


Figura 4.12 Curva I - V para una celda de combustible tipo PEM con membrana impregnada durante 1 hora en una dispersión coloidal de 2.61 m mol.

El área activa del ensamble fabricado fue de 4 cm², la densidad de corriente que se obtiene es alrededor de 34 mA/cm², figura 4.12, la cuál es muy pequeña comprara con la densidad de corriente que se obtuvo en el ensamble convencional, se atribuye el menor desempeño a dos factores.

El primero depende básicamente de la cantidad de material catalizador que finalmente se adhirió a la membrana, cuánto y como, es decir, es probable que se hayan formado cúmulos que impidan el paso de los iones a través de la membrana, o que la cantidad de material adherido sea menor al límite final que reporta la literatura para la reducción de la carga de Pt, la cantidad para una monocapa, que es de 0.54 μ g/cm², pero este valor debería incrementarse si el Pt se encuentra en forma de partículas esféricas de alrededor de 5 nm, cuando el 10 % de todos los átomos podrían ser considerados sitios catalíticos, lo cual también depende de la forma de dispersión de las partículas de Pt y la estructura de la superficie [5].

El otro factor, y no menos importante es la influencia del PVP, las dispersiones coloidales fueron estabilizadas con este compuesto, y al ser un polímero es un material aislante. Durante la síntesis de las nanopartículas, el control de la nucleación y el crecimiento durante la reducción química es fundamental, esto es especial para procesos donde las nanopartículas del material catalítico son formadas antes de ser dispersas sobre el soporte. Las partículas son termodinámicamente inestables y su aparente estabilidad proviene de un impedimento cinético adquirido para aglomerarse [6]. Grandes moléculas como polímeros y surfactantes, cuando se encuentran adsorbidos sobre la superficie de la partícula pueden evitar una aglomeración de partículas en un espacio cercano. Sin embargo, la presencia de estas partículas podría comprometer la actividad catalítica.

El pobre desempeño que se tiene en las partículas estabilizadas con PVP, incluso en partículas con tamaños menores a los 3 nm, es causada por una capa de PVP adsorbida, la cual reduce el número de sitios activos del Pt para la catálisis. Generalmente el tamaño de la partícula se incrementa y la distribución de tamaño se ensancha con el incremento en la carga de Pt [6,7]. A pesar de los esfuerzos para encontrar un reemplazo, el Pt y sus aleaciones siguen siendo los mejores materiales electrocatalíticos conocidos. Estos materiales tienen la mejor actividad y estabilidad química, el problema sigue siendo el alto costo de la carga de Pt, en los últimos años los esfuerzos se han concentrado en la reducción de la cantidad de Pt en los electrodos. El método que proponemos podría ayudar a reducir la cantidad de material catalizador presente en la membrana, al reducir el tamaño de la partícula y al mismo tiempo modificar las propiedades catalíticas y el comportamiento del Pt al encontrarse adherido a la membrana sin un material soporte.

En sistemas catalíticos, una gran área superficial a menudo incrementa la velocidad de reacción del catalizador, en nuestro sistema, las nanopartículas se encuentran adheridas a la superficies del catalizador, la observación directa de la forma en que se encuentran mejoraría la información que permitiría la correlación entre la actividad catalítica y los sitios superficiales, por todo esto, es viable seguir intentando mejorar el sistema propuesto con la esperanza que en un futuro no muy lejano podamos obtener mejores resultados.

Conclusiones

El método no convencional de preparación de los electrodos basados en nanopartículas metálicas de Pt soportadas sobre carbón negro es una alternativa viable para desarrollar ensambles de una celda de combustible tipo PEM, debido a que es posible disminuir la cantidad de material catalizador en los electrodos de la membrana de Nafion[®], la versatilidad del método no sería posible sin la síntesis de las dispersiones coloidales de Pt que permiten controlar la forma y el tamaño de las partículas.

