



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

FACULTAD DE INGENIERIA

**ESTUDIO DE LA INTERFASE  
ELECTRODO/ELECTROLITO DE UNA CELDA  
DE COMBUSTIBLE TIPO PEM MEDIANTE  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERIA**

ELECTRICA – SISTEMAS ELECTRICOS DE POTENCIA

P R E S E N T A :

**EDGAR EDUARDO VALENZUELA MONDACA**



TUTOR:  
DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMMATTOM



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

2006

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente:	Dr. Martínez Gómez Lorenzo
Secretario:	Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabián
1 <sup>er.</sup> Vocal:	Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastián
2 <sup>do.</sup> Vocal:	Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto
3 <sup>er.</sup> Vocal:	Dr. Gonzalo Rodríguez José Gonzalo
1 <sup>er.</sup> Suplente:	Dr. González Martínez Ignacio
2 <sup>do.</sup> Suplente:	Dr. Álvarez Gallegos Alberto

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía

**TUTOR DE TESIS:**

DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM

## *Agradecimientos*

A mis tutores:

Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom  
Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

A mis sinodales:

Dr. Lorenzo Martínez  
Dr. Gonzalo González  
Dr. Bernardo Campillo  
Dr. Alberto Álvarez

Gracias al apoyo recibido de los proyectos CIAM 42146 y IN109703.

Al CONACyT por haberme proporcionado una Beca durante 6 semestres para realizar los Estudios de Doctorado.

Al grupo de Electroquímica de la UAM Ixtapalapa. Especialmente al Dr. Ignacio González Martínez, un reconocimiento a su incansable labor.

A mi esposa Nancy Cárdenas por su amor y paciencia.

A mis padres:

Ing. Lorenzo Valenzuela Ochoa  
Lic. Carmen Elsa Mondaca de Valenzuela

Por su confianza y apoyo.

A mis hermanos, Carlos, Julio y Arturo Valenzuela

Al Grupo de Materiales del Centro de Ciencias Físicas UNAM

A mis amigos del Centro de Investigación en Energía, especialmente a Juan, Orlando, Francisco, Adriana, Ana, Roció, Arturo, Javier, Yolanda, José, Berta, Olivia y Lourdes.

# Índice

	Resumen y Objetivos .....	i
Capítulo 1		
	Antecedentes y Planteamiento .....	1
1.1	Celdas de Combustible .....	2
1.2	Celdas tipo PEM .....	4
1.3	Platos bipolares para PEMFC .....	5
1.4	Membrana Intercambiadora de Protones .....	7
1.5	Catalizadores para PEMFC .....	9
1.5.1	Catalizadores basados en Platino .....	9
1.6	Fabricación del ensamble Membrana/Electrodo .....	11
1.7	Nanoestructuras y Aplicaciones del Au como electrocatalizador .....	11
1.7.1	El Au en las FCs .....	13
1.7.2	Síntesis de nanoestructuras .....	14
1.8	Membranas impregnadas .....	15
Capítulo 2		
	Fundamentos Teóricos .....	16
2.1	Estabilidad y sistemas coloidales .....	16
2.2	Método de reducción química para la preparación de coloides en suspensión acuosa .....	18
2.3	Soporte de catalizadores nanoestructurados .....	20
2.4	Conducción protónica en Nafion .....	21
2.5	Caracterización superficial y electroquímica .....	24
2.5.1	Microscopía Electrónica .....	25
2.5.2	Sistemas electroquímicos .....	26
2.6	La celda electroquímica .....	27
2.6.1	Voltamperometría .....	27
2.6.2	Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) .....	29
2.6.3	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	35
2.6.4	Elemento de Fase Constante (CPE) .....	37
2.6.5	Determinación de la conductancia de la membrana .....	38
2.7	Evaluación del ensamble membrana/electrodo en una celda de combustible .....	39
2.7.1	Energía de la celda y voltaje .....	41
2.7.2	Eficiencia de la celda .....	43
Capítulo 3		
	Experimental .....	45
3.1	Síntesis de las soluciones coloidales Au, Pt, AuPt [1:1] .....	45
3.2	Soporte de las nanopartículas en carbón y obtención de la tinta catalítica ...	46
3.3	Voltamperometría .....	47
3.4	Activación e impregnación de las membranas Nafion 115 .....	47
3.5	Obtención de las membranas modificadas con nanopartículas de Au y Pt .	48
3.6	Caracterización superficial: SEM, EDS y Mapeo Elemental .....	49
3.7	Conductividad del Nafion 115 y Nafion 115 impregnado .....	49
3.8	Evaluación de las membranas modificadas en una celda de combustible ....	51

---

Capítulo 4	
Resultados .....	52
4.1 Tamaño de partícula en las soluciones coloidales .....	53
4.2 Actividad catalítica de las nanopartículas Au-Pt .....	56
4.3 Estudio superficial de las membranas modificadas Nafión/Metal .....	59
4.4 Mapeo Elemental .....	62
4.5 EDS .....	65
4.6 EIS .....	69
4.7 Curva de polarización, potencia y eficiencia de la celda de combustible ....	73
4.7.1 Sistema Nafión/Metal .....	73
Conclusiones .....	76
Referencias .....	79

# Resumen

Actualmente existe un gran interés en utilizar estructuras nanométricas como catalizadores. El uso de catalizadores nanoestructurados incrementaría el uso eficiente de los materiales catalíticos; pues se estima que en los electrodos fabricados con Pt metálico, sólo un 10% del material catalítico se encuentra en sitios activos donde toma parte en las reacciones de oxidación y reducción de la celda. En este trabajo de investigación se propone un nuevo método para depositar nanopartículas de Au-Pt directamente en la membrana Nafión 115 y lograr ensambles Nafión/Electrodo Nanoestructurado con una mayor cantidad de sitios activos que los ensambles tradicionales Nafión/Electrodo Metálico.

A la fecha existen varios trabajos reportados sobre la deposición de nanopartículas en Nafión 115. En la mayoría de estas investigaciones se utiliza el método de reducción química, como un procedimiento adecuado para sintetizar nanopartículas con un tamaño medio de 2 nm. Además de la caracterización de las nanopartículas mediante técnicas de microscopía, en algunos trabajos se evalúa la generación de potencia eléctrica de los ensambles Nafión/Electrodo en la Celda de Combustible. A pesar de la cantidad de trabajos publicados sobre la aplicación de nanopartículas en Celdas de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC), aún no se ha logrado entender por completo la interacción que se presenta entre las nanopartículas depositadas y la estructura del Nafión, principalmente por que en las técnicas aplicadas se estudia la Celda de Combustible por completo y es difícil determinar la contribución de cada uno de los componentes. En este trabajo de investigación se diseñó un nuevo sistema experimental que mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, permite estudiar específicamente la interacción de la membrana conductora con las nanopartículas depositadas; así como separar el proceso de conducción protónica en cada una de sus etapas.

Se sintetizaron nanopartículas de Au, Pt y AuPt [1:1] utilizando el método de reducción química y se evaluaron morfológica y electroquímicamente utilizando Microscopía de Transmisión y voltamperometría lineal. Posteriormente las nanopartículas de Au-Pt se depositaron por inmersión en la membrana Nafión 115; los ensambles Nafión/Electrodo se estudiaron mediante Microscopía de Barrido Electrónico y Mapeo Elemental. La interacción de las nanopartículas con la membrana y el efecto del depósito en la resistencia a la conducción protónica del Nafión se determinaron utilizando una Celda de Transferencia Protónica (SEPT). Finalmente, los autoensambles Membrana/Electrodo se evaluaron en una Celda de Combustible tipo PEM bajo condiciones estándar.

## Abstract

Actually there is an increasing interest in using nanometric structures as an electrocatalyst. The application of nanostructured catalyst will increase the efficiency of the materials in the Fuel Cell Electrodes. It is estimated that in the traditional metallic electrodes only the 10% of the material is located in active sites where the oxidation/reduction reactions take place. In this work a new method is proposed for depositing Au-Pt nanoparticles directly on the Nafion surface, in order to build selfassembled Nafion/Nanostructured Electrodes with higher efficiency and lower Pt loa than the Metallic Electrodes.

Up to date there are a number of works about the deposit of nanoparticles on Nafion. Some of the investigations uses the chemical reduction method to obtain near spherical shape particles with a medium size of 2 nm. Besides of the microscopic characterization; in some works, the assembles made with Nafion/Nanoparticles were evaluated as an electric generator in a PEMFC system. Despite the number of reports of this subject, the interaction between the Nafion and the nanoparticles is not completely understood; mainly because the techniques applied involve the whole cell, and its difficult to separate the contribution of each component.

In this research a new experimental desing was applied. This design allows to study directly the interaction between the Nafion structure and the Nanoparticles; also to separate the Protonic Conduction Process in each of its steps.

The Au, Pt and AuPt [1:1] nanoparticles were synthesized by chemical reduction and were evaluated morphologically and electrochemaly with TEM and Lineal Volpamperometry. After that the Au-Pt nanoparticles were deposited by dipping immersion on Nafion 115. The selfassembled Nafion/Nanoparticles were characterized with SEM and Elemental Mapping. The interaction between the Nafion and the nanoparticles and the effect of the deposit in the proton conduction process was studied using a new Protonic Transference cell (SETP). Finally the selfassembled electrodes were evaluated in a laboratory PEMFC under standard conditions.

## Objetivo general

Autoensamblar electrodos de Au-Pt como una opción eficiente para facilitar la construcción de electrodos en una PEMFC y estudiar mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica el proceso de conducción protónico en Nafión 115.

## Objetivos particulares

1. Sintetizar mediante reducción química partículas nanométricas de Au, Pt y AuPt [1:1].
2. Caracterizar en cuanto a tamaño y actividad catalítica, las nanopartículas de Au, Pt y AuPt [1:1].
3. Autoensamblar electrodos para PEMFC basados en Au-Pt mediante el depósito por inmersión de nanopartículas sobre la membrana Nafión 115.
4. Verificar mediante SEM, EDX y Mapeo Elemental, el depósito y la distribución de las partículas de Au-Pt sobre el Nafión 115.
5. Diseñar y construir un sistema experimental para el estudio del proceso de transferencia protónica en membranas de intercambio iónico.
6. Evaluar el efecto de la incorporación de nanopartículas Au-Pt, en la resistencia a la transferencia protónica en Nafión 115.
7. Evaluar el desempeño de los autoensambles Nafión/Au-Pt en una PEMFC de laboratorio.

# Capítulo 1

## Antecedentes y Planteamiento

La importancia en el estudio y desarrollo de nuevas formas para el aprovechamiento eficiente de la energía se sustenta en el hecho de que para el año 2020, el consumo de energía mundial se incrementará en un 60% respecto al que se tenía en 1990 como consecuencia de la modernización. Se estima que la demanda principal de energía estará presente en los países en vías de desarrollo como es el caso de México <sup>[1]</sup>.

La búsqueda de nuevas fuentes de energía es uno de los retos que enfrentan los gobiernos de todo el mundo. Además de satisfacer la demanda energética es necesario que los sistemas de generación contribuyan a mantener un nivel de vida adecuado; especialmente en las grandes ciudades donde millones de personas viven en un ambiente ruidoso y una atmósfera contaminada con los gases producidos por la combustión de hidrocarburos.

Las Celdas de Combustible (FCs) ofrecen una solución real a la demanda de energía, al mismo tiempo que contribuyen a la conservación del medio ambiente. Las FCs son dispositivos muy eficientes para la generación de energía eléctrica, son silenciosas, no tienen partes móviles y en el caso de las Celdas de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC) el único subproducto que se obtiene es vapor de agua <sup>[2]</sup>.

A nivel mundial se han realizado inversiones muy importantes para la investigación y desarrollo de las PEMFC, en donde el principal objetivo sigue siendo el poder disminuir el costo de producción de las FCs para competir con los sistemas de generación de energía basados en combustibles fósiles. Actualmente ya existen modelos comerciales de PEMFC para aplicaciones en dispositivos electrónicos móviles y en la industria automotriz; pero el uso de platino como catalizador, su elevado costo y poca disponibilidad, eleva el precio de la energía producida por las celdas (medida en kW-hr) y todo ello hace poco atractiva su comercialización <sup>[3-5]</sup>.

### 1.1 Celdas de Combustible

En la última década, las celdas de combustible han demostrado ser una opción viable para el suministro de energía eléctrica en la industria del transporte y dispositivos portátiles tales como computadoras personales, teléfonos celulares, organizadores personales, etc <sup>[6]</sup>.

La implementación de programas demostrativos como el de la Ruta y la Villa del Hidrógeno en Canadá, así como la red de autopistas abastecidas con hidrógeno en California, son muestra del interés global y la posibilidad real de proporcionar energía con celdas de combustible a sistemas de transporte y viviendas; sin embargo, algunos factores como los altos costos de implementación y operación constituyen una barrera muy importante que obstaculiza su comercialización masiva.

Una celda de combustible consiste básicamente en un electrolito colocado entre dos electrodos catalizadores donde reaccionan el hidrógeno con el oxígeno para producir energía eléctrica <sup>[7]</sup>. Dependiendo del electrolito que utilizan y de la temperatura de operación las celdas de combustible se pueden clasificar de la siguiente manera <sup>[8]</sup>:

Tabla 1. Clasificación y ventajas de los distintos tipos de celdas de combustible

Tipo de celda	Electrolito	Temperatura de operación	Ventajas
Membrana de intercambio protónico (PEM)	Polímero orgánico persulfonado	60-100	El electrolito sólido disminuye los problemas de corrosión y facilita el manejo Baja temperatura de operación Rápido arranque
Alcalina (AFC)	KOH inmerso en una matriz de asbesto	90-100	1. Rápida reacción en el cátodo 2. Mayor eficiencia
Ácido fosfórico	Ácido fosfórico inmerso en una matriz	175-200	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adecuada eficiencia sólo si se utiliza el calor generado</li> <li>• Tolera impurezas en el H<sub>2</sub></li> </ul>
Carbonatos fundidos (MCFC)	Litio, sodio y/o carbonato de potasio inmerso en una matriz	600-1000	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ventajas de la operación a alta temperatura como el uso de catalizadores no platínicos</li> <li>2. Puede utilizar directamente diversos combustibles</li> <li>3. Se obtiene eficiencia más alta si se utiliza el calor generado</li> </ol>
Óxidos sólidos (SOFC)	Óxido de zirconio con pequeñas partes de itrio	600-1000	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combina las ventajas de las celdas de alta temperatura con las del electrolito sólido</li> </ul>

Algunas celdas de combustible se utilizan preferentemente en ciertas aplicaciones, por ejemplo la celda tipo alcalina es muy eficiente y tiene una alta densidad de energía, la gran desventaja es que es muy sensible a las impurezas de los gases reactantes y no puede alimentarse con el oxígeno del aire, por esta razón se ha venido utilizando en aplicaciones espaciales y submarinas donde inevitablemente se tiene que transportar tanto el combustible como el oxidante. Las celdas de alta temperatura son adecuadas para la generación estacionaria a gran escala. Para aplicaciones móviles, las PEMFC son adecuadas porque su baja temperatura de operación facilita el manejo y el aislamiento térmico, son de arranque más rápido y alta densidad de energía <sup>[9]</sup>. Se espera que los prototipos de generadores y vehículos impulsados con PEMFC puedan ser comercializados a mediano plazo como una solución a la creciente demanda energética, al mismo tiempo que disminuiría la emisión de gases tóxicos y la contaminación por ruido que tanto afecta a las grandes ciudades.

## 1.2 Celdas tipo PEM

A pesar de sus ventajas, existen limitantes que impiden la comercialización masiva de las PEMFC. Las principales desventajas son el alto costo de los materiales y la dificultad para la fabricación en serie de este tipo de celdas. Actualmente el principal objetivo de la investigación en PEMFC está orientado hacia la solución de tales desventajas. A continuación se explica el principio de operación y se describen por separado los componentes más importantes de la celda.

Las PEMFC utilizan la reacción del hidrógeno y el oxígeno para generar energía eléctrica, calor y agua. La figura 1 muestra un diagrama de una PEMFC, en el ánodo el hidrógeno se distribuye sobre el electrodo a través de los canales de los platos bipolares, cuando el hidrógeno alcanza la superficie del Pt, se oxida, separándose en electrones y en protones (iones  $H^+$ ). La carga eléctrica de los protones es transportada por la membrana mientras que los electrones viajan por un circuito externo donde se utilizan para producir trabajo. En el cátodo ocurre el proceso de reducción, los protones, electrones y el oxígeno reaccionan en la superficie del catalizador para formar  $H_2O$ .

Las ecuaciones que describen el proceso en la celda son:

En el ánodo



En el cátodo



Reacción completa



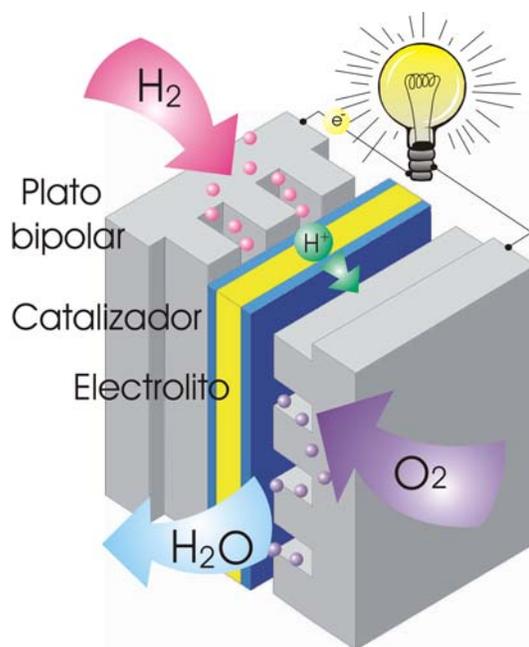


Figura 1, Diagrama de una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones. Se muestran los tres principales componentes así como los canales de los platos bipolares y el flujo de protones y electrones

Los componentes básicos que determinan el funcionamiento de las PEMFC son los platos bipolares, membrana de intercambio protónico y catalizadores. A continuación se describe cada uno de ellos.

### 1.3 Platos bipolares para PEMFC

Los platos bipolares (BP) son los encargados de conducir y distribuir los gases reactantes en los electrodos, proporcionan resistencia mecánica a la celda y sirven como contacto eléctrico entre el ensamble y el circuito externo.

Los criterios más utilizados para la selección de materiales en la fabricación de BP son los siguientes [10,11].

1. La conductividad electrónica debe ser mayor a  $100 \text{ S/cm}^2$ , en tanto que la conductividad térmica debe mantenerse tan grande como sea posible. Un buen conductor electrónico reduce las pérdidas óhmicas en la celda y permite alcanzar densidades de corriente más altas, también se requiere un buen conductor térmico para disipar el calor generado en el interior de la celda.
2. La permeabilidad a los gases reactantes debe ser menor a  $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s}\cdot\text{cm}^2$ , para evitar corto circuito y reacciones violentas por la fuga del hidrógeno y el oxígeno.

3. La velocidad de corrosión debe ser menor a  $0.016 \text{ mA/cm}^2$ . Normalmente se utilizan materiales que no reaccionan con los gases además de ser resistentes a un medio corrosivo moderado.
4. La resistencia a la compresión debe ser mayor a  $1.54 \text{ Kg/cm}^2$ . Los BP son los responsables de proporcionar resistencia mecánica a la celda.
5. La densidad debe ser menor a  $5 \text{ gr/cm}^3$ . Se prefieren materiales que cumplan con los requisitos anteriores y además sean tan ligeros como sea posible.

Inicialmente los BP se fabricaron con grafito de alta pureza, pero el costo del material y la dificultad para maquinarlo elevaban el costo de las celdas. Debido a la porosidad del material se requerían BP voluminosos para evitar el cruce del hidrógeno y del oxígeno, los BP de grafito ocupaban el 80% del tamaño de la celda y el 45% del costo total <sup>[12]</sup>. Posteriormente se investigaron algunos metales para su posible aplicación en BP. Los metales presentaban muchas ventajas comparados con el grafito, se disminuía el costo y se facilitaba la manufactura, además de que los metales son buenos conductores térmicos y eléctricos. La corrosión fue el principal problema de utilizar BP metálicos, la vida útil de las celdas disminuía con el deterioro de los PB o en el caso del acero inoxidable, la capa protectora que forma el acero incrementa bastante la resistencia eléctrica de los platos <sup>[12,13]</sup>.

Se ha reportado que el uso de recubrimientos anticorrosivos es la forma adecuada para proteger los BP metálicos. Estos recubrimientos están basados principalmente en C, Ni y Ti, incluso se llegaron a probar BP recubierto de Au <sup>[14-17]</sup>.

La tendencia más novedosa en cuanto a la obtención de BP es el uso de compuestos de grafito y polímeros conductores. Se ha demostrado la eficiencia de estos materiales en pruebas de larga duración así como en la fabricación de BP a gran escala a un costo adecuado <sup>[18-20]</sup>. Actualmente los BP de grafito y polímero son comercializados y utilizados en PEMFC, algunas de las empresas distribuidoras son ICM Plastics, H<sub>2</sub> Economy y DuPont entre otras.

## 1.4 Membrana Intercambiadora de Protones

La membrana intercambiadora de protones (PEM) es uno de los componentes más importantes en la celda de combustible de polímero sólido. Las funciones principales de la PEM son la de transportar la carga eléctrica de los protones entre los electrodos y separar los gases reactantes de la celda.

Las características principales que están asociadas al adecuado funcionamiento de las PEM son:

- Una alta conductividad protónica permite operar una alta densidad de corriente con pérdidas mínimas.
- La propiedad de aislante electrónico garantiza que los electrones generados durante el proceso de oxidación de hidrógeno sean utilizados en el circuito externo.
- Una adecuada estabilidad mecánica y química para resistir la compresión propia de un apilamiento de celdas, además de ser estable en medio ácido.
- Debe ser impermeable para evitar el cruce de gases reactantes y reducir las pérdidas por oxidación del hidrógeno en el cátodo.

Una de las membranas que posee las características antes mencionadas es la membrana Nafión<sup>®</sup>, la más usada actualmente como electrolito sólido en PEMFC. Esta membrana es un polímero perfluorosulfonado desarrollada por DuPont, es muy estable en medios básicos y ácidos, puede soportar temperaturas de hasta 235°C, tiene una buena resistencia mecánica y bajo ciertas condiciones de hidratación presenta una alta conductividad protónica. La estructura del Nafión se muestra esquemáticamente en la figura 2.

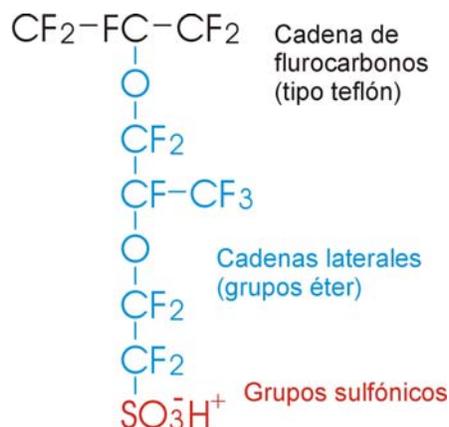


Figura 2, Composición de la membrana Nafión activada

El Nafión está compuesto por el polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) que le proporciona resistencia mecánica; y a lo largo de esta estructura se desprenden cadenas de doble éter terminadas en grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ )<sup>[21]</sup>.

El Nafión es una membrana que requiere un proceso de activación mediante el cual se fija un ión  $\text{H}^+$  al final de las cadenas de doble éter, la introducción de este defecto protónico permite la conducción de carga positiva a través de la membrana. Existen algunas diferencias entre los procesos de activación reportados, principalmente en el tiempo y la concentración de las soluciones usadas, pero en general todos los métodos involucran el tratamiento de la membrana en medio ácido para la incorporación de iones  $\text{H}^+$ .

Además del Nafión se han desarrollado otras membranas conductoras de protones como la Flemion producida por Ashai Glass y Aciplex-S desarrollada por Ashai Chemical, pero hoy en día el Nafión de DuPont está considerada la mejor por su mayor conductividad protónica, buena estabilidad química y resistencia mecánica<sup>[22]</sup>.

Existen estudios relacionados no solamente con el desarrollo de nuevas membranas, sino que se ha realizado un esfuerzo científico por modificar las membranas existentes, tratando de mejorar algunas de sus propiedades fisicoquímicas. Para el caso del Nafión, el mayor esfuerzo de investigación se ha orientado a mejorar la retención de agua a temperatura superior a los  $100^\circ\text{C}$ . Antonucci<sup>[23]</sup> demostró la posibilidad de operación a poco más de  $130^\circ\text{C}$  agregando sílice a la estructura del Nafión. Baradie<sup>[24]</sup> observó un desempeño similar utilizando sílice y  $\text{TiO}_2$ , pero los mejores resultados fueron obtenidos por Tazi y Savadogo<sup>[25]</sup>, al incorporar ácido silicotúngstico y tiofeno. Las membranas modificadas con este método mostraron una alta densidad de corriente, hasta  $810 \text{ mA/cm}^2$  a  $600 \text{ mV}$ , en comparación con los  $640 \text{ mA/cm}^2$  para el caso del Nafión sin modificar.

## 1.5 Catalizadores para PEMFC

Otra de las limitantes para la comercialización de las PEMFC es el costo del Pt usado como electrocatalizador. La investigación que se ha lleva a cabo en el campo de la optimización de catalizadores en celdas de combustible ha permitido la disminución de la carga de Pt para su uso en PEMFC. Se ha disminuido la cantidad de Pt utilizado desde  $1 \text{ g/cm}^2$  hasta alcanzar los  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  que actualmente se utiliza sin afectar el desempeño de la celda <sup>[26,27]</sup>. Esta disminución en la carga del catalizador ha sido posible principalmente optimizando las condiciones de preparación del catalizador, logrando incrementar los sitios activos de reacción en los electrodos (fig 3) <sup>[28,29]</sup>.

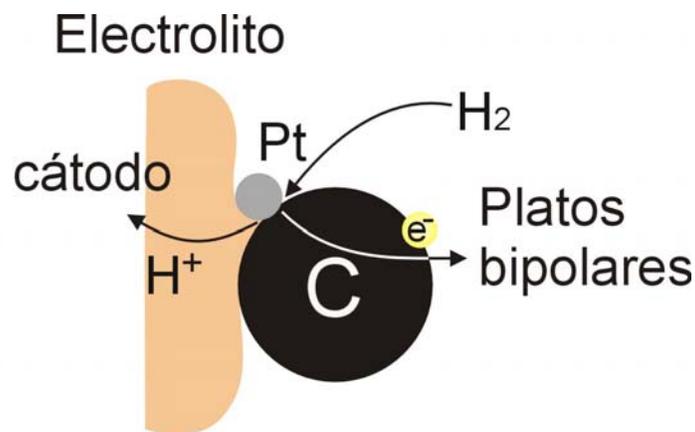


Figura 3, Se ilustra la triple interfase formada por el Pt, C y el electrolito. Tanto la oxidación del H<sub>2</sub> como la reducción de O<sub>2</sub> ocurren en la superficie del Pt, los electrones viajan por el carbón y la carga eléctrica de los protones por el electrolito, cuando falta uno de estos tres elementos el proceso queda incompleto

### 1.5.1 Catalizadores basados en Platino

El Pt ha sido el material más utilizado como catalizador en la celda de combustible tipo PEM, principalmente por su alta actividad catalítica. En la celda de combustible tipo PEM los electrodos normalmente se fabrican con Pt, C y Nafión líquido (fig 4). El objetivo es formar una mezcla donde los tres elementos estén en contacto en la mayor cantidad de sitios posibles.

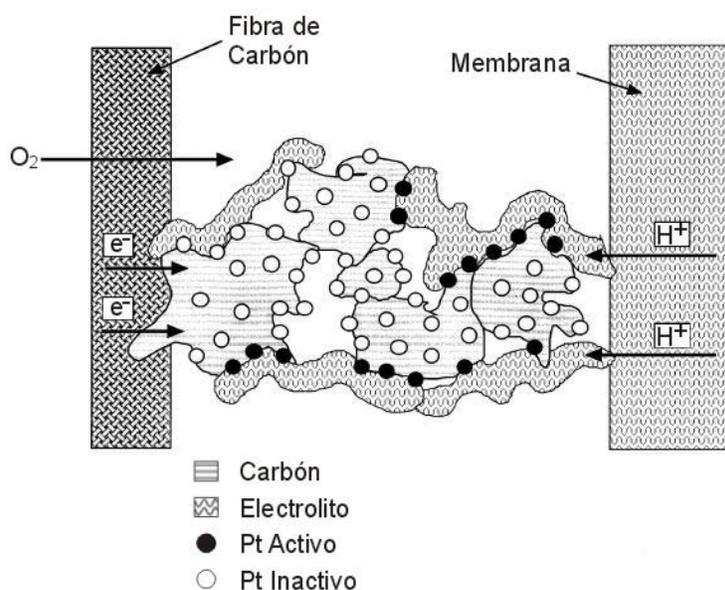


Figura 4, El método de construcción del ensamble es determinante para un uso óptimo del catalizador, se calcula que cuando se utiliza Pt metálico, sólo el 10% del material se encuentra en sitios activos

Normalmente Pt se soporta en carbón para usarse como electrocatalizador, también se pueden formar aleaciones de Pt con algunos metales de transición para incrementar la actividad catalítica y disminuir el costo. La dispersión y la homogeneidad de las aleaciones son factores importantes para obtener buenos catalizadores.

Para disminuir el uso del Pt en los electrodos de las PEMFC se han investigado materiales bimetálicos, en donde el material activo está formado por el Pt y metales de transición (PtM). Ross y Landsman <sup>[30,31]</sup> observaron un incremento en la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en ácido fosfórico, para varios intermetálicos del tipo Pt<sub>3</sub>M.

Comúnmente las aleaciones PtM se forman a alta temperatura, primero se depositan los precursores metálicos en carbón y después se realiza un tratamiento térmico para obtener la aleación. En este trabajo de tesis se propone un nuevo método para la obtención y depósito de catalizadores nanoestructurados para aplicaciones en PEMFC que permite la utilización más eficiente de los materiales.

## 1.6 Fabricación del ensamble Membrana/Electrodo

La técnica de depósito del catalizador en el electrodo desempeña un papel importante en la eficiencia de la celda, algunos de los métodos más usados consisten en la elaboración de una tinta formada con Nafión líquido y Pt disuelto en isopropanol. La tinta se aplica utilizando una pipeta (método de painting) o con un atomizador (spraying). La ventaja de estos métodos es que son fáciles de aplicar, económicos y muy adecuados para una producción en serie de los electrodos. Los resultados más eficientes en relación a la cantidad de catalizador y potencia eléctrica de la celda se han obtenido con la técnica de pulverización, Gruber et al <sup>[32]</sup>; obtuvieron 132 mW/cm<sup>2</sup> a 80°C, con tan sólo 5 µgr de Pt, un resultado comparable al obtenido utilizando 1 mgr de Pt aplicado con la técnica de painting.

Otra tendencia que ha venido dando buenos resultados es la de utilizar electrocatalizadores nanoestructurados basados en Pt, con lo que se logra un incremento en la superficie de reacción. Los resultados obtenidos en fechas recientes, han demostrado que las nanoestructuras tienen un futuro muy prometedor en el área de catálisis en celdas de combustible.

## 1.7 Nanoestructuras y Aplicaciones del Au como electrocatalizador

Recientemente el término nanotecnología se ha vuelto de uso común en prácticamente todas las áreas. La nanotecnología comprende el diseño, construcción y utilización de estructuras con al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica. Existe un gran interés en el estudio de estas estructuras porque se ha observado que cuando se logra disminuir las dimensiones de un material hasta la escala de resolución atómica, se observan cambios en las propiedades de los materiales. Con estos cambios en las propiedades de los materiales es posible incrementar la eficiencia de los procesos y la aplicación de nuevos materiales en casi todas las áreas.

Las estructuras se pueden clasificar en función del número de dimensiones de escala nanométrica, pueden ser de una a tres dimensiones; por ejemplo, un recubrimiento de algunos nanómetros de espesor es una estructura nanométrica de una dimensión, mientras que los llamados nanoalambres o nanobarras son estructuras que poseen dos dimensiones en escala nano y por último, en el caso de estructuras con tres dimensiones nanométricas podemos mencionar las nanopartículas y los nanoporos <sup>[33]</sup>.

Una de las áreas que más se ha beneficiado con el desarrollo de la nanotecnología es la de catálisis. Los catalizadores nanoestructurados aumentan la velocidad de reacción, la selectividad y la eficiencia de los procesos químicos. Por ejemplo se ha observado que las nanopartículas de Au con un tamaño alrededor de 5 nm adoptan una estructura icosaédrica, a diferencia de la estructura cúbica centrada en la cara que es típica del Au metálico. Este cambio estructural ocasiona un incremento extraordinario en la actividad catalítica. Así mismo, la disminución del tamaño de las partículas incrementa el área activa total y por lo tanto su reactividad. Si se considera una partícula de 100 nm de diámetro, sólo el 3 o 5% de los átomos se encuentran bajo la influencia de los fenómenos que ocurren en la interfase; en cambio, en una partícula de 5 nm, se puede lograr que hasta el 50% de sus átomos intervengan en las reacciones superficiales <sup>[33]</sup>.

Históricamente se había considerado al Au como un material con baja actividad catalítica, pues el Au metálico es un material estable poco reactivo; sin embargo, cuando el Au se prepara en forma de nanopartículas se ha observado un incremento notable en su actividad catalítica <sup>[34, 35]</sup>.

A raíz de los resultados obtenidos por Haruta <sup>[34]</sup> y Hutchings <sup>[35]</sup>, se inició una intensa investigación relacionada a la aplicación del Au como electrocatalizador. Actualmente se sabe que cuando se prepara de manera adecuada, el Au puede servir como catalizador en muchas reacciones, en algunas inclusive operando a temperatura menor que la de los catalizadores comerciales actuales <sup>[36]</sup>.

Algunas de las ventajas económicas que ofrece el Au como catalizador frente a otros metales preciosos, son la disponibilidad y el costo. Actualmente el precio del Au es un 36% menor que el precio del Pt y del Pd (US \$9.00/gr para el Au y US \$14/gr para el Pt y el Pd) <sup>[37]</sup>.

Actualmente ya se ha aplicado el Au como catalizador en algunos procesos industriales, por ejemplo en la producción de polímeros <sup>[38]</sup>, síntesis de óxido de propileno para la producción de poliuretano <sup>[39]</sup> y en la desulfuración de hidrocarburos <sup>[40]</sup>. También se han reportado purificadores de aire que utilizan Au para aplicaciones domésticas <sup>[41]</sup>.

Investigaciones recientes han demostrado la posibilidad de utilizar Au nanoestructurado como catalizador en los sistemas de FCs. La sustitución parcial de Au por Pt tendría como consecuencia inmediata una disminución del costo de la celda, además de otras ventajas a mediano y largo plazo que se detallan a continuación.

### 1.7.1 El Au en las FCs

En el área de celdas de combustible se identifican tres áreas principales para la aplicación de Au nanoestructurado

1. Producción de hidrógeno libre de CO para la alimentación de FCs.
2. Oxidación de CO en los combustibles antes de utilizarlos en la FC.
3. Utilización del Au como catalizador de la FC.

En los casos 1 y 2, se ha demostrado la efectividad de los catalizadores basados en nanopartículas de Au, para eliminar el CO tanto de combustibles reformados, como del hidrógeno<sup>[42,43]</sup>. La utilización de combustibles libres de CO incrementa la vida útil de la celda, al mismo tiempo que mejoran la eficiencia.

La primera aplicación del Au como electrocatalizador fue la utilización del bimetálico AuPt para la reducción de oxígeno en la celda alcalina del Orbiter<sup>[44]</sup> y recientemente para la oxidación del borohidruro de sodio en las celdas alcalinas<sup>[45,46]</sup>. El menor costo del Au y la tolerancia al CO han impulsado la investigación de aleaciones bimetálicas formadas de Au con otros materiales intermetálicos<sup>[47-49]</sup>

Los resultados han demostrado que los catalizadores nanoestructurados (entre 2 y 5 nm) de Au y AuPt (Au>70%) tienen un desempeño superior al del Pt/C y PtRu/C en la reacción de oxidación de hidrógeno<sup>[47,50,51]</sup>.

### 1.7.2 Síntesis de nanoestructuras

Existen dos métodos para la obtención de nanoestructuras: mediante pulverización de materiales (top down) y el de crecimiento de nanoestructuras (bottom up). En el método de top down, las técnicas más utilizadas son las de molino, litográficas y de maquinado. El proceso de molino permite obtener a gran escala partículas de hasta 200 nm. La técnica litográfica y de maquinado se ha utilizado exitosamente en la fabricación de sistemas de canales y conexiones de microcircuitos por medio del estampado y grabado de moldes. En general, el proceso de top down es adecuado para la miniaturización de sistemas, sin embargo sólo permite disminuir las dimensiones hasta ciertos límites, además estas técnicas requieren equipos muy precisos y costosos y a veces es difícil mantener la pureza de las nanoestructuras, como en el caso de la técnica de molino, donde frecuentemente los polvos de nanopartículas se contaminan con fragmentos del molino que se rompen durante el proceso de miniaturización.

Los procedimientos de bottom up más utilizados son el de reducción química, sol-gel, depósito de vapor químico y el de láser pirólisis<sup>[33]</sup>. Algunos de estos métodos de síntesis como el de láser pirólisis, tienen la desventaja de ser costosos, además de que requieren instalaciones especiales. Por otra parte las nanopartículas obtenidas con las técnicas de Sol-Gel son poco homogéneas en cuanto a tamaño, tienden a aglutinarse con el paso del tiempo<sup>[52]</sup> y el proceso de vapor químico es utilizado preferentemente en el depósito de nanocapas<sup>[53]</sup>. El método de reducción química para la obtención de nanopartículas, posee ventajas importantes comparado con los métodos anteriores. En la síntesis de nanopartículas por reducción química es posible tener un mejor control de las variables (las propiedades de las nanopartículas dependen principalmente de la concentración de los reactivos) y se obtienen soluciones coloidales más estables, con nanopartículas de tamaño uniforme<sup>[54]</sup>. Otra ventaja del método de reducción química es que permite la reducción simultánea de dos iones metálicos para la obtención de aleaciones bimetálicas nanoestructuradas<sup>[55]</sup>. Mediante reducción química se han obtenido nanopartículas de Au, Pt y bimetálicas AuPt con un tamaño entre 2 y 10 nm para su aplicación como catalizadores en FCs<sup>[56,57]</sup>.

La técnica de reducción química se utilizó en esta tesis para preparar nanopartículas de Au, Pt y una aleación AuPt, con este procedimiento fue posible controlar las dimensiones de las nanoestructuras, alcanzando tamaños de partícula del orden de Ángstroms.

Las ventajas que ofrecen las nanopartículas basadas en Au-Pt pueden ser aprovechadas para modificar a las membranas de Nafión y así mejorar las propiedades de transporte y catálisis del sistema autoensamblado electrodo/Au-Pt nanoestructurado/Nafión. El catalizador nanoestructurado depositado por impregnación sobre el Nafión permite obtener capas muy delgadas de material catalítico con elevada área superficial y buena actividad electroquímica. Además la simplificación del proceso de construcción del ensamble membrana/electrodo es uno de los factores que impulsará la comercialización masiva de las PEMFC.

### 1.8 Membranas impregnadas

Las membranas impregnadas con catalizadores nanoestructurados, están consideradas como una forma adecuada para autoensamblar el electrodo con electrolito sólido, de esta forma simplificar la construcción de las MEAs. Sin embargo, las condiciones adecuadas de depósito y funcionamiento se encuentran bajo investigación. Las técnicas más utilizadas son la de pulverización y de reducción electroquímica en la membrana <sup>[58]</sup>. La técnica de pulverización ha mostrado muy buenos resultados en términos de eficiencia eléctrica, pero el costo del proceso de depósito es muy alto y hace difícil su aplicación a gran escala.

También es importante determinar la cantidad óptima del catalizador depositado, pues lo ideal es tener una buena dispersión de partículas sobre la membrana, con lo que se incrementa el área activa del catalizador y aumentan los sitios de contacto entre las partículas y la membrana.

La técnica de reducción química permite depositar directamente el catalizador sobre la superficie de la membrana, favoreciendo la catálisis y el transporte electrónico en el electrodo. El proceso de reducción química permite depositar cualquier catalizador a partir de sus sales metálicas. Para el caso del Pt nanoestructurado se utiliza ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), los iones metálicos del Pt reaccionan en presencia de un agente reductor (comúnmente borohidruro de sodio  $\text{NaBH}_4$ ), para obtener nanopartículas que se adhieren a la superficie del Nafión formando el autoensamble. Utilizando esta técnica se ha reportado un incremento en la densidad de corriente obtenida de las curvas de polarización en PEMFC <sup>[59,60]</sup>. En el presente trabajo de investigación se estudia el funcionamiento de catalizadores basados en Au-Pt en electrodos autoensamblados para aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM.

## Capítulo 2

# Fundamentos Teóricos

A continuación se presenta un repaso a los fundamentos teóricos de la investigación, en donde se explica el proceso de síntesis de catalizadores nanoestructurados en solución coloidal, así como la interpretación de la curva Voltaje-Corriente de una Celda de Combustible y las ecuaciones para calcular la eficiencia de la conversión de energía. También se describe el proceso de conducción protónica a través de distintas teorías y los métodos que han sido utilizados para medir la conductividad en membranas de intercambio iónico.

### 2.1 Estabilidad y sistemas coloidales

La estabilidad de las nanopartículas en soluciones coloidales es un parámetro importante que se debe considerar en el proceso de síntesis. La estabilidad coloidal se puede definir como la capacidad de las partículas para mantener el equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión para poder conservar su tamaño y por lo tanto sus propiedades <sup>[61]</sup>.

La estabilidad de una solución coloidal depende de la interacción de las cargas acumuladas en las partículas. Cuando las nanopartículas metálicas se encuentran en solución, las cargas acumuladas en la superficie de las partículas interactúan con los iones de la solución. Los iones de carga opuesta a la carga de la superficie de las partículas se adhieren a la superficie del metal y forman una capa alrededor de la partícula. Este arreglo de cargas en la superficie y alrededor de las nanopartículas forman una *doble capa eléctrica* (fig 5).

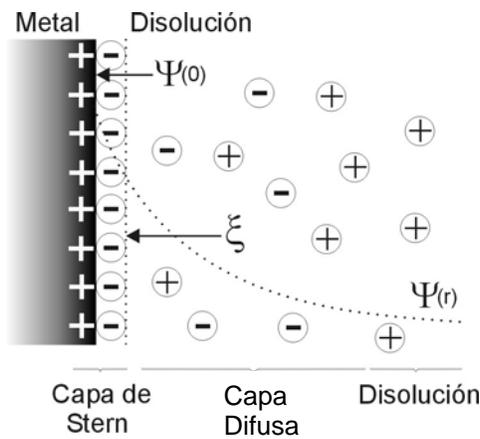


Figura 5, Distribución de iones sobre la superficie de una nanopartícula metálica y curva de potencial eléctrico ( $\psi$ ) en función de la distancia a la superficie

La carga acumulada en la doble capa eléctrica ocasiona una repulsión entre las nanopartículas y evita que se unan formando partículas más grandes <sup>[62]</sup>.

La estabilidad de los sistemas coloidales está gobernada por un balance entre fuerzas atractivas de tipo Van der Waals y fuerzas repulsivas electrostáticas entre nanopartículas cargadas, según describe la teoría DLVO (Deryagin-Landau-Verway-Overbeek) (fig 6) <sup>[63,64]</sup>.