Uno de los primeros objetivos de este trabajo de investigación fue la síntesis de las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Pt, en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como polímero protector, el reductor utilizado, NaBH₄, mostró fuerte capacidad para reducir los iones metálicos y permitió controlar el tamaño de las partículas de Pt. El método utilizado fue el de reducción química de iones metálicos. Se optimizaron las condiciones de crecimiento para obtener diferentes partículas metálicas coloidales estables con un tamaño determinado, logrando obtener partículas de alrededor de 2.5 nm. Este tamaño se logró a partir de variar la concentración de material cristalino presente en la dispersión coloidal, tres diferentes dispersiones coloidales se utilizaron durante este proyecto de tesis, 2.61 m mol, 1.3 m mol y 0.71 m mol.

Para realizar el estudio de los parámetros cinéticos de las dispersiones coloidales de Pt fue necesario primero optimizar el proceso de soporte de las nanopartículas de Pt sobre carbón, con la finalidad de fabricar electrodos y su posterior caracterización electroquímica, de lo cual, se obtuvieron los mejores parámetros cinéticos para la dispersión coloidal de 2.61 m mol. Por la técnica de TEM constatamos la formación de las nanopartículas, así como el cambio del tamaño de las mismas con el aumento en la concentración del platino presente en las soluciones, se observaron partículas cúbicas facetadas y a partir de las imágenes de difracción de electrones fue posible calcular la distancia interplanar de las nanopartículas de Pt, las cuales fueron comparadas con la distancia interplanar de un patrón de referencia.

Las dispersiones coloidales también fueron estudiadas con espectrofotometría UV-visible, obtuvimos que conforme aumenta la molaridad (con respecto al Pt) de las dispersiones coloidales se incrementa la absorbancia de las soluciones, debido al incremento del tamaño de la partícula presente en la dispersión.

Finalmente la membrana de Nafion 117 fue impregnada a diferentes tiempos con la dispersión coloidal de 2.61 m mol, primero se realizó un estudio de microscopía de barrido electrónico, para poder observar la forma en que las nanopartículas se adhieren a la membrana, de lo cual observamos que las partículas tienden a aglomerarse y que estas aglomeraciones aumentan con el tiempo de impregnación de la membrana. Posteriormente se realizó una prueba de conducción protónica en la membrana, obteniendo que las nanopartículas depositadas sobre la superficie de la membrana incrementen su resistencia protónica, y que esta sea directamente proporcional al tiempo de impregnación.

Es decir, al aumentar el tiempo de impregnación se incrementa la cantidad de nanopartículas adheridas teniendo como consecuencia un aumento en la resistencia protónica de la membrana. Los diagramas de Nyquist mostraron que la resistencia a la conducción protónica de las membranas de Nafion impregnadas con nanopartículas de Pt aumentó en comparación al valor obtenido para el Nafion 117 sin modificar. Este incremento en la resistencia eléctrica esta relacionada con el depósito de las nanopartículas de Pt en la fase hidrofílica del Nafion, lo que ocasiona un proceso de obstrucción de los canales de la membrana donde ocurre el proceso de transporte de carga protónica. Finalmente, las membranas impregnadas fueron probadas en una estación de celdas de combustible, donde el aumento de la resistencia protónica de las membranas tuvieron una clara repercusión en las curvas de polarización de la celda de combustible.

En todas las pruebas se observó un comportamiento muy similar, en la zona de activación los ensambles con Nafion impregnado tuvieron un potencial arriba de 0.7 V, sin embargo en la región de la zona de pérdidas óhmicas, los ensambles construidos con membranas impregnadas mostraron un comportamiento más resistivo lo que ocasionó una rápida disminución del voltaje a medida que aumentaba la densidad de corriente.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación mostraron que es viable la fabricación de un ensamble mediante el depósito directo de nanopartículas de Pt sobre Nafion 117 para su aplicación en una celda de combustible tipo PEM, teniendo en cuenta que se logró disminuir la carga de Pt presente en los electrodos aún cuando esto repercutió directamente en la eficiencia de la celda.