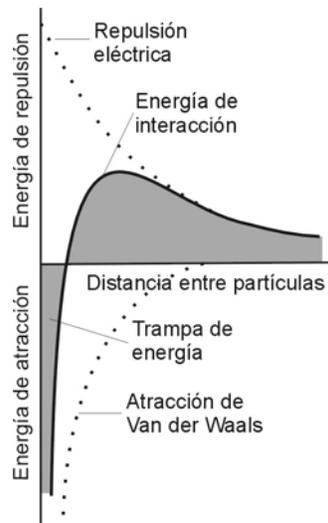


Figura 6, Fuerzas de atracción y repulsión entre nanopartículas, teoría de DLVO

Las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas dependen de la distancia según  $1/r^2$ , mientras que las fuerzas de atracción son de mucho menor alcance, ya que dependen de  $1/r^6$ . Del balance entre ellas resulta una curva (fig 6) con un máximo que corresponde a la barrera de potencial que las partículas han de vencer para poder aproximarse lo suficiente como para aglutinarse.

Uno de los métodos con el que se han obtenido sistemas coloidales muy estables es el método de reducción química. Por medio de esta técnica es posible sintetizar nanopartículas mono y bimetálicas permitiendo alcanzar tamaños de partículas incluso del orden de Ångstrom.

## 2.2 Método de reducción química para preparación de coloides metálicos en suspensión acuosa.

Este método ampliamente utilizado para la preparación de nanopartículas estables consiste en la reacción de una sal metálica en presencia de un agente reductor. La naturaleza del reductor determina en gran medida la forma, el tamaño y las propiedades eléctricas de las partículas.

La reacción de reducción se puede expresar de la siguiente manera <sup>[65]</sup>:



Donde:

$M^{P+}$	Ión metálico positivo
Red	Agente reductor
$M^0$	Átomo metálico reducido
Prod	Productos secundarios de la reacción

Una vez reducidos los átomos del metal, se lleva a cabo un proceso de crecimiento de nanopartículas. Algunos experimentos, respaldados por cálculos teóricos, sugieren que en primer lugar se forman agrupaciones oligoméricas (*clusters*) que coalescen para formar nanopartículas metálicas <sup>[65,66]</sup>.



Donde:

n, m      Número de átomos metálicos.

Mn\*Mm    Nanopartícula formada por (n + m) átomos metálicos.

Los agentes reductores más comúnmente utilizados son el borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) y el citrato trisódico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>). El primero es más eficiente y tiene la ventaja de que la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, por otra parte el citrato trisódico es un agente que requiere más de 200 °C para poder reducir la sal metálica.

Se ha reportado en la literatura la utilización de citrato trisódico para la síntesis de nanoestructuras complejas como nanorodillos y nanopartículas del orden de 50 nm <sup>[67]</sup>; mientras que las partículas obtenidas por reducción usando borohidruro presentan una distribución de tamaño de partícula menor a 10 nm de forma esférica <sup>[68]</sup>. En este trabajo se consideró la utilización del borohidruro de sodio para la síntesis de nanopartículas de 2 a 3 nm ya que se ha demostrado que es el rango óptimo de tamaño de partícula para catalizadores usados en celdas de combustible <sup>[69]</sup>.

Entre los factores que determinan la eficiencia de un catalizador para PEMFC se encuentran el tamaño de partícula, la distribución y la interacción del catalizador con los elementos que forman el electrodo. Estos factores están muy relacionados con la técnica de soporte del catalizador.

### 2.3 Soporte de catalizadores nanoestructurados

Usualmente los materiales usados como catalizadores se depositan en la superficie de otro material al que se le conoce como soporte. El soporte ayuda a dispersar las partículas del catalizador para un uso más eficiente y en el caso de las celdas de combustible sirve como conductor eléctrico entre los sitios de reacción en el catalizador y los colectores de corriente <sup>[70]</sup>.

Una de las opciones más utilizadas es la de catalizadores soportados en carbón. 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, además el catalizador se puede recuperar fácilmente mediante la combustión del carbón. El soporte más utilizado es el carbón activado (Vulcan<sup>®</sup> XC72), principalmente por su gran área superficial (500-1500 m<sup>2</sup>/gr) y bajo costo <sup>[71]</sup>.

La estabilidad química del Vulcan también puede ser una desventaja porque dificulta el depósito del catalizador en la superficie. Una de las opciones 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 <sup>[72]</sup>.

El procedimiento que se utilizó, en el presente trabajo de investigación, para depositar las nanopartículas de Au-Pt sobre el carbón ha sido documentado por varios autores <sup>[73-75]</sup>, consiste en la oxidación del carbón con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y posteriormente el catalizador se depositó a 330°C en atmósfera de nitrógeno.

Además del catalizador, otro de los elementos de la FC que determinan la eficiencia y la corriente máxima es la Membrana Intercambiadora de Protones. En esta investigación se utilizó Nafion 115 como electrolito, por su alta conductividad protónica, estabilidad química y buena resistencia mecánica.

## 2.4 Conducción protónica en Nafión

A pesar de que no se ha determinado con exactitud el proceso de transferencia de carga en el Nafión, se han desarrollado varios modelos que, al menos en parte, logran explicar los fenómenos que se presentan durante la conducción de protones en una PEM. Uno de los modelos más aceptados fue el que sugería el transporte de protones mediante el mecanismo de Grotthuss. Este mecanismo consiste en la difusión del protón mediante orientación molecular y desplazamiento de cargas (también conocido como *proton hopping* o salto del protón) <sup>[76]</sup>. En este caso, los únicos parámetros que limitan el transporte protónico son la velocidad de transferencia de carga y la velocidad de reorientación molecular.

Este fenómeno se presenta en las sales ácidas en estado sólido ( $\text{CsHSO}_4$ ) y en las perovskitas ( $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ) <sup>[77,78]</sup>, un diagrama esquemático de este proceso se muestra en la figura 7.

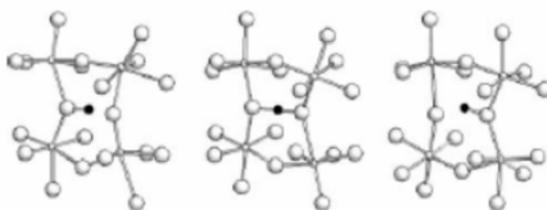


Figura 7, Diagrama esquemático del mecanismo de Grotthuss para la conducción protónica en perovskitas

El mecanismo de Grotthuss parecía adaptarse al proceso de conducción protónica del Nafión, además de que coincidía con la teoría de percolación propuesta por Gierke <sup>[79]</sup>, pues sugería que cuando la membrana se hidrataba, las cadenas colgantes del Nafión se aproximaban lo suficiente como para favorecer el salto de los iones  $\text{H}^+$  localizados en los grupos sulfónicos al final de las cadenas. Sin embargo Ise <sup>[80]</sup> y Kreuer <sup>[81]</sup> basados en un análisis de SAXS, propusieron la que hasta ahora es la representación esquemática más aceptada del Nafión (fig 8). Los resultados de este análisis contradecían la teoría de micelas invertidas de Gierke a la vez que invalidaban el mecanismo de Grotthuss para el Nafión (al menos parcialmente), pues la distancia entre los grupos sulfónicos era demasiado grande como para permitir el salto de los protones entre un grupo y otro.

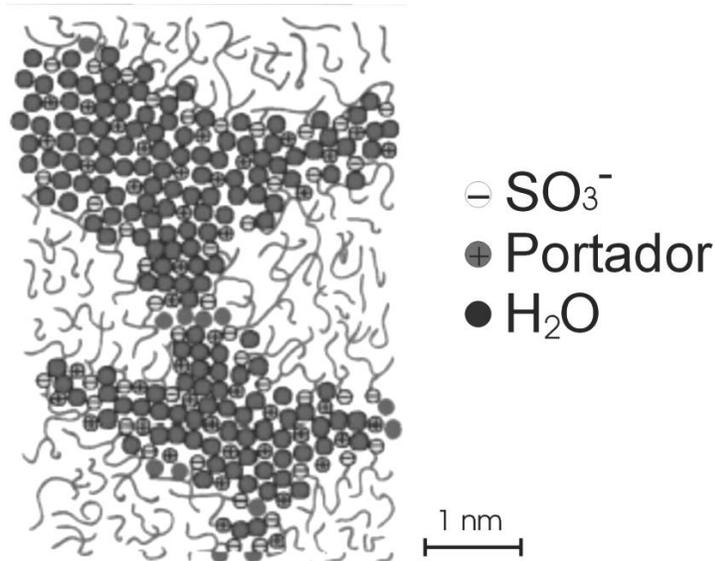


Figura 8, Representación del Nafión obtenida por Ise y Kreuer basándose en un estudio de SAXS

Posteriormente a los estudios realizados por Ise y Kreuer, surgió el concepto de *alambre de protones*, este modelo propone la conducción del  $\text{H}^+$  a través de una cadena de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>[82]</sup> como se muestra en la figura 9.

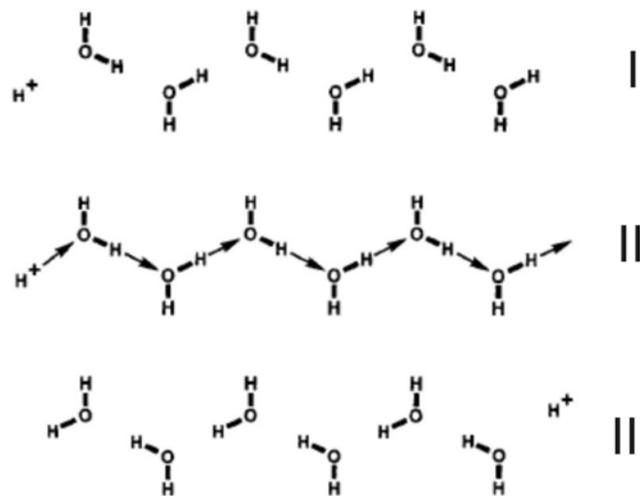


Figura 9, Representación del proceso de salto y reorientación de cargas para la conducción protónica en tres pasos

El concepto de un alambre de protones es una adaptación del mecanismo de Grotthuss para explicar la conducción de  $H^+$  en moléculas de agua. La figura 9 muestra el proceso de conducción protónica a través de una cadena de moléculas de agua. En el paso I, un protón se enlaza en la cadena y se transmite mediante un proceso de rompimiento y formación de enlaces (paso II). Después de que el protón se ha transferido, las moléculas de la cadena deben reorientarse antes de enlazarse con el siguiente protón (ir del paso III al I).

La aportación más significativa de este modelo fue la explicación del transporte de protones utilizando como medio las moléculas de agua. De esta forma comenzó a establecerse la relación que existe entre la hidratación del Nafión y su conductividad.

Paddison <sup>[83]</sup> consideró parte de los resultados teóricos y experimentales obtenidos anteriormente <sup>[77,81,84-88]</sup>, además de sus propias simulaciones <sup>[89-96]</sup>, para explicar la rápida movilidad de los protones en agua en estado líquido. Estos resultados permitieron aclarar algunas de las inconsistencias presentes en los modelos anteriores.

La rápida movilidad de protones pudo ser explicada a partir de la propuesta hecha por Kreuer <sup>[81]</sup>, en donde se considera la formación de estructuras iónicas Zundel ( $H_5O_2^+$ ) y Eigen ( $H_9O_4^+$ ).

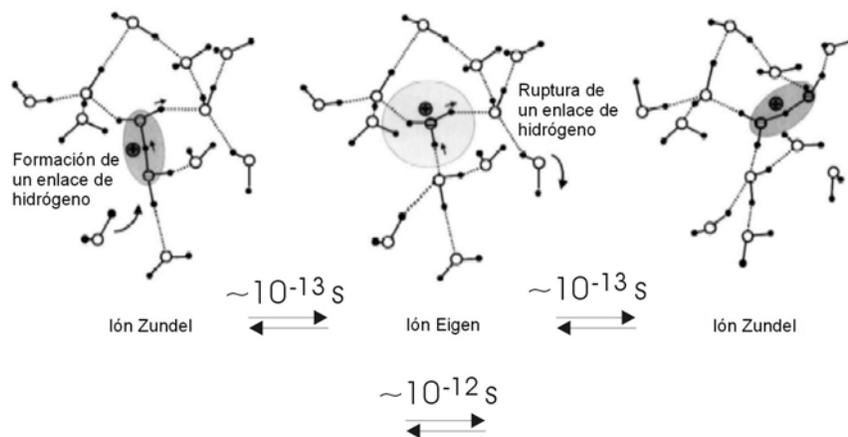


Figura 10, Mecanismo de transporte protónico en moléculas de agua a través de la ruptura y formación de enlaces de hidrógeno

El proceso mostrado en la figura 10, ilustra la movilidad de un protón a lo largo de una cadena de moléculas de agua, las simulaciones obtenidas por Kreuer coincidían con la rápida transferencia protónica que se observaba en el Nafión, de acuerdo con sus resultados, el tiempo de transición entre una estructura iónica y otra es de  $10^{-13}$  seg.

Paddison et al. Estudiaron la interacción del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  con el agua. Los resultados mostraron que cuando el Nafión se encuentra suficientemente hidratado el protón  $\text{H}^+$  es completamente separado de la influencia del anión  $\text{SO}_3^-$  por una red de moléculas de agua.

Los resultados teóricos y experimentales obtenidos sobre la conducción de carga protónica en Nafion han permitido establecer una relación entre la presencia de agua en la membrana y su conductividad; además, el descubrimiento de las estructuras iónicas Zundel y Eigen, así como la disminución en la energía de enlace del hidrógeno y el oxígeno del agua, cuando se confina en canales nanométricos, proporcionan una explicación satisfactoria a los fenómenos que se observan durante el transporte protónico en membranas Nafión.

La conducción de carga protónica en Nafión es un proceso complejo que no ha sido entendido por completo; por ejemplo, aún no se conoce con certeza el efecto que tienen la cadena de doble éter. La completa comprensión del proceso de transferencia de carga en PEM permitirá solucionar algunos problemas del Nafión y posiblemente el desarrollo de nuevos materiales que superen en precio y calidad a las membranas actuales.

## 2.5 Caracterización superficial y electroquímica

El estudio fisicoquímico de los catalizadores sintetizados mediante reducción química permite determinar el tamaño de las partículas, la morfología y las propiedades cinéticas del material. Estas características definen la calidad del catalizador y la posibilidad de aplicarlo en una celda de combustible. A continuación se describen los fundamentos teóricos de las técnicas que han sido utilizadas en esta investigación.

### 2.5.1 Microscopía Electrónica

El estudio morfológico de los materiales normalmente se lleva a cabo utilizando técnicas ópticas como la microscopía electrónica. La microscopía electrónica es una herramienta que permite realizar estudios superficiales y de composición a nivel atómico, principalmente se utilizan el Microscopio de Electrónico Barrido (SEM) y el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

El Microscopio Electrónico de Transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el material utilizado. Los electrones penetran la muestra y son analizados en el detector del haz para formar la imagen. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de aumentos.

La Microscopía Electrónica de Barrido permite realizar análisis de composición y estudios superficiales alcanzando amplificaciones de 300,000 aumentos. A diferencia del Microscopio Electrónico de Transmisión, el SEM aplica un haz de electrones y forma la imagen de la muestra a partir de los electrones rebotados, a este modo de operación se le conoce como Electrón Retrodispersado.

En el caso de una colisión inelástica, los electrones con alta energía penetran en los átomos de la muestra y arrancan electrones del material. Los electrones arrancados se procesan para formar la imagen y se conocen como Electrones Secundarios.

Es posible analizar la composición química de los materiales a partir de la Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS). En esta técnica de caracterización química se utiliza un dispositivo acoplado al SEM, en donde se analizan los rayos X emitidos por la muestra para determinar los elementos presentes, su localización (Mapeo Elemental) y su porcentaje en peso. Los rayos X se producen cuando el electrón incidente colisiona con un electrón de las órbitas internas de los átomos de la muestra. Cuando el electrón es expulsado de su órbita se produce un hueco que es llenado con un electrón de una órbita superior, esta transición produce rayos X con una energía característica del elemento <sup>[97]</sup>.

### 2.5.2 Sistemas Electroquímicos

Las propiedades de los catalizadores pueden ser determinadas a partir de técnicas electroquímicas. La electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de corriente o voltaje. Algunos ejemplos de procesos electroquímicos son la oxidación de metales, el almacenamiento de energía en baterías, las reacciones redox de las celdas de combustible, entre muchas otras.

A las reacciones donde existe un intercambio de electrones se les llama reacciones de oxidación y de reducción, cuando una especie química pierde electrones se dice que se oxida y cuando gana electrones se dice que se reduce <sup>[98]</sup>.

En las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones las reacciones redox son la base para generar energía eléctrica a partir del hidrógeno y el oxígeno.

Las reacciones en una PEMFC son:

Ánodo



Cátodo



En el ánodo de la celda, el hidrógeno se oxida, cada molécula de H<sub>2</sub> pierde dos electrones que originan una corriente eléctrica hacia el cátodo, donde el oxígeno se reduce y junto con los iones H<sup>+</sup> forman agua.

## 2.6 La celda electroquímica

La celda electroquímica está compuesta de 2 a 4 electrodos unidos eléctricamente a través de un electrolito. El sistema básico se compone de dos electrodos, uno de ellos es el material que se desea estudiar y se le llama Electrodo de Trabajo (WE) y al electrodo necesario para cerrar el circuito se le conoce como Contra Electrodo o Electrodo Auxiliar (CE). 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 3 electrodos, en este sistema se utiliza un tercer electrodo que sirve como Referencia (RE) para medir el potencial del electrodo de trabajo. Por último, 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 una membrana separadora mientras que se mide el potencial en ambos lados con dos electrodos de referencia. Este sistema es utilizado para el estudio de transporte de iones a través de la membrana y determinar con precisión su conductancia <sup>[99]</sup>.

### 2.6.1 Voltamperometría

El comportamiento electroquímico de un sistema se puede obtener al aplicar un potencial que varía con el tiempo, mientras se mide la corriente del sistema para cada variación del potencial. Comúnmente el potencial se incrementa o disminuye linealmente en función del tiempo (se aplica una señal de voltaje en forma de rampa), con cambios en el potencial aplicado que van desde unos cuantos mV/s hasta varios V/s. A esta técnica electroquímica se le conoce como voltamperometría lineal.

En la figura 11 se muestra el ejemplo de una curva de voltamperometría lineal para un sistema electroquímico determinado. Si el barrido inicia a un potencial de reducción positivo con respecto a  $E^{0'}$ , inicialmente no existe reacción electroquímica y por lo tanto no se observa corriente eléctrica.

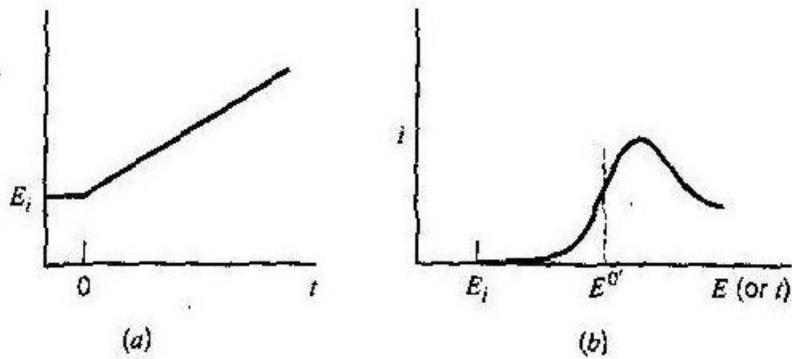


Figura 11, Voltaje aplicado y curva resultante en una prueba de voltamperometría.

Cuando el potencial del electrodo alcanza un valor cercano a  $E^{0'}$  se inicia la reducción de especies y se presenta un flujo de corriente catódica. A medida que el potencial se vuelve más negativo, la concentración de especies disminuye y el flujo hacia la superficie, así como la corriente del electrodo aumentan. Cuando el potencial aplicado supera el potencial  $E^{0'}$ , la concentración de especies en la superficie cae a un valor cercano a cero, la transferencia de masa de las especies hacia la superficie alcanza un valor máximo y comienza a disminuir. Este efecto se observa como un pico en la curva que representa a la corriente y al potencial del sistema.

En este punto, los perfiles de concentración cerca del electrodo son como los que se muestran en la figura 12.

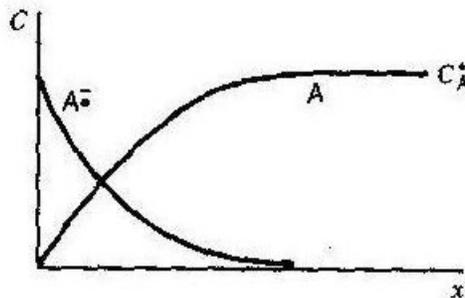


Figura 12, perfiles de concentración después del pico de potencial.

Ahora se analizarán los fenómenos que ocurren cuando el potencial se invierte y se realiza un barrido de potencial en sentido opuesto al inicial (fig. 13).