Sin embargo, es posible continuar con el estudio para poder obtener membranas que puedan mantener la conductividad protónica de la membrana, evitar la aglomeración del material catalizador lo cual nos permitirá disminuir la obstrucción de los canales de conducción de la membrana, además, es necesario realizar síntesis de dispersiones coloidales con otro tipo de material estabilizador ya que el PVP es un material muy resistivo que también contribuye a las pérdidas de eficiencia del ensamble.

El trabajo a futuro en esta área es prometedor, en lo que respecta a las dispersiones coloidales de partículas metálicas es posible sintetizarlas nuevos sistemas de nanopartículas mono y multimetálicas utilizando otros materiales catalizadores o aleaciones basadas en Pt, utilizando diferentes tipos de polímeros como agentes estabilizadores. Se realizarían estudios de la interacción entre el metal-polímero y correlacionarlos en el control del proceso de nucleación y crecimiento de las partículas metálicas de esta forma se podría establecer la forma y el tamaño de las partículas sintetizadas.

Referencias

Introducción

- [1] J. Yang, Jim Yang Lee, Heng-Phon Too. *Analytica Chimica Acta* 546 (2005) 133-138.
- [2] Min Zhou, Shenhao Chen, Haipeng Ren, Ling Wu, Shiyong Zhao. *Physica E* 27 (2005) 341-350.
- [3] Akane Miyazaki, Ioan Balint and Yoshio Nakano. *J. of Nanoparticle Research* 5 (2003) 69-80.
- [4] Zhicheng Tang, Dongsheng Geng, Gongxuan Lu. *Materials Letters* 59 (2005)1567-1570.
- [5] Thangavelu Selvaraju, Ramasamy Ramaraj. *J. of Electroanalytical Chemistry* 585 (2005) 290-300.
- [6] J. M. Zen, A. Senthil Kumar, C.R. Chung, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2703.
- [7] S. Hrapovic, J.H. T. Luong, *Anal. Chem.*75 (2003) 3308.
- [8] T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2719.
- [9] S. Meltzer, R. Resch, B. E. Koel, M. E. Thompson, A. Madhukar, A. G. Requicha, P. Will, *Langmuir* 17 (2001) 1713.
- [10] Lj. M. Vracar, N. V. Krstajic, V. R. Radmilovic, M. M. Jaksic. *J. of Electroanalytical Chemistry* 587 (2006) 99–107.
- [11] Galen W. Swing, Instrumental methods of chemical Análisis. Mc.GrawHill 1985. 5ta edición.
- [12] P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake and N. Toshima. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9673.
- [13] H. Bönemann, W. Brijoux, K. Siepen, J. Hormes, R. Franke, J. Pollmann and Rothe, *Applied Organometallic Chemistry*, 11 (1997) 783.
- [14] José Ricardo Cezar Salgado, Ermete Antolini, Ernesto Rafael González. *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 283–290.
- [15] Noriaki Wakabayashi, Masayuki Takeichi, Masayuki Itagaki, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe. *J. of Electroanalytical Chemistry* 574 (2005) 339-346.
- [16] R.C. Koffi, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Leger, C. Lamy. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4117–4127.
- [17] Eiji Higuchi, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe. *J. of Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 69-76.