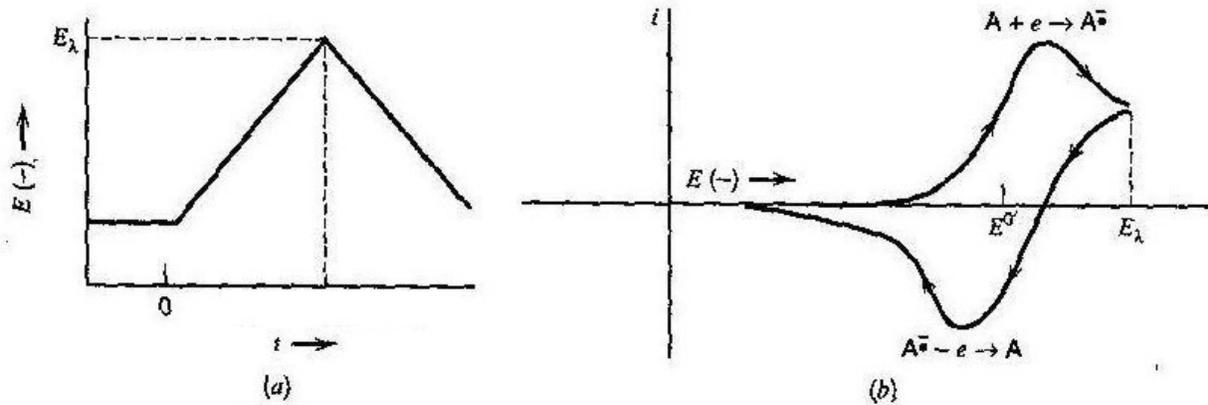


Figura 13, Potencial aplicado y respuesta en una prueba de voltamperometría cíclica.

Si el potencial se invierte repentinamente hacia la dirección positiva. En ese momento en la vecindad del electrodo existe una gran concentración de especies oxidables. A medida que el potencial se aproxima y supera el valor  $E^{0'}$ , el balance electroquímico en la superficie del electrodo crece y se aproxima a la neutralidad; de modo que las especies vuelven a oxidarse y se presenta un flujo de corriente anódica. A esta técnica electroquímica se le conoce como Voltamperometría Cíclica<sup>[100]</sup>.

### 2.6.2 Electrodo de disco rotatorio (RDE)

Las reacciones que ocurren en la superficie de los electrodos son procesos electroquímicos heterogéneos que involucran transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito; para que ocurra una reacción completa a una alta velocidad, es necesario un transporte rápido de los productos y los reactantes desde y hacia el electrodo.

Existen tres procesos de transporte de masa que son importantes en las reacciones electrónicas: migración, convección y difusión. La ecuación de Nerst-Plank (ecuación 8) proporciona una descripción general sobre estos.

$$J_j = \frac{-z_i F}{RT} D_j c_j \nabla \phi - D_j \nabla c_j + c_j v \quad (8)$$

Donde:

$J_j$	Flujo de masa hacia la superficie del electrodo
$z_i$	Carga iónica
$F$	Constante de Faraday
$RT$	Constante de los gases y temperatura absoluta
$D_j$	Coefficiente de difusión en el electrolito
$\nabla c_j$	Gradiente de concentración
$\nabla \phi$	Gradiente de potencial eléctrico
$v$	Velocidad del electrolito

La ecuación 8 describe la contribución de los fenómenos de migración, difusión y convección al proceso de transporte de masa hacia la interfase electrodo/electrolito.

Puesto que la velocidad de reacción se puede variar en varios órdenes de magnitud al modificar el potencial del electrodo, la limitante principal serán los mecanismos de transporte. Es esencial separar estas contribuciones para obtener los datos electrocinéticos y establecer el mecanismo de la reacción electródica.

En aplicaciones prácticas, donde se desea obtener un máximo de productos o electricidad (en el caso de reacciones electroquímicas) con un suministro mínimo de energía, la velocidad del transporte de masa debe ser rápida para no limitar la velocidad total del proceso. Una de los métodos por el cual es posible controlar la difusión por convección es el de Electrodo de Disco Rotatorio. Con esta técnica se logra una difusión por convección en estado estable independiente del tiempo y es posible separar las contribuciones de los fenómenos de transporte y cinéticos.

De acuerdo con el tratamiento clásico Randles para reacciones electroquímicas



Donde:

- $O$  Especie que se oxida
- $ne$  Número de electrones
- $k_1, k_{-1}$  Coeficientes de reacción de avance y retroceso
- $R$  Reactantes

Si se considera que los coeficientes de transporte de masa para las especies oxidadas y reducidas son iguales ( $k_d$ ), la densidad de corriente bajo difusión en estado estable es

$$j = nFk_d[c_{o,b} - c_{o,s}] = nFk_d[c_{r,s} - c_{r,b}] \quad (10)$$

Donde:

- $j$  Densidad de la corriente en estado estable
- $k_d$  Coeficiente de transporte de masa para especies oxidadas y reducidas
- $c_{o,b}$  Concentración de especies oxidadas en el seno de la solución
- $c_{o,s}$  Concentración de especies oxidadas en la superficie del electrodo
- $c_{r,b}$  Concentración de especies reducidas en el seno de la solución
- $c_{r,s}$  Concentración de especies reducidas en la superficie del electrodo

Con las densidades de corriente límite difusional para los procesos anódicos y catódicos dadas por

$$j_{d,i} = nFk_{d,i}c_{i,b} \quad (11)$$

Se puede definir una capa difusional de espesor  $\delta$

$$\delta = \frac{D}{k_{d,i}} = \frac{nFDAc_i}{j} \quad (12)$$

La ecuación electrocinética para esta reacción electródica se puede definir como

$$j = nFk_o^o \{c_{o,s} \exp(-n\alpha f\eta) - c_{r,s} \exp[(1-\alpha)nf\eta]\} \quad (13)$$

Donde:

- $k_o^o$  Constante de velocidad estándar en el potencial de equilibrio  $E^o$
- $\alpha$  Coeficiente de transferencia de carga
- $\eta$  Potencial al cual ocurre la reacción
- $f$   $\frac{F}{RT}$

De las ecuaciones 10 y 11, la concentración de reactantes y productos en la superficie se puede relacionar con las concentraciones en el seno de la solución

$$c_{i,s} = \frac{j_{d,i} \pm j}{j_{d,i}} c_{i,b} \quad (14)$$

La ecuación 13 se puede escribir con las concentraciones en la superficie de la ecuación 14,

$$\begin{aligned} -\ln\left(\frac{k_o^o}{k_d}\right) + n\alpha f\eta &= \ln\left[\left\{\frac{j_d}{j} - 1\right\} - \left\{\frac{j_d}{j} + 1\right\} \exp(nf\eta)\right] \\ &= \ln Y \end{aligned} \quad (15)$$

El lado derecho de la ecuación 15 se puede obtener experimentalmente y  $\frac{k_o^o}{k_d}$  y  $n\alpha$  se obtienen de la ordenada y de la pendiente de una gráfica lineal de  $\ln Y$  vs  $\eta$  respectivamente.

A potenciales muy negativos, donde  $k_d = k_o^o$  la ecuación 15 se puede reescribir

$$-\ln\left(\frac{k_o^o}{k_d}\right) + n\alpha f\eta = \ln\left[\frac{j_{d,o} - 1}{j_{d,o}}\right] \quad (16)$$

De este modo es posible obtener los datos electrocinéticos  $k_o^o$  y  $n\alpha$ , a partir de datos experimentales.

La ecuación de Butler-Volmer relaciona la densidad de corriente que fluye a través de la interfase electrodo/electrolito debido a una reacción electródica, en términos de dos parámetros cinéticos, la densidad de la corriente de intercambio,  $j_o$  y el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$ .

$$j = j_o \{ \exp(-n\alpha f \eta) - \exp[(1 - \alpha)nf\eta] \} \quad (17)$$

En la ecuación 17 no se consideran limitantes en la interfase debidas al transporte de masa. Estrictamente hablando, esta aproximación no es real, puesto que a medida que la velocidad de la reacción se incrementa con el potencial, también se incrementa el efecto que ocasiona la variación en la concentración de productos y reactantes en la superficie del electrodo. Cada exponente de la ecuación 10 se debe multiplicar por la relación de la concentración de especies en el seno de la solución y en la superficie del electrodo,  $(c_{i,s}/c_{i,b})$ . En la figura 14 se muestran las curvas de corriente vs potencial de acuerdo con la ecuación 17 para tres valores de alfa, 0.25, 0.5 y 0.75.

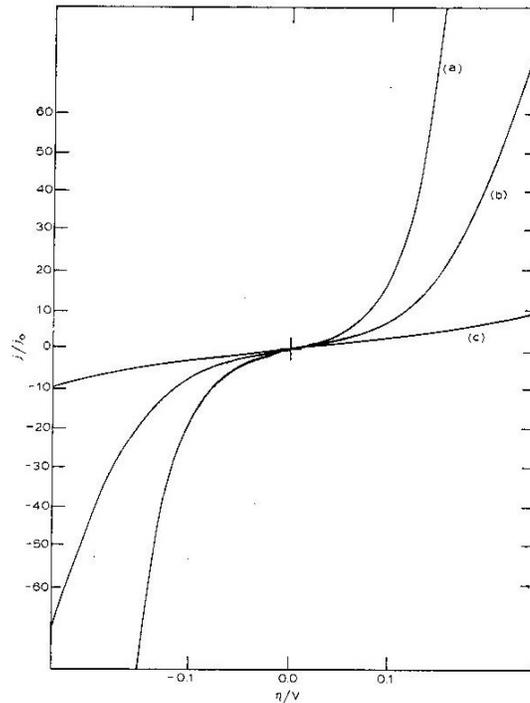


Figura 14, Gráfica que relaciona  $(j/j_0)$  contra  $\eta$  para varios valores de  $\alpha$ . (a)  $\alpha = 0.75$ , (b)  $\alpha = 0.5$ , (c)  $\alpha = 0.25$

El coeficiente de transferencia ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) es un indicador de la simetría de las curvas de energía libre en esta intersección en el estado de transición. En la figura 14 se puede ver que el coeficiente de transferencia determina la razón con la cual  $j$  crece exponencialmente respecto a  $\eta$  para una  $n$  constante.

La ecuación 17 se puede expresar de la siguiente manera

$$\eta = \frac{2.303RT}{n\alpha F} \left( -\log \left[ \frac{j}{1 - \exp(nf\eta)} \right] + \log j_o \right) \quad (18)$$

De acuerdo con la ecuación 18  $n\alpha$  y  $j$  se pueden obtener de la pendiente y de la ordenada respectivamente, de una gráfica lineal de  $\eta$  vs  $\log \left( \frac{j}{1 - \exp(nf\eta)} \right)$

A potenciales muy negativos,  $\eta \ll 0$ , se puede despreciar la reacción anódica y de la ecuación 17

$$j = j_o \exp(-n\alpha f\eta) \quad (19)$$

o

$$\eta = \frac{2.303RT}{n\alpha F} \log j_o - \frac{2.303RT}{n\alpha F} \log j \quad (20)$$

Del mismo modo a potenciales muy positivos,  $\eta \gg 0$ , se puede despreciar el efecto de la reacción catódica y de la ecuación 17

$$j = j_o \exp[(1 - \alpha)nf\eta] \quad (21)$$

o

$$\eta = -\frac{2.303RT}{(1 - \alpha)nF} \log j_o - \frac{2.303RT}{(1 - \alpha)nF} \log j \quad (22)$$

Las ecuaciones 21 y 22 predicen la relación logarítmica de  $\eta - \log j$ . La pendiente de la gráfica de  $\eta$  vs  $\log j$  se conoce como pendiente de Tafel

$$b_c = \left(-\frac{2.3RT}{n\alpha F}\right) \quad (23)$$

En este análisis se debe tomar en cuenta que, puesto que la corriente a través del circuito externo corresponde a la corriente derivada de los procesos tanto anódicos como catódicos, solamente a potenciales elevados, donde se puede despreciar la contribución de uno de esos procesos, es posible observar la corriente relacionada a los parámetros electroquímicos  $k_o^o$  o  $j$  y  $n\alpha$ , para la reacción electródica en una dirección determinada <sup>[101]</sup>.

### 2.6.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) tiene una gran aplicación en el estudio de materiales. La Espectroscopía de Impedancia analiza los efectos eléctricos de la interfase de los materiales (resistivo, capacitivo e inductivo) y permite estudiar la respuesta de un sistema en un rango muy amplio de frecuencias.

La EIS se ha convertido en un técnica de análisis muy valiosa en áreas que van desde el estudio de la cinética del electrodo, recubrimientos anticorrosivos, baterías, celdas de combustible, polímeros conductores e incluso se utiliza en la caracterización de tejidos animales y vegetales <sup>[102-108]</sup>.

La impedancia electroquímica de un sistema se calcula aplicando una señal de voltaje de CA a una celda electroquímica y midiendo la corriente que circula a través de la celda. Generalmente se aplica una señal de potencial de magnitud pequeña; De tal modo, que se espera una respuesta lineal en el sistema electroquímico, la respuesta de corriente a una señal senoidal de entrada, será también senoidal y presentará un desplazamiento de las crestas de la señal, que se conoce como cambio en el ángulo de fase. Los cambios de magnitud y ángulo de fase entre la señal de entrada y la de salida, están determinados por los fenómenos que ocurren en el sistema electroquímico; de este modo, mediante la técnica de EIS es posible estudiar los fenómenos que ocurren en la celda electroquímica, sin alterar las condiciones de estabilidad del sistema.

$$V_{(t)}=V_0\text{Cos}(\omega t). \quad (24)$$

$$I_{(t)}=I_0\text{Sen}(\omega t + \phi). \quad (25)$$

Donde  $V_0$  e  $I_0$  son los valores pico del voltaje aplicado y de la corriente medida;  $\omega$  es la frecuencia angular ( $2\pi f$ ) y  $\phi$  es en ángulo de defasamiento entre el voltaje y la corriente.

Las ecuaciones también pueden ser expresadas en forma de fasores

$$V = V_0^{[\theta]}. \quad (26)$$

$$I = I_0^{[\alpha]}. \quad (27)$$

De modo que la impedancia del sistema puede ser expresada como:

$$Z^{[\phi]} = \frac{V_0^{[\theta]}}{I_0^{[\alpha]}}. \quad (28)$$

Así mismo la impedancia puede ser separada en la parte real ( $Z_{\text{Real}}$ ) y la parte imaginaria ( $Z_{\text{Img}}$ )

$$Z_{\text{real}}=[Z]\text{Cos}(\theta-\alpha) \quad (29)$$

$$Z_{\text{Img}}=[Z]\text{Sen}(\theta-\alpha) \quad (30)$$

Normalmente los datos de impedancia se representan en un diagrama de Nyquist. El diagrama de Nyquist es una gráfica de  $Z_{\text{Real}}$  Vs  $Z_{\text{Img}}$  (por comodidad se grafica  $-Z_{\text{Img}}$ ). Otra ventaja de la técnica de impedancia es que el sistema electroquímico se puede representar mediante circuitos eléctricos equivalentes para facilitar su interpretación. En la figura 13 se observa un diagrama de Nyquist para un sistema con una sola constante de tiempo y su circuito equivalente.

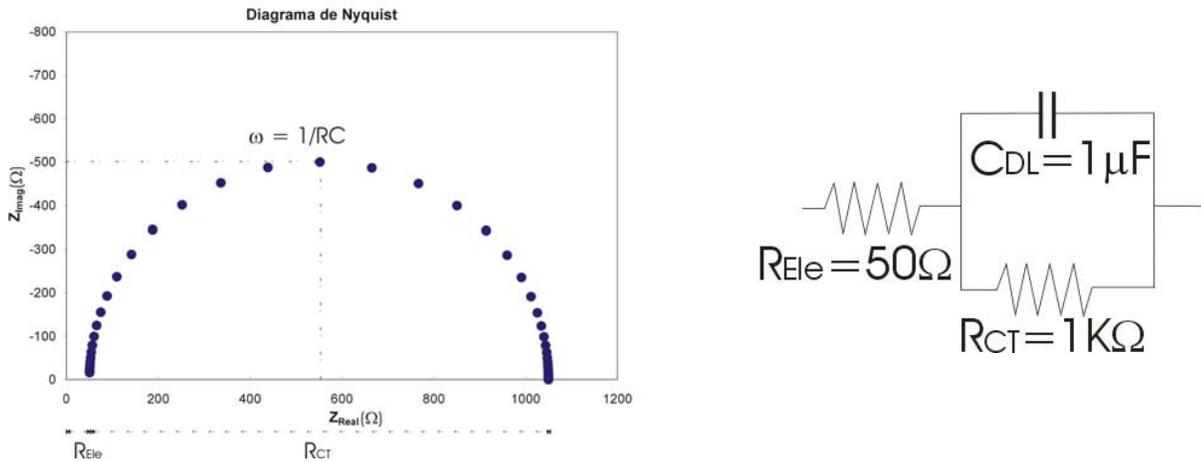


Figura 15, Diagrama de Nyquist para un sistema con una sola constante de tiempo, a la derecha se muestra el circuito Randles simple y los valores de los elementos

Para facilitar el análisis de los datos de impedancia comúnmente se utilizan circuitos eléctricos equivalentes. En este caso el diagrama de Nyquist de la figura 15 se representa por un sólo arreglo RC en paralelo. A medida que el sistema electroquímico se vuelve más complejo es necesario también utilizar circuitos eléctricos más elaborados <sup>[109]</sup>.

### 2.6.4 El Elemento de Fase Constante (CPE)

El Elemento de Fase Constante es un componente que se usa en los circuitos eléctricos para representar fenómenos que no pueden ser simulados por un capacitor, matemáticamente el CPE se representa como:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0(j\omega)^n \tag{31}$$

Donde:

- Y Admitancia
- $Q^0$  Magnitud del CPE
- $\omega$  Frecuencia angular
- $n$  Factor de potencia

Algunos factores que ocasionan la transformación de una respuesta capacitiva a la respuesta de un CPE son la distribución de corriente no homogénea causada por la rugosidad de los electrodos o en el caso de materiales recubiertos, variaciones en el grosor del recubrimiento o sitios de reacción heterogéneos en la superficie <sup>[110-112]</sup>.

### 2.6.5 Determinación de la conductancia de la membrana

El parámetro más importante que se considera en el diseño de una celda de combustible es la conductancia protónica de la membrana. En una celda de combustible las pérdidas óhmicas del sistema se deben principalmente a la resistencia de la membrana. Una membrana con baja resistencia protónica disminuye las pérdidas óhmicas en la celda de combustible, permiten alcanzar una densidad de corriente más alta y eleva su eficiencia.

Existen varios métodos para medir la conductancia de las membranas de intercambio protónico, algunos autores utilizan un método superficial en el que miden la resistencia entre dos electrodos de oro o acero colocados sobre la membrana <sup>[113-115]</sup>. El principal inconveniente de este método es que mide la resistencia superficial de la membrana y no la resistencia transversal. Silva et al <sup>[116]</sup>, midieron la resistencia transversal de la membrana usando dos electrodos conectados en los extremos de un ensamble papel carbón/Nafión/papel carbón sumergido en agua deionizada, de este modo puede obtenerse una medición bastante precisa de la resistencia protónica. Sin embargo, es conveniente hacer notar que con este método además de la resistencia de la membrana también se está midiendo la resistencia del papel carbón del ensamble, además de que las características de la interfase Nafión/papel carbón son dependientes de las condiciones con las que se construye el ensamble y tienen gran influencia en las mediciones. Otro método muy utilizado para la caracterización de membranas es el de 4 electrodos, en este sistema la membrana se coloca como separador entre dos celdas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (generalmente 0.5 ó 1 M) y se utilizan dos contra electrodos de Pt en los extremos de las celdas para generar una corriente iónica que cruza la membrana, a la vez que se mide el potencial con dos electrodos de referencia <sup>[117-119]</sup>.

Algunas de las ventajas del método de 4 electrodos para la medición de la conductancia en membranas son:

1. Este método solamente considera la contribución de la membrana y no es necesaria ninguna corrección posterior
2. La membrana siempre se encuentra hidratada al 100%
3. Es una técnica que se puede implementar rápidamente y permite la evaluación de varias membranas en una sola sesión.
4. Las membranas no sufren ninguna alteración por lo que la misma membrana se puede utilizar para otros estudios.

Antes de evaluar un ensamble membrana/electrodo en una celda de combustible, es importante medir la conductancia de la PEM. La medición de la resistencia a la conducción protónica del electrolito permite evaluar la efectividad del proceso de activación y repetirlo en caso de encontrar una conductancia baja. La conductancia de la PEM es un factor determinante en el desempeño del ensamble membrana/electrodo en la celda de combustible.

## 2.7 Evaluación del ensamble electrodo/electrolito en una Celda de Combustible

La curva de polarización (I-V) representa el funcionamiento de la celda de combustible. Esta curva se obtiene al ir variando la carga aplicada a la celda de combustible y graficando en cada paso la corriente contra el voltaje de la celda (fig 16). En la curva de polarización es posible identificar tres regiones, la zona de activación, la de pérdidas óhmicas y la de transporte de masa. El análisis de cada zona de la curva permite obtener información particular sobre las pérdidas internas de la celda.

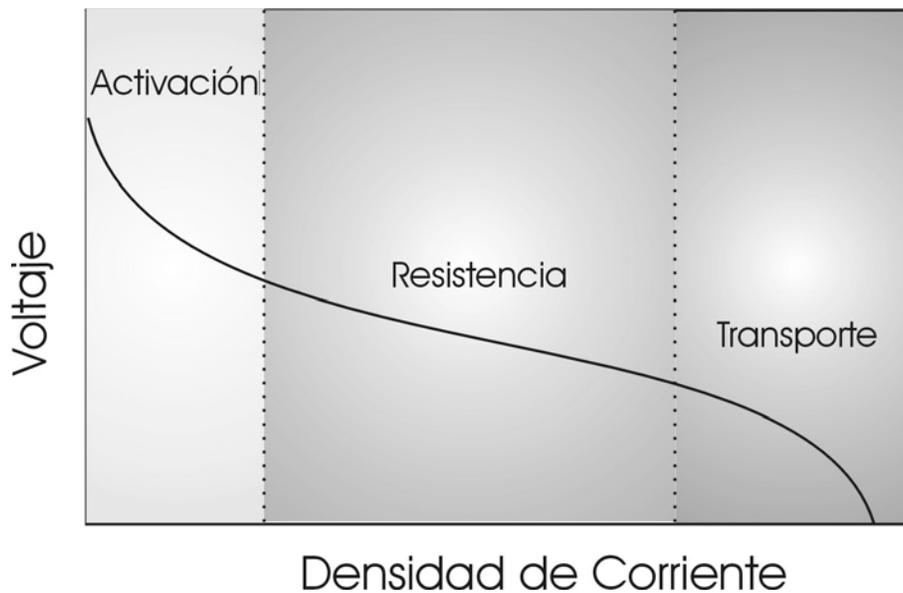


Figura 16, Curva de polarización típica de una Celda de Combustible tipo PEM.