Capitulo 1

- [1] Kamaruzzaman Sopian , Wan Ramli Wan Daud, *Renewable Energy* (2006) 719–727.
- [2] EG&G Services, *Fuel Cell Handbook*, 2000. Quinta edición.
- [3] H. Grune, *Fuel Cell Seminar Program and Abstracts* (1992) 161.
- [4] J. Appleby and F. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, (1989) Krieger Publishing Co.
- [5] Larminie J. and Dicks A, *Fuel Cells Systems Explained* (2003) Jhon Wiley & Sons.
- [6] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th ed. Oxford University Press. 1994.
- [7] M. L. Perry and T. F. Fuller, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (7) (2002) S59-S67.
- [8] Andrew J. Seen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177 (2001) 105–112.
- [9] H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1559–1563.
- [10] Shoibal Banerjee, Dennis E. Curtin, *Journal of Fluorine Chemistry* 125 (2004) 1211–1216.
- [11] Zhenxing Liang, Weimin Chen, Jianguo Liu, Suli Wang, Zhenhua Zhou, Wenzhen Li, Gongquan Sun, Qin Xin, *Journal of Membrane Science* 233 (2004) 39–44.
- [12] Harry W. Rollins, Feng Lin, Jermaine Johnson, Jing-Ji Ma, Jin-Tao Liu, Ming-Hu Tu, Darryl D. DesMarteau, and Ya-Ping Sun, *Langmuir* 16 (2000) 8031-8036.
- [13] Taro Kinumoto, Minoru Inaba, Yoko Nakayama, Kazuhito Ogata, Ryota Umebayashi Akimasa Tasaka, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1222–1228.
- [14] Jianlu Zhang, Zhong Xie, Jiujun Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Titichai Navessin, Zhiqing Shi, Datong Song, Haijiang Wang, David P. Wilkinson, Zhong-Sheng Liu, Steven Holdcroft, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872–891.
- [15] Kamaruzzaman Sopian, Wan Ramli Wan Daud, *Renewable Energy* 31 (2006) 719–727.
- [16] J. Lin, A. Trivisonno, R. Wycisk, y Peter N. Pintauro. *ECS Transactions* 3, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* 6 (2006) 63-71.
- [17] Mathias Ulbricht. *Advanced functional polymer membranes. Polymer*, 47 (2006) 2217-2262.
- [18] E. Chalkova, G. M. Rybka, M. V. Fekin, D. J. Wesolowski, M.G. Roelofs, y S. N. Lvov. *ECS Transactions* 3, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* 6 (2006) 73-82.
- [19] B. Baradie, J.P. Dodelet, P. Guay, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1998) 489, 209.
- [20] Mingqiang Li, Zhi-Gang Shao, Huamin Zhang, Yu Zhang, Xiaobin Zhu, and Baolian Yi. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2) (2006) A92-A95.
- [21] V. Ramani., H.R. Kunz, J.M. Fenton. *Journal of Membrane Science* 232 (2004) 31–44.

- [22] B. Tazi, O. Savadago, *Electrochimica Acta*, 45(2000) 4329
- [23] K. Jayakumar, S. Pandiyan, N. Rajalakshmi and K.S. Dhathathreyan. *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 454-459
- [24] A. Shanian and O. Savadogo. *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 1095-1104.
- [25] A. Shanian and O. Savadogo. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5307-5315.
- [26] Borup RL, Vanderborgh NE. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 393 (1995) 151.
- [27] Mehta V, Cooper JS. *Journal of Power Sources*, 114 (2003) 32.
- [28] Zafar I, Guiheen J, Dave N, Timothy R. World Patent WO00, 128 (2001) 019.
- [29] Matsumoto T, Niikura J, Ohara H, Uchida M, Gyoten H, Hatoh K, Yasumoto E, Kanbara T, Nishida K, Sugawara Y. European Patent EP 1094535 (2001).
- [30] Jenn-Kun Kuo and Cha'o-Kuang Chen. *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 207-214.
- [31] Guojin Lu, James S. Cooper and Paul J. McGinn, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 106 -114.
- [32] K. Sasajima, H. Munakata, y K. Kanamura. *ECS Transactions*, 6 (2006), 47-53.
- [33] K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, R. Dante and O. Solorza-Feria. *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 114-120.

Capítulo 2

- [1] D.A. Stevens, S. Zhang, Z. Chen, J.R. Dahn. *Carbon* 41 (2003) 2769–2777.
- [2] H.A. Andreas, V.I. Birss, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2554–2564.
- [3] Alfred P. Weber, Martin Seipenbusch and Gerhard Kasper *Journal of Nanoparticle Research* 5 (2003) 293–298.
- [4] P. Santhosh, A. Gopalana, Kwang-Pill Lee, *Journal of Catalysis* 238 (2006) 177–185.
- [5] H. Bönemann, W. Brijoux in: W. Moser (Ed), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, (1996) 181.
- [6] Y.K. Du, P. Yang, Z.G. Mou, N.P. Hua, L. Jiang. *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 23–26.
- [7] T. Kim, M. Takahashi, M. Nagai, and K. Kobayashi, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 817.
- [8] C. L. Bianchi, P. Carton, N. Dimitratos, F. Porta, and L. Prati, *Catal. Today*, 102 (2005) 203.
- [9] S.A. Lee, K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon, and Y.E. Sung, *J. Electrochem.Soc.*, 149 (2002) A1299.
- [10] S.Y. Zhao, S.H. Chen, S.H. Wang, D.G. Li, and H.Y. Ma, *Langmuir*, 18 (2002) 3315.

- [11] M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1367.
- [12] J. Prabhuram, T.S. Zhao, C.W. Wong, and J.W. Guo, *J. Power Sources*, 134 (2004) 1.
- [13] Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, J.Y. Lee, and L.M. Gan, *J. Power Sources*, 149 (2005) 1.
- [14] T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Catal.*, 229 (2005) 176.
- [15] I.G. Koo, M.S. Lee, J.H. Shim, J.H. Ahn, and W. M. Lee, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 4125.
- [16] S. Y. Cha and W. M. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4055.
- [17] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature (London)*, 412 (2001) 169.
- [18] C.R.K. Rao and D.C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.*, 249(2005) 613.
- [19] K.S. Chou, C.Y. RenMate, *Chem. Phys.* 64 (2000) 241.
- [20] P. Christophe, L. Patricia, P. Marie-Paule, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12974.
- [21] S.A. Vorobyova, A.I. Lesnikovich, N.S. Sobal, *Colloid Surf. A* 152 (1999) 5.
- [22] Z. Zhang, B. Zhao, L. Hu, *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 105.
- [23] I.M. Yakutik, G.P. Shevchenko, *Surf. Sci.* 414 (2004) 566–568.
- [24] H. Huang, X. Yang, *Carbohydr. Res.* 339 (2004) 2627.
- [25] Z. Zhang, M. Han, *Chem. Phys. Lett.* 374 (2003) 91–94.
- [26] Y. Tan, Y. Wang, L. Jiang, et al., *J. Colloid Interface Sci.* 249 (2002) 336.
- [27] Y.C. Liu, L.H. Lin, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1163.
- [28] G. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth, *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 78.
- [29] K. Mallicka, M.J. Witcomb, M.S. Scurrilla, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 221.
- [30] S. Keki, J. Torok, G. Deak, et al., *J. Colloid Interface Sci.* 229 (2000) 550.
- [31] C.H. Bae, S.H. Nam, S.M. Park, *Appl. Surf. Sci.* 628 (2002) 197–198.
- [32] A.B. Smetana, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 521.
- [33] Min Zhou, Shenhao Chena, Haipeng Ren, Ling Wu, Shiyong Zhao *Physica E* 27 (2005) 341–350.
- [34] Jianhuang Zeng, Jim Yang Lee, Weijiang Zhou *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 99–104.
- [35] Zhicheng Tang, Dongsheng Geng, Gongxuan LuT. *Materials Letters* 59 (2005) 1567–1570.
- [36] Yuzuru Shimazaki, Yoshio Kobayashi, Shinji Yamada, Takao Miwa, Mikio Konno, *Journal of Colloid and Interface Science* 292 (2005) 122–126.
- [37] J. Prabhuram, X. Wang, C.L. Hui, and I-Ming Hsing, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11057-11064.
- [38] K.E. Kavanagh and F.F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 2121.
- [39] W.P. Dunworth and F.F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4197.
- [40] Ping Lu, Jian Dong and Naoki Toshima, *Langmuir*, 15 (1999) 7980-7992.