La región de la curva de polarización donde el voltaje es máximo y la corriente es mínima se conoce como zona de activación. A veces, aunque el contenido energético de los productos de la reacción sea inferior al de los reactivos, el sistema no evoluciona espontáneamente, porque es necesario aportar una cierta cantidad de energía inicial para poner en marcha la reacción, esta energía inicial se conoce como *energía de activación*, una vez superada esta barrera se libera energía suficiente para que la reacción continúe por sí misma. La energía requerida para llevar a cabo las reacciones redox en el ánodo y en el cátodo es la responsable de las pérdidas en la zona de activación y es un indicador de la eficiencia de los catalizadores de la celda.

Al incrementarse la densidad de corriente del sistema, aparece una región donde el voltaje de la celda es inversamente proporcional a la densidad de corriente que demanda la carga eléctrica, en esta zona la caída de voltaje está controlada por las pérdidas óhmicas. Las pérdidas óhmicas o resistivas son causadas por la oposición al flujo de electrones y protones a través de los platos bipolares, de los electrodos y del electrolito, la suma de estas resistencias multiplicada por el cuadrado de la corriente da como resultado las pérdidas de potencia en la celda. Se estima que en una celda de combustible con un diseño adecuado, se puede despreciar la caída de voltaje en platos bipolares y electrodos y atribuir la totalidad de las pérdidas óhmicas a la resistencia del electrolito.

Cuando la celda opera a una densidad de corriente alta, existe una mayor cantidad de moléculas reaccionando y se demanda un incremento en el flujo de gases que cruzan los electrodos y llegan hasta los sitios de reacción. Las pérdidas por transporte de masa son ocasionadas por las restricciones para hacer llegar el combustible al catalizador.

A pesar de que no es evidente en la curva de polarización, los 3 tipos de pérdidas (activación, óhmicas y por transporte de masa), están presentes a través de toda la curva. Las pérdidas óhmicas son pequeñas cuando la corriente de carga es baja y pueden despreciarse si se comparan con las pérdidas por activación. Del mismo modo, las pérdidas por activación son relativamente pequeñas comparadas con las pérdidas óhmicas cuando la corriente en la celda es más grande (en la región óhmica). De acuerdo con la definición clásica, a medida que el voltaje de la celda va disminuyendo a causa de las pérdidas internas, la eficiencia de la celda también disminuye.

### 2.7.1 Energía de la celda y voltaje

Un parámetro importante al describir las características de una celda de combustible es la *Energía Libre de Gibbs* ( $\Delta G$ ). La energía libre de Gibbs describe la cantidad de energía química contenida en un material. En el caso de una celda de combustible de hidrógeno, la energía total disponible en las reacciones químicas es igual a la energía libre del hidrógeno y del oxígeno, menos la energía libre del producto de la reacción  $H_2O$ . En teoría la eficiencia típica de una conversión química a eléctrica esta en el rango de 83% para una temperatura alta y del 94% para una temperatura baja del producto. En la práctica la eficiencia de las celdas de combustible que utilizan hidrógeno puro y aire varía del 40% al 75%.

Además de la eficiencia, es posible predecir teóricamente el voltaje a circuito abierto de una celda de combustible ( $V$ ). Para el caso de una celda de combustible que reacciona con hidrógeno y oxígeno, el voltaje de la celda puede calcularse con la siguiente relación:

$$P = VI \quad (32)$$

Donde  $I$  es la corriente que se mueve a través de la diferencia de potencial  $V$  y  $P$  es la potencia entregada. La potencia es el trabajo realizado ( $W$ ) por unidad de tiempo, y la corriente es la carga eléctrica por unidad de tiempo, por lo tanto:

$$\frac{W}{t} = V \frac{Q}{t} . \quad (33)$$

Donde  $W$  está expresado en joules,  $t$  en segundos y  $Q$  es la carga en Coulombs.

Eliminando la variable tiempo,

$$W = VQ . \quad (34)$$

Considerando las ecuaciones anteriores, para la reacción molar del hidrógeno y el oxígeno, la energía libre de Gibbs puede ser expresada entonces en términos de  $W$  y de la energía liberada. Por lo tanto  $W$  puede ser sustituido por  $\Delta G$  en la ecuación 20.

$$\Delta G = VQ . \quad (35)$$

Para calcular la carga  $Q$ , se considera que en una celda de combustible se liberan 2 electrones por molécula de  $H_2$ .



Molarmente se oxidan  $2(6.02 \times 10^{23})$  electrones en el ánodo, usando la constante de Faraday (F). El voltaje electroquímico generado se puede expresar como:

$$V = -\frac{\Delta G}{nF} . \quad (37)$$

Para calcular el voltaje a circuito abierto, se debe encontrar  $\Delta G$  en tablas o mediante un experimento bajo condiciones específicas. Para una PEM, el voltaje puede variar entre 1.1 y 1.23 dependiendo de la temperatura y la presión.

La ecuación 37 expresa el voltaje teórico de la celda bajo condiciones de operación específicas. En la práctica el voltaje entre las terminales de la celda es siempre menor al teórico. La diferencia entre estos dos valores puede ser usada como un indicador de la calidad y de las condiciones de la celda.

### 2.7.2 Eficiencia de la celda

La eficiencia térmica de cualquier sistema de conversión de energía, está definida por la relación entre la cantidad de energía útil y el cambio en la energía química almacenada (energía térmica) que se libera cuando el combustible reacciona con un oxidante.

$$\eta = \frac{\text{Energía Útil}}{\Delta H}. \quad (38)$$

En el caso del hidrógeno y el oxígeno es posible producir una reacción violenta si se aplica una temperatura superior a los 580 °C, sin embargo con la ayuda de un catalizador se puede incrementar la velocidad de reacción a una temperatura menor a los 580 °C si los gases reactantes se separan adecuadamente con un electrolito.

En el caso ideal para un dispositivo electroquímico como lo es una celda de combustible, el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de la reacción es igual a la energía disponible. La eficiencia ideal de una celda de combustible entonces es:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H}. \quad (39)$$

La eficiencia promedio de una celda de combustible se determina mediante la reacción completa de la celda (ecuación 36), entonces:

$$\Delta G_r = G_{H_2O(l)} - G_{H_2} - \frac{1}{2} G_{O_2}. \quad (40)$$

Donde se considera la producción de agua en forma líquida. A condiciones estándar (298 K y 1 atm), la energía química ( $\Delta H = \Delta H_0$ ) para la reacción del hidrógeno y oxígeno es 285.8 kJ/mol, y la energía libre disponible para trabajo útil es 237.1 kJ/mol. Por lo tanto, la eficiencia térmica de una celda de combustible ideal operando con hidrógeno y oxígeno puro a condiciones estándar es:

$$\eta_{ideal} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83. \quad (41)$$

La eficiencia de una celda también puede expresarse calculando la relación entre el voltaje de operación y el voltaje ideal, debido a que el voltaje de operación es afectado por las pérdidas de polarización, óhmicas y de transporte de masa, la eficiencia de la celda expresada en relación al voltaje de operación se escribe de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{\text{Energía Útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Potencia Útil}}{\frac{\Delta G}{0.83}} = \frac{V_{Celda} I_{Celda}}{\frac{V_{Ideal} I_{Celda}}{0.83}} = \frac{0.83 V_{Celda}}{V_{Ideal}}. \quad (42)$$

El voltaje ideal de la celda a condiciones estándar es de 1.229 V, por lo tanto la eficiencia térmica de una celda que opera a un voltaje  $V_{celda}$  esta dada por:

$$\eta = \frac{0.83 V_{Celda}}{V_{Ideal}} = \frac{0.83 V_{Celda}}{1.229} = 0.675 V_{Celda}. \quad (43)$$

Con esta ecuación, es posible comparar el desempeño de varias celdas de combustible en función a su eficiencia. Para una celda con pocas pérdidas, el voltaje de operación se mantendrá muy cerca del voltaje ideal, mientras que en caso de una celda con grandes pérdidas, el voltaje caerá rápidamente a medida que la densidad de corriente aumenta<sup>[120]</sup>.

## Capítulo 3

# Experimental

En el siguiente capítulo se describen los métodos experimentales que se utilizaron en el presente proyecto de investigación: la síntesis y soporte de nanopartículas, la activación y recuperación de las membranas Nafión 115, el proceso de impregnación de material catalítico sobre la membrana, las condiciones bajo las cuales se realizó la caracterización electroquímica de las nanopartículas soportadas y de las membranas modificadas, finalmente se describen los pasos para la construcción del ensamble y la evaluación en una Celda de Combustible.

### 3.1 Síntesis de las soluciones coloidales de Au, Pt y AuPt [1:1]

Las soluciones coloidales que contenían las nanopartículas monometálicas de Au, Pt y bimetálicas de AuPt se prepararon mediante reducción química. Como materiales precursores se utilizaron  $\text{HAuCl}_4$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en solución acuosa, se usó  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor y para evitar el aglutinamiento de las partículas se utilizó una mezcla de metanol con Polivinilpirrolidona (PVP) como agente protector. A continuación se describe el proceso de obtención de soluciones coloidales que contienen los catalizadores nanoestructurados basados en Au-Pt.

El agente protector se preparó disolviendo 150 mg de PVP en 50 ml de metanol. Para preparar las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Au se utilizó como precursor una solución de 0.56 mg de  $\text{HAuCl}_4$  en 50 mL de agua deionizada. Se mezcló el precursor y el agente protector,

mientras se agitaba la mezcla se agregó la solución reductora compuesta de 14.96 mg  $\text{NaBH}_4$  en 6mL de agua deionizada.

Para el caso de las partículas coloidales de Pt, se utilizó una mezcla de 50 ml de agente protector y 1.23 mgr de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  disuelto en 50 mL de agua deionizada. La mezcla se colocó en agitación y de agregaron 14.96 mg  $\text{NaBH}_4$  disueltos en 6ml de agua deionizada. Las soluciones coloidales se almacenaron después de su preparación sin ningún tratamiento adicional.

Para preparar un sistema bimetálico AuPt [1:1] se mezclaron 0.56 mg de  $\text{HAuCl}_4$  y 1.23 mg de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en 100 mL de agua deionizada (equivalentes a 50 mL a una concentración 0.033 molar de cada uno), posteriormente se agregó 100 mL de agente protector y la mezcla se colocó en agitación. Por último se añadieron 29.93 mg de  $\text{NaBH}_4$  disueltos en 12 mL de agua deionizada.

Una vez sintetizadas las partículas fueron almacenadas a 25 °C y no se realizó ningún procedimiento adicional para retirar los productos de reacción como lo fueron el Cl, B y el agente protector PVP.

### 3.2 Soporte de las nanopartículas en carbón y obtención de la tinta catalítica

Como se mencionó en el capítulo 1, el soporte desempeña un papel muy importante en la eficiencia de los catalizadores nanoestructurados. En este trabajo de investigación se utilizó carbón activado (Vulcan<sup>®</sup> XC72) como soporte, la técnica de depósito se describe a continuación.

1. Se mezclaron 2 mg de carbón Vulcan XC72 con 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (al 30% en peso) como oxidante y se dejó evaporar a 40°C.
2. Se colocó en agitación la solución coloidal durante 5 min, para obtener una dispersión lo más homogénea posible y se agregó 1 mL de esta solución a la mezcla de Vulcan XC72 y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
3. Una vez que se secó la muestra, se trató térmicamente a 330°C en atmósfera de Nitrógeno durante 20 minutos. Mediante este procedimiento se completó el soporte de las nanopartículas en el carbón.
4. La tinta catalítica se preparó mezclando las nanopartículas soportadas en carbón con 10  $\mu\text{L}$  de Nafión líquido y 0.2 mL de isopropanol
5. La mezcla se agitó durante 20 minutos en el ultrasonido.
6. Se aplicó 5  $\mu\text{L}$  de la solución en el disco rotatorio y se dejó secar a temperatura ambiente.

### 3.3 Voltamperometría

Las propiedades electrocatalíticas de las nanopartículas monometálicas de Au, Pt y bimetalicas AuPt para la reducción de oxígeno fueron evaluadas con la técnica electroquímica de Disco Rotatorio. Posteriormente se graficaron los voltamperogramas a distintas velocidades de rotación y se determinó la actividad catalítica para cada material. Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda abierta de un solo compartimiento, se utilizó una malla de Pt como contra electrodo y como referencia un electrodo de sulfato mercurioso ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ). Se utilizó 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito a  $25^\circ\text{C}$ . Todas las pruebas se realizaron en un potencióstato Solartron SI 1287. En la prueba de RDE se burbujeó nitrógeno durante 30 minutos en el electrolito, después se midió el potencial a circuito abierto y se saturó el electrolito con oxígeno, cuando se observó una variación menor a 5 mV/min se inició la voltamperometria. Se realizó un sólo ciclo de -0.6 a 0.3 V/ref en dirección catódica variando la velocidad de rotación en pasos de 100 rpm de 100 a 1800 rpm.

### 3.4 Activación e impregnación de las membranas Nafión 115

Se propuso un método de bajo costo y fácil de aplicar para depositar directamente sobre la membrana partículas nanométricas de Au-Pt para formar una capa electrocatalítica, aumentando los sitios de reacción y reduciendo la cantidad de Pt utilizado.

Las membranas Nafión 115 fueron activadas mediante el siguiente procedimiento

Las membranas Nafión 115 fueron purificadas en  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% a  $85^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

Se eliminó el excedente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un baño de agua deionizada a  $100^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Se cambió el agua del baño y se repitió este paso.

La protonación de las membranas se realizó por inmersión de Nafión en 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $85^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

Las membranas se mantuvieron en 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 48 h para asegurar una adecuada protonación.

Se retiró el exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en un baño de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada a  $100^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Se cambió el agua y se repitió este paso.

Las membranas se almacenaron en  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada.

### 3.5 Obtención de membranas modificadas con nanopartículas de Au y Pt

Una vez que las membranas fueron activadas se procedió a impregnarlas con el material catalítico. Las membranas de Nafión 115 fueron modificadas mediante la impregnación de nanopartículas por el método de inmersión. Las muestras de Nafión 115 de 0.5 x 0.5 cm fueron impregnadas con nanopartículas de Au y Pt sumergiéndolas en 25 ml de solución coloidal de Au, Pt y AuPt durante 1 hr. Aun cuando existen trabajos reportados sobre membranas impregnadas con nanopartículas, hasta ahora no se ha determinado con exactitud la cantidad de catalizador nanoestructurado que se deposita mediante este método; el principal inconveniente es que la cantidad de material depositado es muy pequeña ( $< 1 \mu\text{g}$ ); de modo que cualquier variación en el contenido de agua de la membrana ocasiona un error grande en las mediciones. Una de las mejores aproximaciones para calcular la cantidad de material depositado, se obtuvieron con una técnica indirecta propuesta por Jiang et al; donde se calculó el volumen de las partículas depositadas sobre el Nafión y posteriormente se hizo un estimado del peso total. Con este método se han calculado cargas de catalizador nanoestructurado de alrededor de  $0.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  [121].

Considerando que los procedimientos de síntesis e impregnación utilizados por Jiang et al y el empleado en esta investigación son similares, se espera que la cantidad en peso de catalizador nanoestructurado en los autoensambles que aquí se presentan, debe ser de entre  $0.1$  y  $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; sin embargo, debido a la falta de un diseño especial para determinar el peso, estos valores no fueron comprobados.

Utilizando el método de impregnación se prepararon 3 membranas modificadas con nanopartículas de Au, Pt y AuPt en una proporción [1:1]. Una vez que se depositó el material catalítico sobre las membranas se dejaron secar a  $40^\circ\text{C}$  durante 1h para realizar la caracterización óptica.

Las micrografías de las membranas se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-6400. Las mejores condiciones para la obtención de las imágenes se lograron aplicando un potencial de 25 kV y con magnificaciones de 400X, 800X y 4000X. Los análisis de EDS se realizaron con un equipo Noran a 4000X, se analizó un área de 33 x 33  $\mu\text{m}$  dividida en pasos de 250 nm.

### 3.7 Conductividad del Nafión 115 y Nafión 115 impregnado

Una vez que se verificó el depósito del catalizador, se midió la resistencia protónica de las membranas. Se utilizó la técnica de 4 electrodos para determinar la conductancia protónica del Nafión 115 impregnado con Au, Pt y AuPt. También se midió la conductancia del Nafión 115 como referencia. El sistema utilizado se muestra en la figura 17.

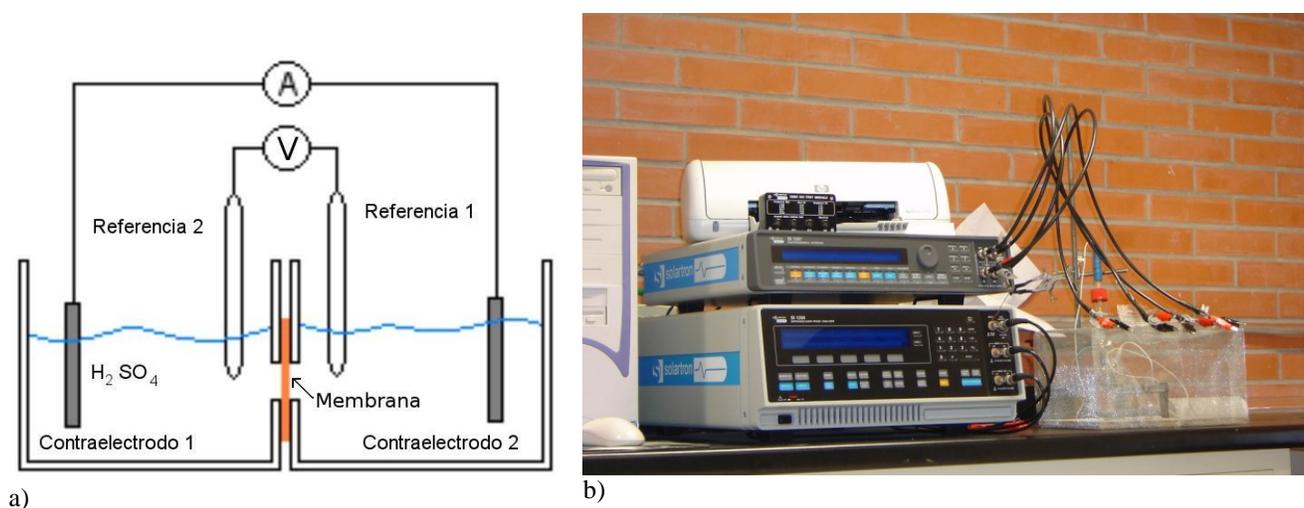


Figura 17, a) esquema del método de 4 electrodos para la medición de conductancia en membranas, b) se muestra el sistema real con la jaula de Faraday y cables blindados para filtrar el ruido

Existen varios métodos reportados para la caracterización mediante EIS 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 <sup>[122-124]</sup> y no es posible determinar directamente y con precisión la contribución de cada uno de los componentes del sistema. Con base a las limitantes que ofrecen las técnicas hasta ahora utilizadas, en este trabajo de investigación se diseñó y construyó un nuevo sistema experimental para la caracterización de membranas conductoras, aplicado al estudio de los autoensambles Nafión/Metal. Esta técnica en particular es la única que permite determinar con precisión la

conductancia de las membranas modificadas, así como el estudio de la interacción de la capa catalítica y la membrana.

Para la medición de la conductancia en membranas se diseñó y construyó una celda de transferencia protónica (SETP). Se usaron como contra electrodos dos mallas de Pt con un área de  $2 \text{ cm}^2$  y como pseudo referencia dos alambres de Ag de 1 cm de longitud y  $0.78 \text{ mm}^2$  de área transversal. Las mediciones se realizaron con un Potenciostato/Galvanostato Solartron SI 1287 con modulo de impedancia SI 1260 a temperatura ambiente usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M como electrolito.



Figura 18, Celda SETP y las distintas membranas evaluadas, en la esquina superior derecha se muestra la posición de la membrana en la celda.

Para realizar las mediciones de conductancia se midió el potencial a circuito abierto, la prueba de impedancia electroquímica se inició cuando el potencial a circuito abierto se estabilizó muy cerca de los cero volts ( $\pm 5 \text{ mV}$ ). Se aplicó una señal senoidal de  $10 \text{ mV}$  y se midió la impedancia en un rango de frecuencia de  $10^6 \text{ Hz}$  hasta  $10^2 \text{ Hz}$ .

### 3.8 Evaluación de las membranas modificadas en una celda de combustible

Se utilizaron las membranas modificadas para la fabricación de ensambles membrana/electrodo y fueron evaluadas en una PEMFC. La tinta catalítica se preparó diluyendo 20 mg de Pt al 10% en carbón activado ( $0.4 \text{ mg de Pt/cm}^2$ ) y  $11 \mu\text{l}$  de Nafión líquido en 1 ml de isopropanol. La tinta fue aplicada directamente en la membrana modificada utilizando la técnica de painting, los difusores, el electrodo y la membrana se ensamblaron mediante el método de Hot Pressing, aplicando  $100 \text{ Kg/cm}^2$  a  $140^\circ \text{ C}$  durante 5 minutos.