- [41] Akane Miyazaki, Loan Balint and Yoshio Nakano, *Journal of nanoparticle Research*, 5 (2003) 69–80.
- [42] Hongshui Wang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, Xiaojian Wang, Shiyuan Ding, *Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 449–453.
- [43] Y. K. Du, P. Yang, Z. G. Mou, N. P. Hua and L. Jiang *Journal of applied Polymer Science*, 99 (2006) 23–26.
- [44] Gopa Ghosh, Milan Kanti Naskar, Amitava Patra, Minati Chatterjee. *Optical Materials* 28 (2006) 1047–1053.
- [45] J. Yang, Jim Yang Lee, Heng-Phon Too. *Analytical Chemical Acta* 546 (2005) 133-138.
- [46] Yu-Ying Yu, Ser-Sing Chang, Chien-Liang Lee, and C.R. Chris Wang, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) (34).
- [47] P. Mulvaney, M. Giersig, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 10419.
- [48] Jhon O'M. Bockris y Amulya K. N. Redo (1980). *Electroquímica moderna*. Reverté, S. A.
- [49] Eric Nathan Ervin, Henry S. White and Lane A. Baker, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 5564-5569.
- [50] Roni Fábio Dalla Costa, Jane Zoppas Ferreira, Claude Deslouis, *Journal of Membrane Science* 215 (2003) 115–128.
- [51] T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, S. Gottesfeld, *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 6040.
- [52] J.J. Fontanella, C.A. Edmondson, M. Wintersgill, Y. Wu, S.G. Greenbaum, *Macromolecules*, 29 (1996) 4944.
- [53] J.J. Sumner, S.E. Creager, J.J. Ma, D.D. DesMarteau, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 107.
- [54] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) 1556.
- [55] V. Tricoli, N. Carretta, M. Bartolozzi, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 1286.
- [56] Jin Liu, Huanting Wang, Shaoan Cheng, kwong–Yu Chan, *Journal of Membrana Science*, 246 (2005) 95.
- [57] A.G. Hombrados, L. González, M.A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chinarro, B. Moreno and J.R. Jurado, *Journal of Power Sources*, 151 (2005) 25.
- [58] Alex Hakenjos, Marco Zobel, Jan Clausnitzer and Christopher Hebling, *Journal of Power Sources*, 154 (2006) 360.
- [59] E. Bradley Easton and Meter G. Pickup, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2469.
- [60] Edgar Valenzuela Mondaca. Estudio de la interfase electrodo/electrolito de una celda de combustible tipo PEM mediante espectroscopia de impedancia, tesis de doctorado (2006).
- [61] Lj.M. Vracar, N.V. Krstajic, V.R. Radmilovic, M.M. Jaksic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587 (2006) 99–107.
- [62] B.C. Beard, P.N. Ross Jr., *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 336.
- [63] J.T. Hwang, J.S. Chung, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2715.

- [64] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, N.V. Shikina, A.S. Lisitsyn, L.B. Okhlopkova, Ch. N. Barkanov, Masao Sakashita, Takashi Lijima and Kenichiro Tadokoro, *Catálisis Today*, 58 (2005) 102-103.
- [65] M.S. Löffler, B. Grob, H. Natter, R. Hempelmann, T. Krajewski, J. Divisek, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 2253.
- [66] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catálisis A: General*, 253 (2003) 337.