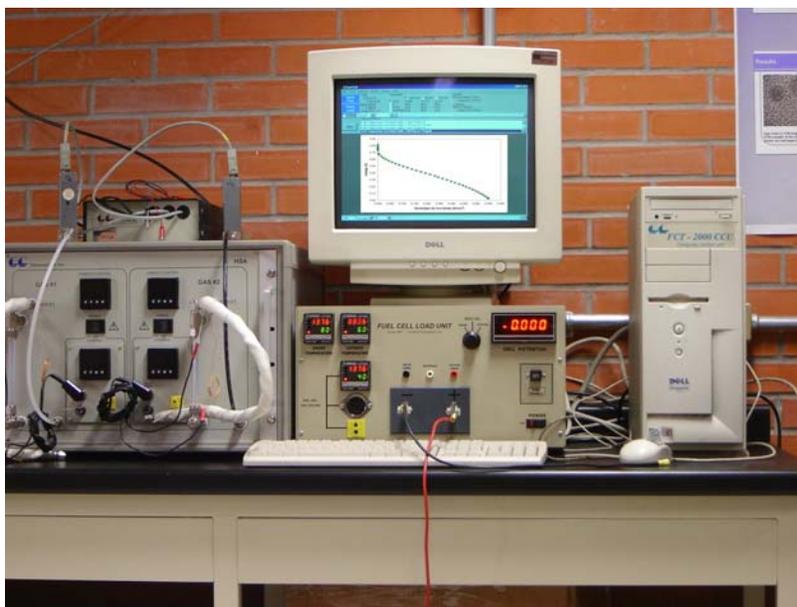


Figura 19, Sistema experimental PEMFC para la evaluación de los ensambles Nafión/Metal

Los ensambles fueron evaluados en un módulo para la evaluación de celda de combustible tipo PEM Serie 890 Scribner Associates (fig 19). Las pruebas se realizaron a  $25^\circ \text{ C}$  y se utilizó un flujo de  $80 \text{ cc/min}$  de  $\text{H}_2$  y  $100 \text{ cc/min}$  de  $\text{O}_2$  a 1 Atm de presión.

Con la información que se obtuvo de la Curva de Polarización de las membranas modificadas; se evaluó la eficiencia de conversión de energía y se graficó la densidad de corriente contra la potencia de la celda para determinar la corriente de trabajo óptima.

## Capítulo 4

### Resultados

Las nanopartículas fueron caracterizadas en términos de distribución de tamaño y propiedades catalíticas mediante Microscopía de Transmisión y la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio, posteriormente estas nanopartículas se depositaron en las membranas de Nafión 115, se realizó un Mapeo Elemental para observar la homogeneidad del depósito y la dispersión de las partículas, posteriormente se obtuvieron micrografías de la superficie del Nafión y el Nafión modificado con nanopartículas y se realizó un estudio de Composición Porcentual.

Una vez que se verificó el depósito de material catalítico en la superficie del Nafión, se midió la conductividad protónica de las membranas y se construyeron los ensambles Membrana/Electrodo para evaluarse en una Celda de Combustible tipo PEM.

#### 4.1 Tamaño de partícula en las soluciones coloidales

Las nanopartículas basadas en Pt y sintetizadas usando la técnica de reducción química de sales fueron caracterizadas estructuralmente usando un Microscopio de Transmisión Electrónico (TEM) Philips Tecnai 200. Se tomó una gota de la superficie de las soluciones coloidales que contenían las nanopartículas y se depositó sobre la rejilla de cobre para TEM. Una vez que la muestra se secó se procedió a la caracterización. Se calculó la distribución promedio de las partículas, con lo cual se pudo determinar la característica nanométrica de los productos de la síntesis.

Las nanopartículas analizadas fueron las de Au, Pt, AuPt. En la figura 17 Se muestran los resultados del análisis para las nanopartículas de Au.

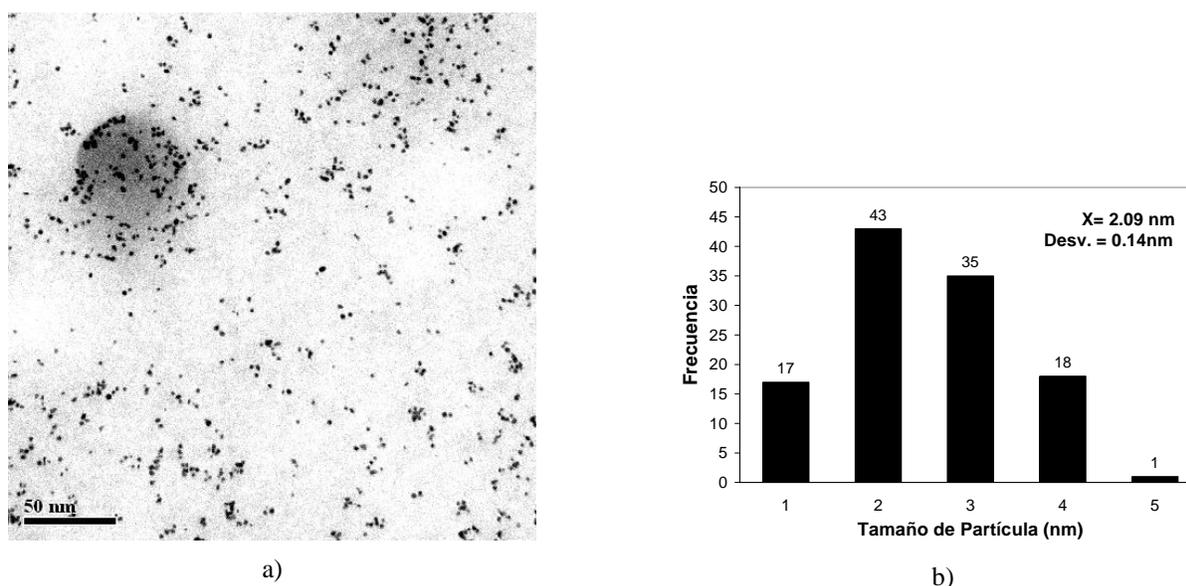


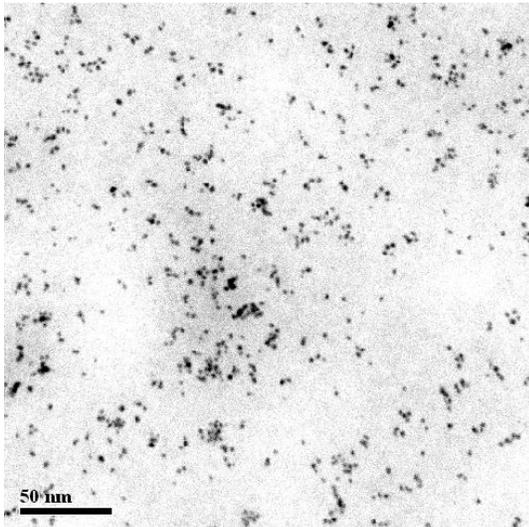
Figura 20, Nanopartículas de Au y distribución de tamaños

En la figura 20.a se muestra la micrografía mediante TEM de las nanopartículas de Au. Se muestra una buena dispersión de partículas ya que no se aprecia la formación de una capa continua, no se aprecia la formación de estructuras alargadas como nanoalambres, esto se debe principalmente a las condiciones de preparación y al uso del reductor químico.

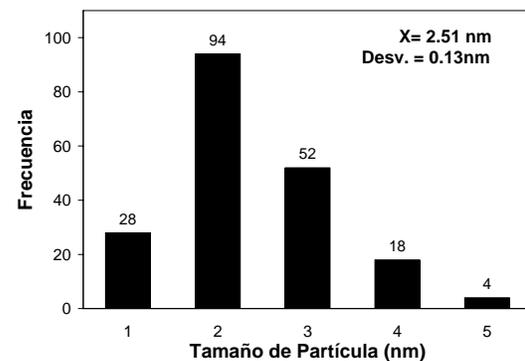
Para determinar el tamaño medio de las nanopartículas se llevó a cabo un análisis de distribución con 114 partículas (fig. 20.b). El tamaño medio calculado fue de 2.09 nm. Este tamaño se encuentra dentro de los valores reportados para la preparación de Au nanoestructurado utilizando reducción química y de acuerdo a estudios teóricos se encuentra dentro del rango de tamaño óptimo para su posible aplicación

en Celdas de Combustible tipo PEM. Este resultado inicial de estudio estructural permitió considerar estas nanopartículas como catalizador autoensamblado en una celda de combustible tipo PEM.

Las nanopartículas de Pt sintetizadas usando reducción química fueron caracterizadas mediante TEM. En la figura 21 se muestra la micrografía y su distribución de tamaño de partículas.



a)



b)

Figura 21, Las nanopartículas de Pt mostraron un tamaño medio muy cercano a los 2 nm

En la figura 21.a se observa una buena dispersión de las nanopartículas de Pt con algunas zonas que presentan una acumulación de varias partículas. El tamaño medio fue de 2.51 nm y se calculó a partir de la distribución de tamaño de un total de 198 partículas. Las partículas fueron consideradas para usarse como catalizador autoensamblado para PEMFC.

El sistema bimetalico nanoestructurado basado en AuPt fue sintetizado mediante reduccion simultanea, en la figura 22 Se muestran la micrografia y distribucion de tamanos de partucula.

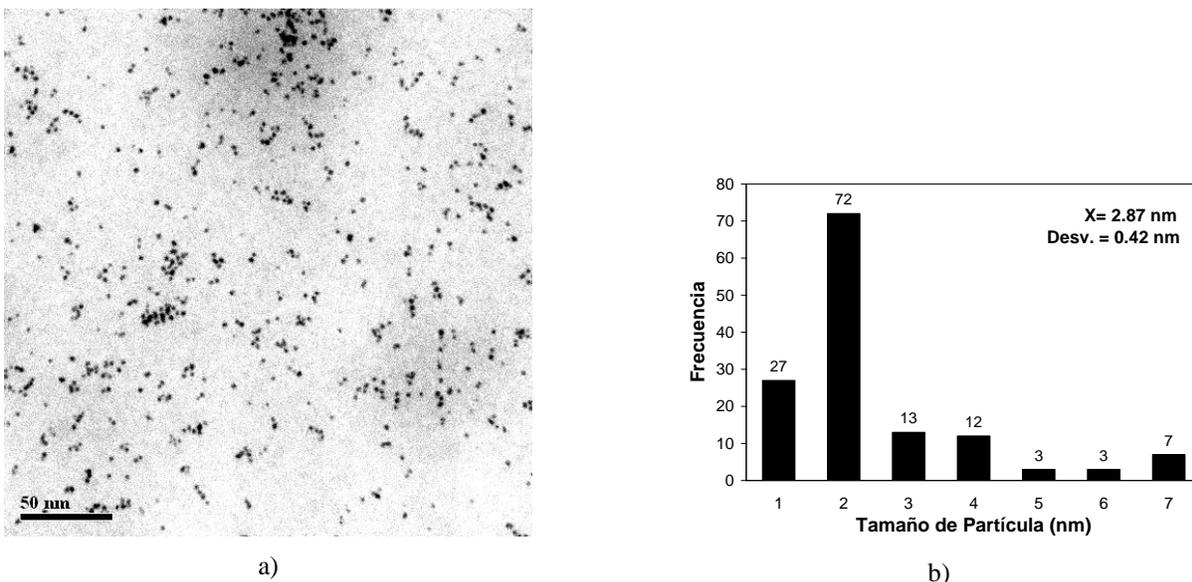


Figura 22, El mayor tamaño se observó en las partículas de AuPt

En la dispersión de partículas para el sistema bimetalico AuPt (figura 22.a) se observa la formación de partículas bien definidas sin elongación, lo que sugiere un adecuado proceso de síntesis. Se calculó un tamaño medio de partículas de 2.87 nm. El tamaño de las partículas bimetalicas AuPt es mayor al tamaño observado en muestras separadas de partículas de Au y Pt. De acuerdo con los análisis de EXAFS realizados por Chen et. al, en nanopartículas de AuPt, en este tipo de sistemas se espera una formación de AuPt bimetalico con un arreglo característico core-shell, donde los átomos de Pt ocupan principalmente el núcleo de la partucula y se encuentran cubiertos por los átomos de Au [55].

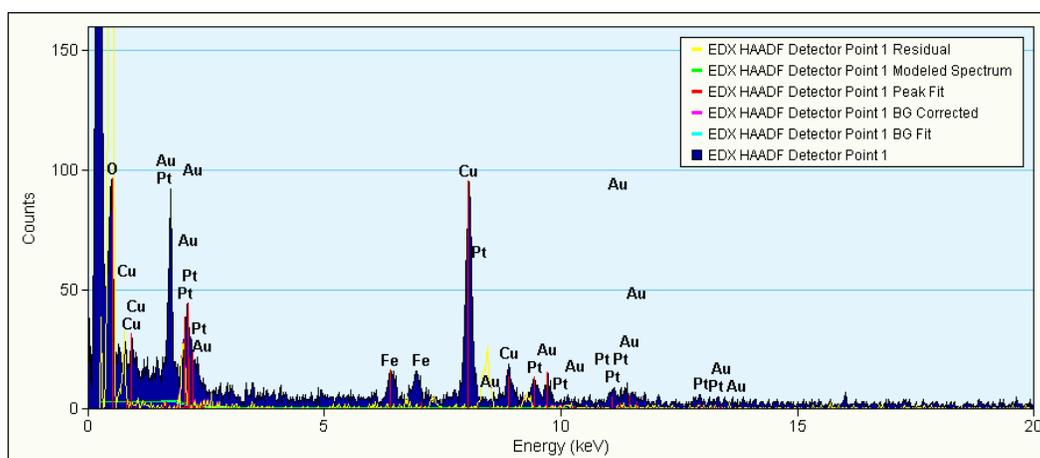


Figura 23, El análisis de EDX de las nanopartículas de AuPt muestra la presencia de ambos elementos más impurezas como el Fe y el Cu.

En la figura 23 se observa el análisis de EDX sobre la muestra de AuPt. Además de la presencia de Au, Pt y de impurezas como el Cu y el Fe, el análisis no reveló la presencia de sales o subproductos del proceso de síntesis, probablemente debido a que estos residuos se sedimentan y al tomar las muestras de la superficie de las soluciones coloidales se evitó la contaminación de estas muestras.

Se determinó el tamaño de partícula de los tres sistemas Au-Pt y se verificó que el tamaño medio se encuentra dentro del rango óptimo para su aplicación como catalizador para PEMFC. Una vez que se estudió la estructura de las partículas, se procedió a autoensamblar los catalizadores en las membranas de Nafion 115 utilizando el método de inmersión previamente descrito. El estudio superficial y electroquímico de las membranas impregnadas se muestra a continuación.

#### 4.2 Actividad catalítica de las nanopartículas Au-Pt

La actividad catalítica de las partículas de Au, Pt y bimetálicas AuPt para la reducción de oxígeno fue estudiada mediante la técnica de voltamperometría. Las nanopartículas fueron depositadas sobre carbón activado y posteriormente evaluadas en un Electrodo de Disco Rotatorio a distintas velocidades de rotación mientras se burbujeaba oxígeno en el electrolito. Los potenciales a circuito abierto fueron de 153 mV para el Au, 197 mV para el AuPt y 228 mV para el Pt. Los barridos se realizaron en la dirección catódica.

La figura 24 muestra la curva obtenida para las nanopartículas de Au.

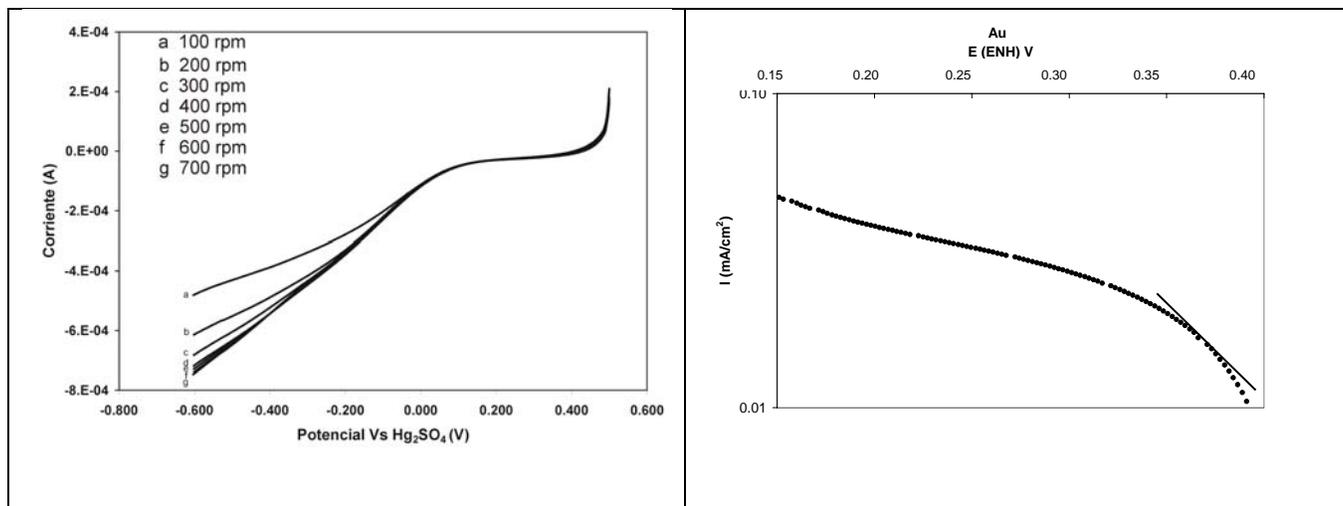


Figura 24, Voltamperogramas a distintas velocidades para el catalizador de Au nanoestructurado y ampliación de la zona donde se calculó la pendiente de Taffel

El catalizador de Au nanoestructurado mostró un desempeño aceptable si lo comparamos con los resultados obtenidos por Mohamed et al, donde se alcanzó una corriente máxima de 0.125 mA a 2800 rpm<sup>[125]</sup> contra 0.78 mA a 900 rpm obtenidos en esta investigación. La diferencia se atribuye principalmente al incremento en el área que se obtuvo al sintetizar partículas de 2 nm, comparado con las partículas de 200 nm obtenidas en el estudio antes mencionado.

En la figura 24 se puede observar que el umbral del proceso cinético aparece a 0.13 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); se aprecia como a velocidades de rotación mayores a 600 rpm la corriente no se modifica, lo que indica que aun cuando exista flujo de nuevas especies a la superficie del electrodo, el catalizador no es capaz de aumentar la velocidad de la reacción.

En el caso del bimetalico nanoestructurado AuPt [1:1] (fig. 25) el umbral del proceso cinético se observa en 0.15 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): se observa un evidente incremento en la actividad catalítica con respecto al Au. El sistema AuPt alcanza la corriente límite en un potencial menor que el sistema Au y permite alcanzar velocidades del electrodo más altas antes de llegar a un estado estacionario.

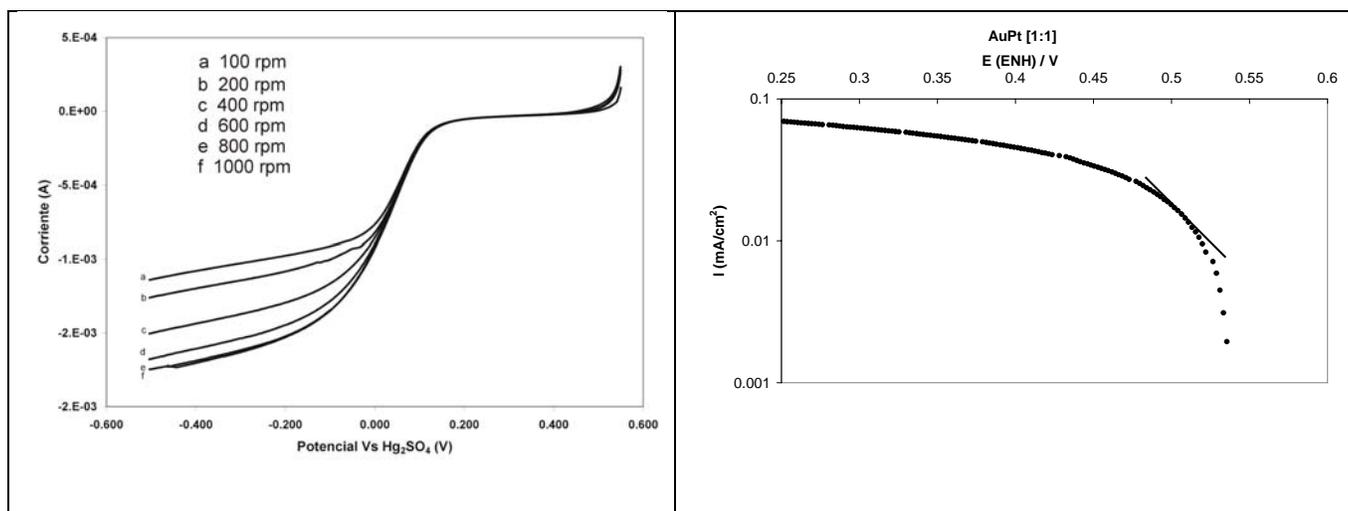


Figura 25, Voltamperograma típico y ampliación de la zona donde se calculó la pendiente de Taffel para el catalizador bimetalúico AuPt [1:1]

La figura 26 muestra los resultados de RDE para el catalizador basado en Pt nanoestructurado.