Capítulo III

- [1] Zhaolin Liua, Leong Ming Gan, Liang Hong, Weixiang Chen, Jim Yang Lee, *Journal of Power Sources* 139 (2005) 73–78.
- [2] P.J. Ferreira and Yang Shao-Horn, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (3) (2007) B60-B63.
- [3] Liang Li and Yangchuan Xing, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2803-2808.
- [4] Zengcai Liu, Zhi Qun Tian, San Ping Jiang, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1213–1220.
- [5] Mu Pan, Hao Lin Tang, San Ping Jiang, Zengcai Liu, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 119–124.
- [6] H. Bönemann, W. Brijoux in: W. Moser (Ed), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, (1996) pp 181.
- [7] Luhua Jiang, Gongquan Sun, Shiguo Sun, Jianguo Liu, Shuihua Tang, Huanqiao Li, Bing Zhou Qin Xin, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5384–5389.
- [8] J.M. Petroski, Z.L. Wang, T.C. Green, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 120 (1998) 3316.
- [9] A. Nirmala Grace, K. Pandian, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 191–198.
- [10] Min Zhou, Shenha Chena, Haipeng Ren, Ling Wu, Shiyong Zhao, *Physica E* 27 (2005) 341–350.
- [11] Henglein, A.; Ershov, B. G.; Malow, M. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 14129.
- [12] Henglein, A.; Meisel, D. *Langmuir* 14 (1998) 7392.
- [13] Henglein, A. *Langmuir* 15 (1999) 6738.
- [14] Arnim Henglein *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2201-2203.
- [15] Yu-Hung Chen, Yao-Hung Tseng and Chen-Sheng Yeh. *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1419–1422.
- [16] Daniel G. Duff, Peter P. Edwards, and Brian F. G. Jonson. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 15934-15944.
- [17] M. W. Brieter, *Electrochim. Acta* 11 (1966) 905.
- [18] S. Gilman, *J. phys. Chem.*, 67 (1963) 789.
- [19] B. E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, W. B. A. Sharp and E. E. Criddle, *Analit. Chem.* 45 (1973) 1331.
- [20] Hubbard, A. T., R. M. Ishikawa and J. Katekaru, *J. Electroanal. Chem.* Vol. 86 (1978) 271-288.

- [21] Burstein, G.T., C.J. Barnett, A.R. Kucernak and K.R. Williams, *Catalysis Today*, 35 (1997) 425-437.
- [22] Lampitt, R.A., L. Carrete, M.P. Hogarth and A.E. Russell, *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 80-87.
- [23] Hu, C. and K. Liu. *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2727-2738.
- [24] H.A. Andreas, V.I. Birss, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2554–2564.
- [25] Dianxue Cao, Steven H. Bergens, *Journal of Power Sources* 134 (2004) 70–180.
- [26] M. Králik, A. Biffis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177 (2001) 113–138.
- [27] San Ping Jiang, Zengcai Liu, Hao Lin Tang, Mu Pan, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5721–5730.
- [28] Y Takasu, N. Ohashi, X.G. Zhang, Y Murakami, H. Minagawa, S. Sato and K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2595.
- [29] R.C. Koffi, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, C. Lamy, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4117–4127.
- [30] Junhua Jiang, Abolían Yi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577 (2005) 107-115.
- [31] K. Kinoshita, *J. electrochem. Soc* 137 (1990) 845.
- [32] N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A. S. Arico, V. Antonucci, M. Vivaldi and K. Kinoshita, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1979.
- [33] M. Watanabe, H. Sei and P. Stonehart, *J. electroanal. Chem.* 261 (1989) 375.
- [34] Rongzhong Jian and Derin Chu., *J Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4605.
- [35] Carlos Paliteiro and Elsa Correia., *J electrochem Soc.* 147 (2000) 3445.

Capitulo IV

- [1] M. Králik, A. Biffis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177 (2001) 113–138.
- [2] Rongzhong Jian and Derin Chu., *J Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4605.
- [3] Carlos Paliteiro and Elsa Correia., *J electrochem Soc.* 147 (2000) 3445.
- [4] Jin Soo Park, Jae-Hwan Choi, Kyeong-Ho Yeon and Seung-Hyeon Moon, *Journal of colloidal and Interface Science*, 294 (2006) 129.
- [5] Lj. M. Vracar, N.V. Krstajic, V.R. Radmilovic, M.M. Jaksic. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587 (2006) 99–107.
- [6] Jianhuang Zeng, Jim Yang Lee, Weijiang Zhou. *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 99–104.
- [7] D.A. Stevens, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A770.