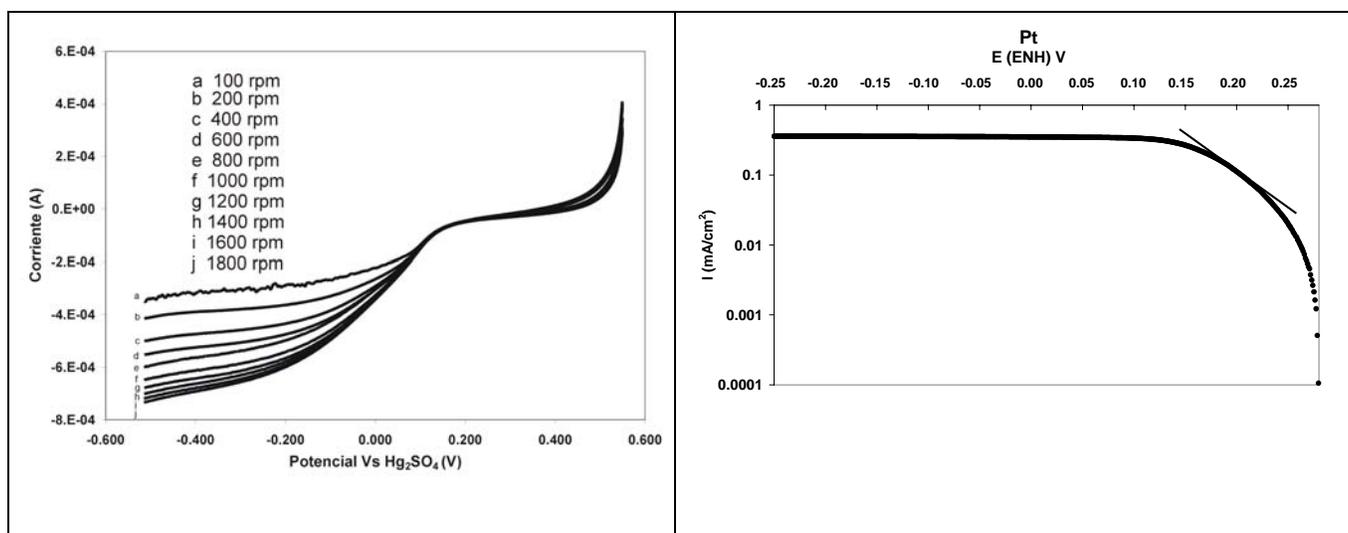


Figura 26, Voltamperogramas a distintas velocidades de rotaci3n y ampliaci3n de la zona donde se calcul3 la pendiente de Taffel para el Pt nanoestructurado

Para el sistema basado en Pt nanoestructurado; el umbral cin3tico se obtuvo a 0.16 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En la figura 26 se puede ver como en la mayoría de los casos la corriente alcanza un estado estacionario alrededor de los 500 mV y es posible alcanzar velocidades de rotaci3n de hasta 1800 rpm, lo que sugiere una velocidad de reacci3n mayor que los sistemas Au y AuPt.

En la tabla 2 se muestran los datos obtenidos de las pruebas de RDE para el Au, AuPt y Pt.

Tabla 2, Datos cinéticos obtenidos en las pruebas de RDE

Material	Pendiente de Taffel	b	$n\alpha$
Au	6.78	0.3396	0.1750
AuPt	10.21	0.2255	0.2636
Pt	13.89	0.1658	0.3585

En el cátodo de la PEMFC los iones  $H^+$  se adsorben en la interfase Catalizador/Nafión y son reducidos a átomos  $Had^-$ . Debido a la estructura porosa del electrodo se considera que sólo una parte del material catalítico del electrodo se encuentra en sitios activos. Los resultados de la tabla 2 muestran un mejor desempeño catalítico para las nanopartículas basadas en Pt. Los valores de las pendientes de Taffel sugieren una reacción de reducción donde ocurre una transferencia de 2 electrones, de tal modo que se espera un producto final exhausto ( $H_2O$ ). Una pendiente menos pronunciada, para el caso de las nanopartículas de Au, indica una menor velocidad de reacción, así mismo se puede ver como el coeficiente  $n\alpha$  resultó más asimétrico para este sistema, lo que sugiere un mayor requerimiento de energía para alcanzar el nivel de reacción.

#### 4.3 Estudio superficial de las membranas modificadas Nafión/Metal

La morfología de las membranas modificadas de Nafión 115 se estudió mediante la técnica óptica de Microscopía de Barrido Electrónico (Jeol JSM 5800), utilizando electrones retrodispersados.

En la figura 26 se muestran la micrografías de la membrana de Nafión 115 a las mismas condiciones de enfoque que para el caso de las membranas modificadas (400X, 800X, 4000X).

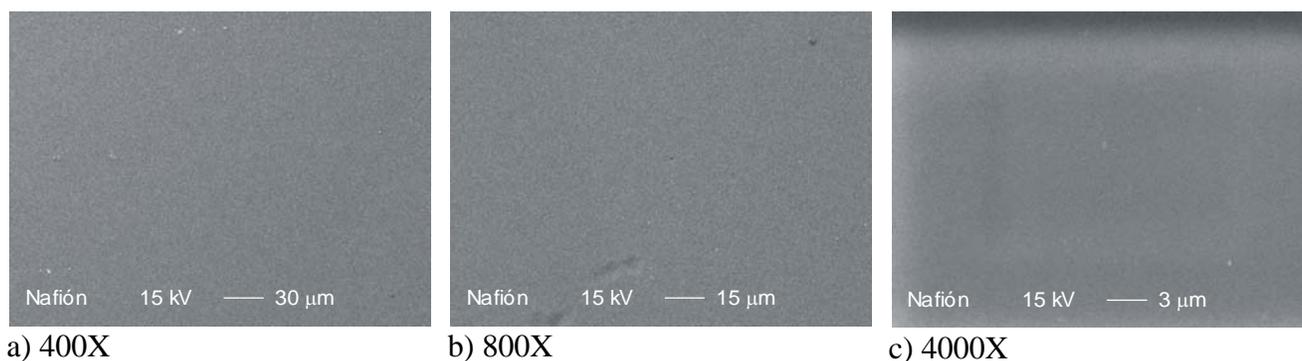


Figura 26, El Nafión 115 muestra una superficie rugosa donde se pueden apreciar las dos fases principales de la membrana.

La secuencia de la figura 26 muestra las micrografías del Nafión 115 sin impregnación, se observa una superficie limpia con la rugosidad típica del Nafión, se pueden apreciar cambios en la tonalidad en la superficie que corresponden a las fases hidrofílica e hidrofóbica distribuidas aleatoriamente en la membrana.

Las imágenes obtenidas mediante SEM utilizando electrones retrodispersados, permitieron identificar los materiales catalíticos autoensamblados sobre la superficie de la membrana. En la figura 27 se muestra la secuencia de micrografías de las membranas modificadas con nanopartículas de Au.

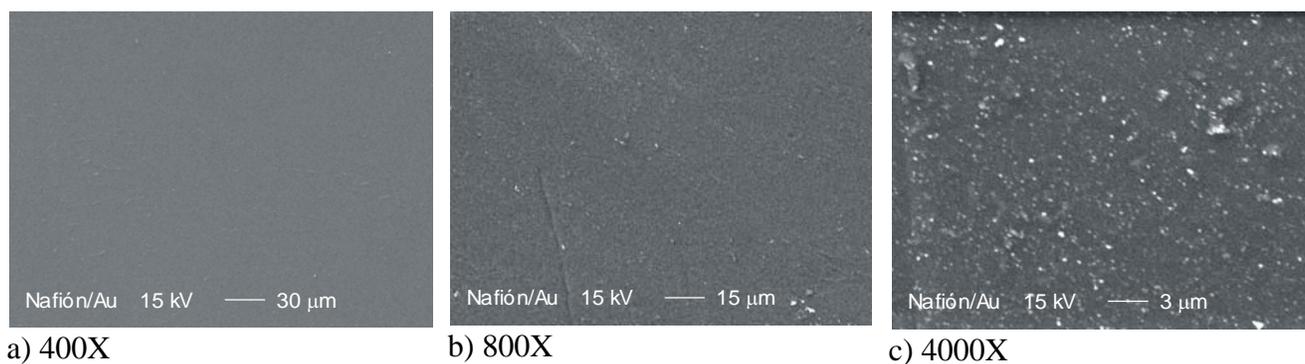


Figura 27. En la membrana impregnada con Au se puede ver un cambio en la rugosidad de la membrana incluso a bajas magnificaciones y la presencia de macropartículas en la imagen (C)

En la imagen de baja amplificación (fig. 27.a), se observa que la superficie de la membrana modificada es muy similar a la del Nafión. En la figura 27.b aún no se identifican las partículas depositadas de Au, sin embargo se aprecia un incremento en la rugosidad de la membrana como resultado del depósito de partículas de catalizador sobre el Nafión. Posteriormente, en la micrografía que corresponde a 4000 aumentos (fig. 27.c), se puede ver claramente la presencia de partículas bien dispersas en toda la superficie de la membrana. En algunos casos se identificaron cúmulos formados por nanopartículas de Au de hasta una micra y en otras zonas la presencia de Au solo fue revelada por medio de un análisis de Energía Dispersiva.

El autoensamble de Nafión y Pt fue analizado mediante SEM usando electrones retrodispersados. La figura 28 muestra las micrografías para las tres magnificaciones consideradas.

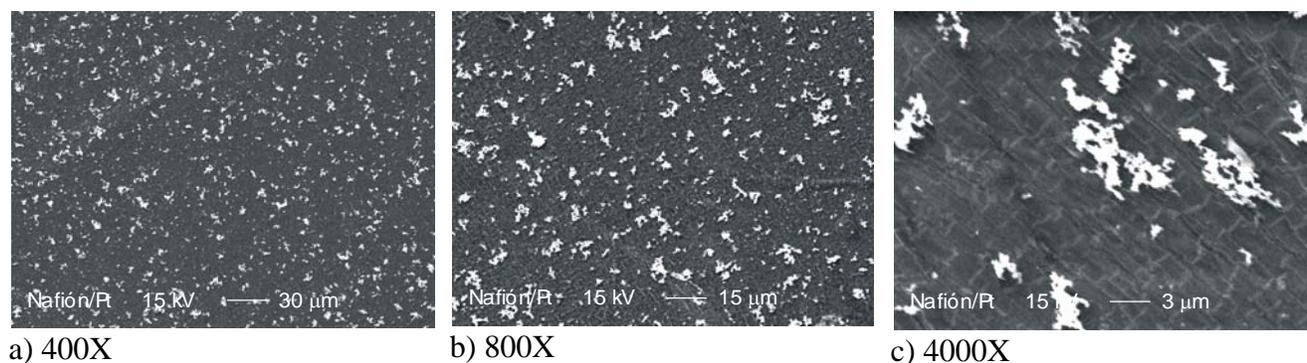


Figura 28, En las membranas Nafion/Pt incluso a 400X se puede observar una alta densidad de partículas

En las micrografías del Nafion impregnado con Pt se observó claramente la presencia del catalizador incluso a bajas magnificaciones (fig. 28.a). En la figura 28.b y 28.c se observan cúmulos de material nanoestructurado de hasta 5  $\mu\text{m}$  causados por la interacción del Nafion con los productos utilizados en el proceso de síntesis de las soluciones coloidales. Un análisis más detallado se muestra más adelante.

Las membranas Nafion/Pt mostraron una mayor cantidad y mejor distribución del material catalítico en la membrana, la forma y el tamaño de las acumulaciones de Pt son variados.

En la figura 29 se muestra la secuencia de micrografías para el Nafion modificado con nanopartículas bimetalicas de AuPt.

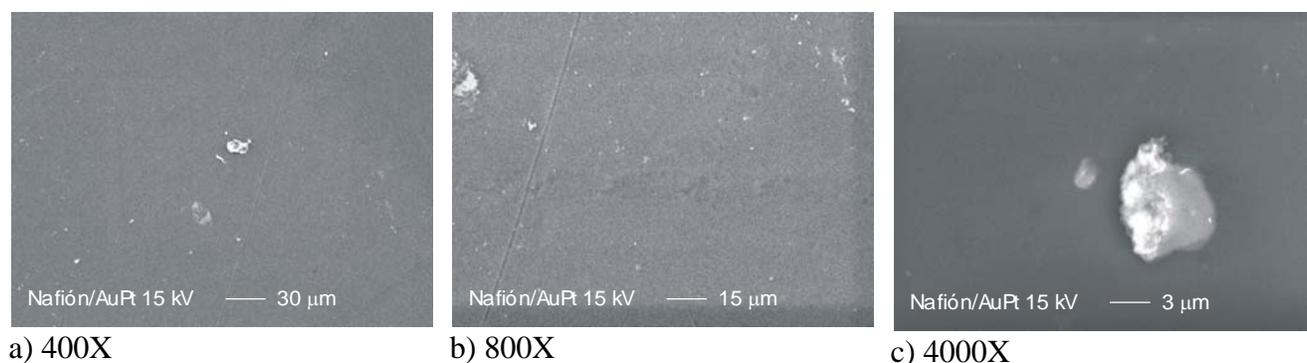


Figura 29, En ocasiones el material catalítico se aglutina formando macropartículas muy dispersas

En las membranas impregnadas con las nanopartículas bimetalicas AuPt se observó el efecto más crítico de formación de cúmulos. En algunas zonas la presencia de material catalítico solo fue verificada mediante un estudio posterior de EDS. Las micrografías del autoensamble de Nafion con el bimetalico AuPt mostraron la formación de cúmulos grandes (10  $\mu\text{m}$ ) muy distantes uno de otro.

#### 4.4 Mapeo Elemental

La técnica de Mapeo Elemental permitió identificar la existencia y posición de los elementos depositados, Au y Pt, presentes en la superficie de cada una de las membranas. Se configuró el estudio para que se analizara 30 veces un área de  $32\ \mu\text{m} \times 32\ \mu\text{m}$  de membrana modificada, al área se dividió en 128 pasos de 250 nm cada uno para identificar la presencia de Au y Pt. Adicionalmente se analizó la presencia de los elementos químicos F y C como una evidencia del sustrato.

Las características estructurales del Nafión determinan la distribución y el tamaño de las partículas depositadas en la membrana. De acuerdo con los estudios morfológicos realizados en Nafión la membrana está compuesta por una fase hidrofílica en forma de micelas interconectadas entre sí y distribuidas aleatoriamente sobre una matriz hidrofóbica <sup>[126,127]</sup>. Numerosas investigaciones han probado que el tamaño de las micelas del Nafión está directamente relacionado con el tamaño que alcanzan las nanopartículas que se depositan mediante reducción química en la membrana <sup>[128,131]</sup>. Se han realizado síntesis de nanopartículas de Au y Pt directamente en el Nafión y se ha podido verificar que el tamaño de la fase hidrofílica restringe el tamaño máximo de las partículas que se depositan <sup>[132,133]</sup>.

Sin embargo existe evidencia de la formación de partículas con un tamaño mayor al de las micelas del Nafión. Este fenómeno se presenta cuando se utiliza metanol u otro tipo de alcohol durante la reducción química (la función del alcohol es la de disolver el PVP que sirve como agente protector de las nanopartículas). En presencia del metanol el PTFE disminuye su hidrofobicidad y favorece la unión de micelas vecinas lo que ocasiona un aumento de tamaño de las zonas de crecimiento y como consecuencia se presenta la formación de partículas más grandes <sup>[134]</sup>.

La figura 30 muestra la distribución puntual de las nanopartículas de Au sobre la membrana modificada.

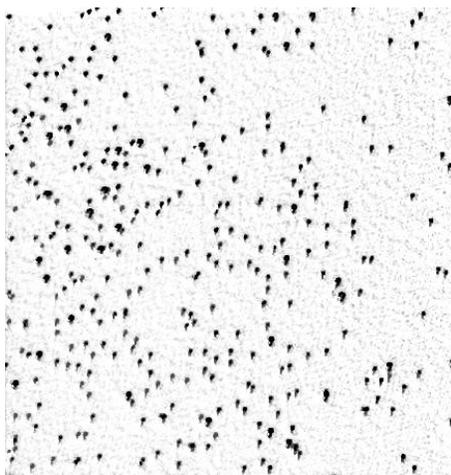


Figura 30, Distribución de las partículas de Au en la muestra Nafión/Au

En la figura 30 se observa como el material catalítico se deposita en forma de partículas aisladas dispersas en toda la superficie de la membrana. Las zonas en blanco corresponden a la superficie del Nafión donde no se encontraron partículas de Au. Este tipo de distribución de partículas sobre el Nafión ha sido reportado anteriormente <sup>[128-131]</sup>; donde se ha observado que la posición de las partículas sobre el Nafión esta directamente relacionada a la posición de la fase hidrofílica en la membrana.

La figura 31 muestra el resultado del Mapeo Elemental para la membrana modificada con nanopartículas de Pt.

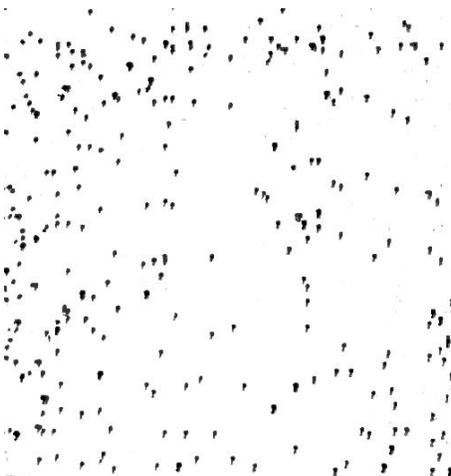


Figura 31, En la muestra de Nafión/Pt se observa una menor densidad de partículas

Se observa una dispersión muy similar a la obtenida en el autoensamble Nafión/Au que esta determinado por las características de la membrana. Otra característica importante es que no existe la formación de capas de catalizador sobre el Nafión; como se puede observar en los mapeos elementales el depósito se encuentra en puntos aislados y nunca formando un continuo. Esta característica es adecuada para la utilización de estos autoensambles en PEMFC, ya que para efectos de catálisis se prefieren partículas separadas entre sí.

El Mapeo Elemental del autoensamble de Nafión con nanopartículas bimetálicas de AuPt se muestra en la figura 32.

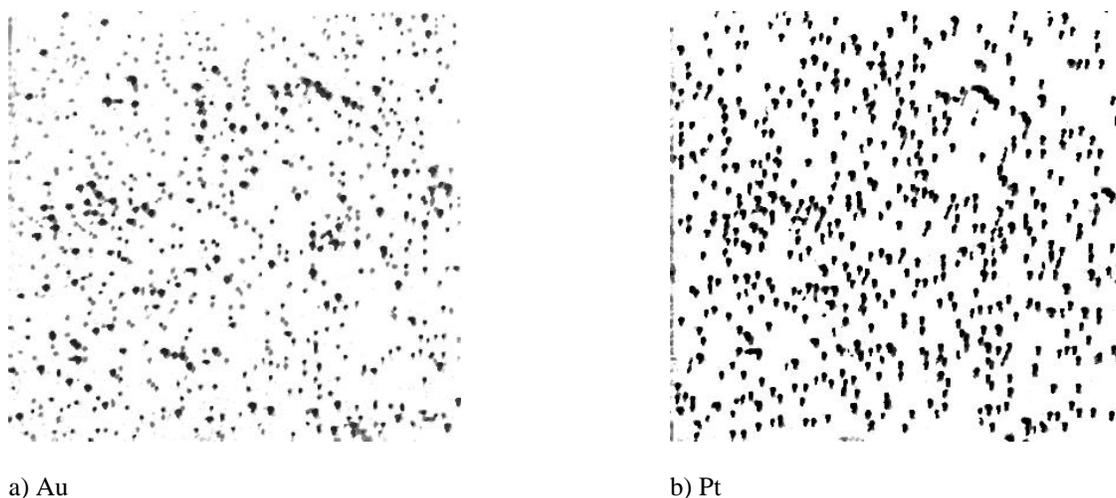
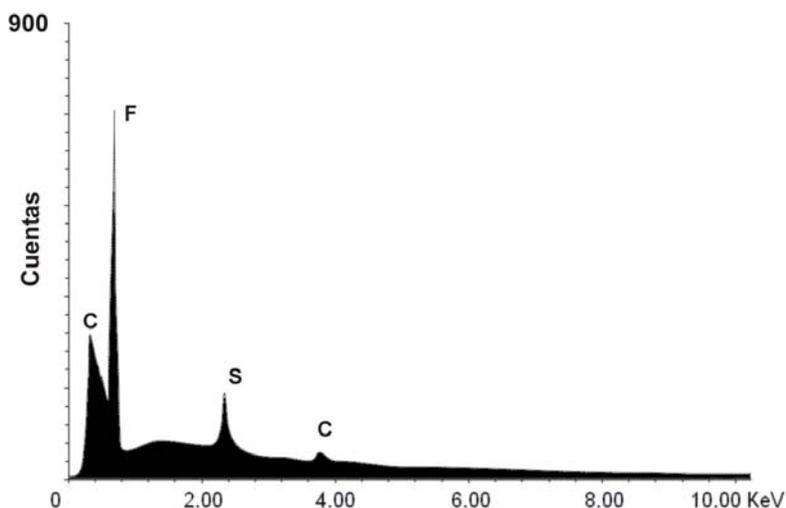


Figura 32, En la membrana Nafión/AuPt [1:1] se obtuvo una distribución homogénea tanto del a) Au como del b) Pt, con puntos aislados donde se aprecia una mayor concentración de ambos materiales.

Se realizó un estudio de Mapeo Elemental a 4000 aumentos. El análisis muestra que es posible depositar nanopartículas de Au-Pt en el Nafión. Para los tres casos (Au, Pt y AuPt) la distribución de las partículas es muy similar, pues está determinada por la interacción entre las fases hidrofílica e hidrofóbica del Nafión, con los elementos que se encuentran en las soluciones coloidales, principalmente el metanol.

## 4.5 EDS

Después que se determinó el depósito de las partículas nano y micrométricas en las membranas modificadas, se realizaron estudios de Espectrometría de Energía Dispersiva para tener una evidencia cuantitativa de la presencia de Au y Pt en las membranas modificadas



<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>S</i>
<b>(%At)</b>	19.83	9.47	65.64	5.24

Figura 33 y Tabla 3, Se muestra un análisis típico de EDS del Nafión 115 y su composición en peso atómico

Los análisis de EDS para el Nafión 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 del Nafión.

La figura 34 muestra el análisis de EDS del Nafión/Au, los resultados del estudio de composición se presentan en la tabla 4.

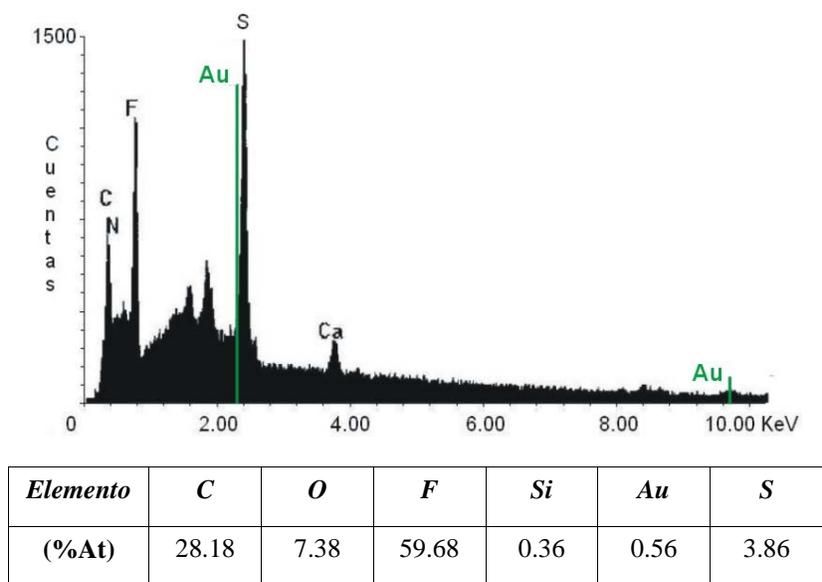
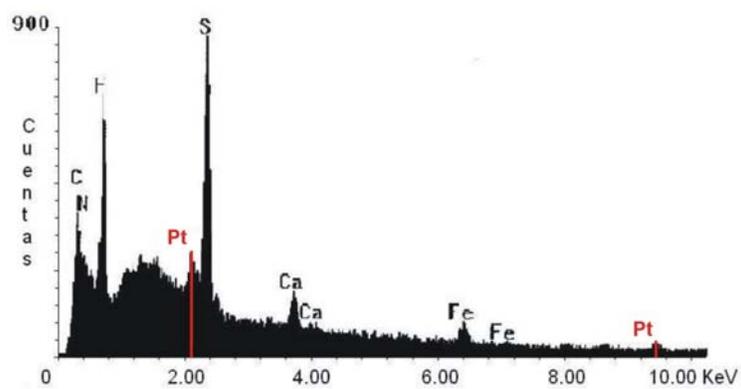


Figura 34 y tabla 4, EDS y composición porcentual del Nafión/Au

Como se observó en las micrografías y en el Mapeo Elemental, las partículas depositadas en la muestra Nafión/Au se encuentran dispersas uniformemente sin formar cúmulos, por esta razón fue difícil detectar la presencia del catalizador en estas muestras. En la figura 34 se puede ver que el pico que corresponde al Au apenas sobrepasa el umbral considerado como ruido, lo que indica que los autoensambles están formados con una carga mínima de catalizador.

Los resultados de EDS y de composición para el autoensamble Nafión/Pt se muestran en la figura 35 y en la tabla 5.

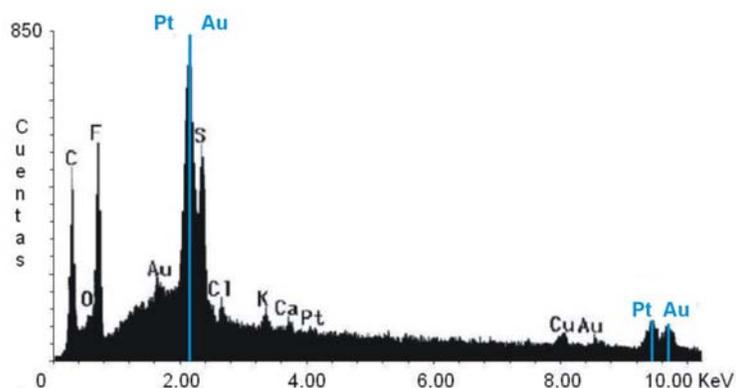


<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Pt</i>	<i>S</i>
<b>(%At)</b>	25.66	6.44	61.48	3.45	2.98

Figura 35 y tabla 5, Análisis de EDS y porcentaje atómico de cada elemento en la muestra Nafión/Pt

Se identificó la presencia de Pt en el autoensamble, adicionalmente se observaron algunas impurezas como el Ca y el Fe posiblemente provenientes de la cámara del SEM ya que ninguno de estos compuestos estaba relacionado con el proceso de síntesis.

Los análisis de la figura 36 para el autoensamble Nafión/AuPt muestran dos picos bien definidos que corresponden al bimetálico AuPt.



<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>	<i>S</i>
<b>(%At)</b>	24.43	7.13	49.83	1.61	11.69	1.13	0.77	0.94	2.47

Figura 36 y tabla 6, EDS y composición porcentual del autoensamble Nafión/AuPt

El contenido de Au y Pt es muy similar como puede verse en el estudio de composición de la tabla 6, lo que indica que la cantidad de Au y Pt que se utilizó durante la síntesis de las nanopartículas es proporcional a la que se encuentra en las partículas bimetálicas. Este resultado demuestra que el método de síntesis y de depósito de las nanopartículas AuPt, es un procedimiento mediante el cual es posible controlar fácilmente las proporciones finales de material depositado.

Los estudios de composición porcentual muestran una tendencia similar para todas las membranas impregnadas, aún en las zonas donde no existe acumulación del depósito se detectó la presencia de catalizador, lo que sugiere una buena dispersión del catalizador en toda la membrana.

## 4.6 EIS

Se evaluaron los autoensambles Nafión/Metal mediante la técnica de impedancia en una celda electroquímica de 4 electrodos. Los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 37.

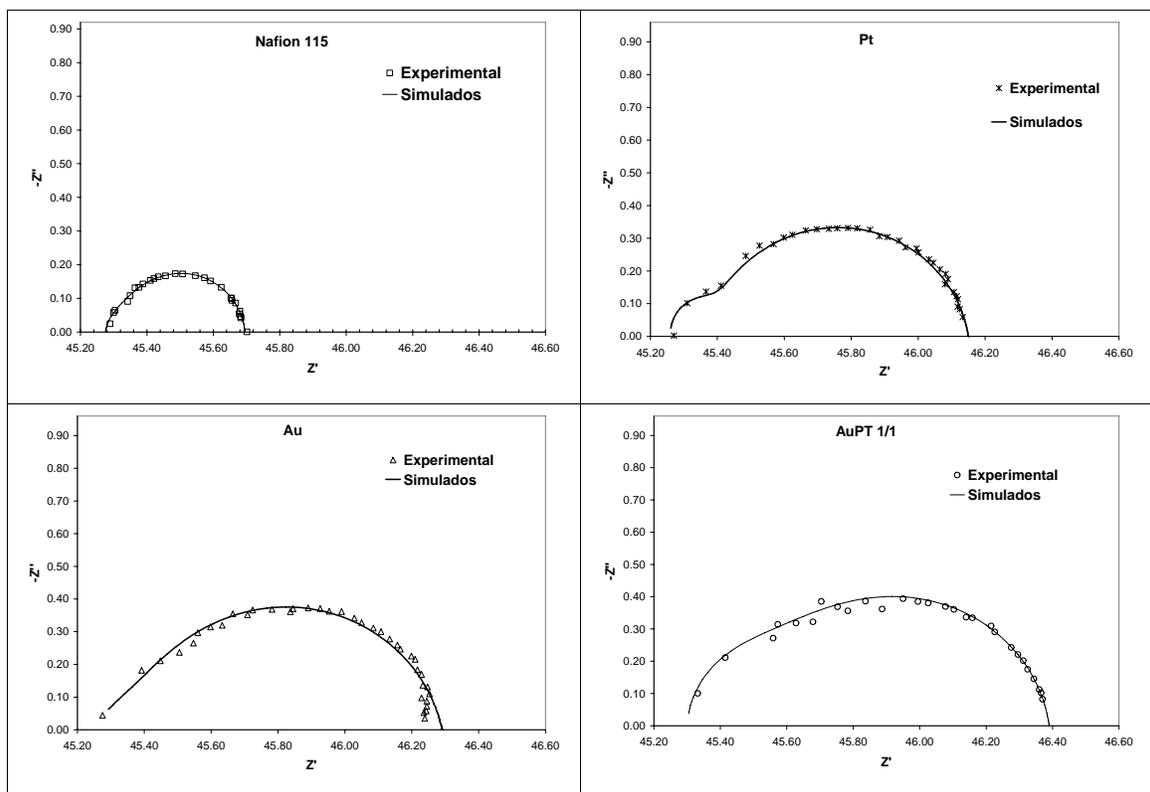


Figura 37, Diagramas de Nyquist del Nafión 115 y de los sistemas Nafión/Metal, se observan dos semicírculos traslapados en la zona de frecuencias medias que corresponde a la respuesta típica de una membrana conductora.

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 <sup>[135]</sup>. Otra característica importante de estos sistemas es la depresión que presentan los semicírculos en los diagramas de Nyquist, debido al comportamiento no ideal de los fenómenos capacitivos. De acuerdo con los resultados obtenidos por Jorcin et al, este comportamiento es típico de superficies rugosas con flujo de corriente heterogéneo tal como la membrana Nafión, y que en este caso se deben simular con un Elemento de Fase Constante <sup>[136,141]</sup>.

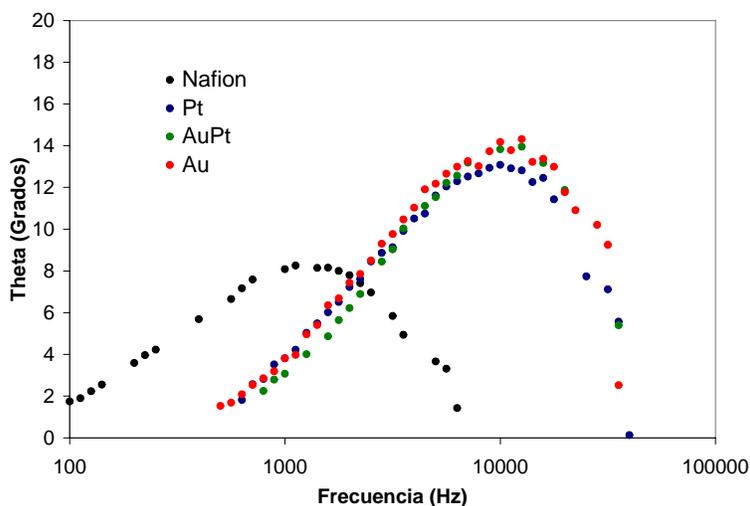


Figura 38, En los diagramas de Bode para todos los sistemas se aprecia un solo pico que se alarga hacia la zona de frecuencias más bajas por efecto de un segundo proceso.

En la figura 38 se muestra el diagrama de Bode del ángulo de defasamiento entre la corriente y el voltaje ( $\theta$ ) vs el logaritmo de la frecuencia. La respuesta de las 4 membranas fue similar, un pico bien definido a altas frecuencias que se traslapa con otro proceso a frecuencias más bajas, en el caso de las membranas modificadas el pico alcanza un máximo alrededor de los 10 kHz y en el Nafion, el valor máximo de  $\theta$  se observa aproximadamente en 1 kHz. El corrimiento de la constante de tiempo hacia frecuencias más altas en los sistemas de membranas impregnadas, se atribuye a la disminución del valor de la capacitancia de la DBL <sup>[137]</sup>, como se puede comprobar en los valores de los Elementos de Fase Constante que se muestran en la tabla 7.

En los diagramas de Nyquist para el Nafion y Nafion impregnado (fig 37), se puede ver que todas las curvas corresponden a un sistema típico membrana/electrolito. Se observan dos semicírculos bien definidos traslapados en la zona de frecuencias medias (1 kHz). Los diagramas fueron bien ajustados con el programa Zview 2.8, utilizando el circuito eléctrico equivalente para un sistema membrana/electrolito (figura 4.19) <sup>[138-140]</sup>. En la tabla 7 se muestran los valores de los elementos del circuito para cada caso, en todos los sistemas (incluso para el Nafion sin modificar) la magnitud de la resistencia a altas frecuencias es mayor que la resistencia a bajas frecuencias, lo que indica que la transferencia protónica en el seno de la membrana es más lenta que la transferencia de carga en la interfase membrana/electrolito.

Cuando el valor del Factor de Potencia es muy cercano a uno ( $\eta \sim 1$ ), El valor de  $Q_0$  del CPE es directamente proporcional al valor de la capacitancia en la interfase, por lo tanto en función a los valores obtenidos para los CPEs es claro que los sistemas de Nafión/Metal mostraron una disminución en el valor de la  $C_{DBL}$ . Esta disminución en la  $C_{DBL}$  está directamente relacionada con el aumento en la Resistencia de Transferencia Iónica Heterogénea ( $R_{HT}$ ) de los sistemas Nafión/Metal. Resulta evidente que el valor de la  $C_{DBL}$  depende de la acumulación de carga protónica en la superficie del Nafión, un valor de  $C_{DBL}$  bajo indica una menor acumulación de carga en los canales de la membrana que se encuentran cerca de la superficie. De acuerdo con la teoría más reciente sobre el proceso de conducción protónica en Nafión, la carga protónica se transfiere a través de la ruptura y formación de enlaces de hidrógeno y oxígeno en cadenas de agua confinadas en los nanocanales del Nafión, por lo tanto una disminución en la cantidad de portadores de carga protónica en la superficie de las membranas Nafión/Metal tiene como consecuencia un incremento en la resistencia a la conducción protónica, tal y como se puede ver en los valores de la  $R_{HT}$  de la tabla 7.

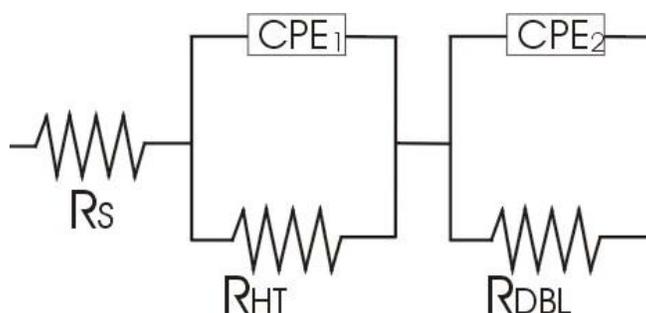


Figura 39, Circuito eléctrico equivalente para los sistemas de membrana conductora, la sustitución de los capacitores por Elementos de Fase Constante indica una distribución de corriente heterogénea en la superficie de la membrana.

Tabla 7, Valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente

	$R_S$ ( $\Omega$ )	$R_{HT}$ ( $\Omega$ )	$R_{DBL}$ ( $\Omega$ )	$Q_1$ ( $10^{-5}$ )	$\eta_1$	$Q_2$ ( $10^{-5}$ )	$\eta_2$
Nafión	50.21	0.0600	0.3600	100.0	0.90	66.03	0.94
Pt	50.04	0.1200	0.7700	20.00	1.10	8.49	0.90
Au	45.25	0.1611	0.8800	26.00	0.70	4.90	0.90
AuPt 1/1	69.25	0.2500	0.8400	70.00	1.00	4.16	0.93

Como se puede observar en tabla 7, en los 4 sistemas existe variación en el valor de la resistencia de la solución ( $R_S$ ); sin embargo para facilitar la comparación, los diagramas de Nyquist de la figura 37 fueron graficados con una  $R_S$  de 45.25  $\Omega$ .

El proceso de conducción en el Nafión ocurre en las zonas hidrofílicas que están dispuestas aleatoriamente en la membrana, esta distribución ocasiona una distribución irregular de la corriente protónica que se manifiesta como una depresión en los semicírculos de los diagramas de impedancia. Estas observaciones coinciden con los resultados obtenidos por Jorcin<sup>[141]</sup> donde relaciona la depresión de los semicírculos de los diagramas de Nyquist con la rugosidad y las variaciones en la densidad de la corriente en la superficie de sistemas heterogéneos como el Nafión.

Después de analizar las características electroquímicas de la membrana modificada, se procedió a evaluar funcionalmente las propiedades catalíticas del catalizador autoensamblado, realizando un ensamble membrana/electrodos con las membranas Nafión/Metal utilizando una celda de combustible experimental.

#### 4.7 Curva de polarización, potencia y eficiencia de la celda de combustible

Se fabricaron 5 ensambles membrana/electrodo y se evaluaron en una celda de combustible tipo PEM, se construyeron 3 ensambles con las membranas impregnadas Nafión/Au, Nafión/Pt y Nafión/AuPt, como referencia se usaron dos ensambles con Nafión sin modificar activada durante 24 y 48 h respectivamente.

Los ensambles fueron fabricados mediante la técnica de hotpressing (descrita en el Capítulo 3) y evaluados a condiciones estándar con un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min en el cátodo y 80 cm<sup>3</sup>/min en el ánodo.

##### 4.7.1 Sistema Nafión/Metal

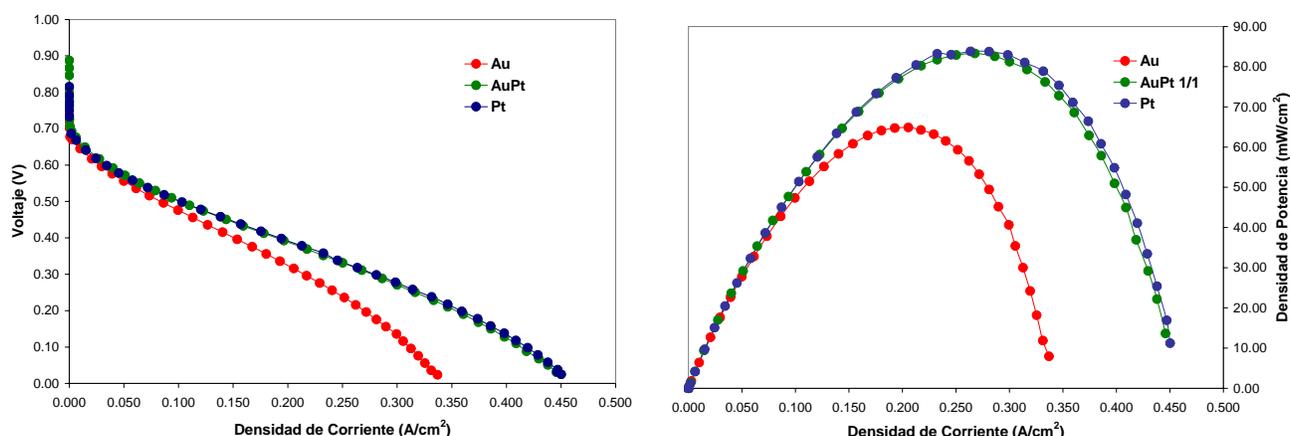


Figura 40, Curva de polarización y de potencia para los ensambles construidos con Nafión/Metal

Tabla 8, Parámetros eléctricos de los ensambles fabricados con membranas modificadas

	Potencial a circuito abierto (mV)	Densidad de Corriente de Corto Circuito (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidad de Potencia Máxima (mW/cm <sup>2</sup> )	Eficiencia (%) operando a 200 mA/cm <sup>2</sup>
Au	735	337	68.87	22%
AuPt	887	446	83.3	26%
Pt	815	446	83.81	26%

Los ensambles fabricados con membranas impregnadas tuvieron un desempeño aceptable comparado con pruebas realizadas en PEMFC a 80°C <sup>[142]</sup>, en las curvas de polarización (fig. 40) se observa como

los tres ensambles se activan aproximadamente al mismo potencial, 0.7 V (potencial al cual el ensamble comienza a producir una corriente eléctrica). Sin embargo cuando aumenta la densidad de corriente se observa como el potencial del ensamble Nafión/Au disminuye más rápido debido a que tiene una mayor resistencia protónica que los autoensambles Nafión/Pt y Nafión/AuPt. Los resultados obtenidos en las curvas de polarización concuerdan con las mediciones de resistencia protónica de los autoensambles Nafión/Electrodo. En la tabla 7 se observa como la membrana impregnada con partículas de Au tiene la resistencia protónica más alta, esta característica se ve reflejada en el comportamiento de la curva de polarización (figura 40), donde se puede ver como en el autoensamble Nafión/Au el voltaje disminuye en una razón mayor que en los sistemas Pt y AuPt, a causa de una mayor resistencia protónica. Este resultado muestra que es posible predecir el comportamiento de una celda de combustible a partir del estudio de resistividad protónica de los autoensambles Membrana/Electrodo.

El potencial a circuito abierto más alto fue el del ensamble fabricado con Nafión/AuPt (887 mV), mientras que los ensambles AuPt y Pt mostraron un desempeño similar en cuanto a potencia máxima generada y corriente máxima, en el ensamble Nafión/Au a medida que la densidad de corriente se incrementa el voltaje disminuye rápidamente a causa de las pérdidas óhmicas en la membrana y en la interfase electrodo/difusor, en los tres ensambles la generación de potencia máxima se obtuvo operando la celda a 0.35 V, a partir de este valor las pérdidas por transporte de masa se incrementan considerablemente disminuyendo la eficiencia de la celda.

La caída de potencial que se observa en la zona de pérdidas óhmicas depende prácticamente en su totalidad a la resistencia de la membrana electrolítica. El comportamiento observado en esta parte de la curva coincide con los resultados de medición de conductancia protónica mediante EIS. Lo que indica que la técnica de medición de la resistencia protónica en membranas permite obtener un estimado de la respuesta de las membranas en una celda de combustible, antes de realizar las pruebas en una PEMFC.

La eficiencia de la celda de combustible fue determinada mientras suministraba una corriente de 200 mA/cm<sup>2</sup>. La aparente baja eficiencia obtenida en estos experimentos se debe a que la celda se operó a 25 °C y la temperatura de operación óptima de estos sistemas está entre 80 y 120 °C.

Es posible hacer un resumen general de los resultados presentados en este capítulo mencionando que; se observó una buena distribución de las nanopartículas en los autoensambles Nafión/Metal. Esta

distribución está determinada por la relación que existe entre las fases de la membrana y las soluciones coloidales. Los estudios de impedancia indican un aumento en la resistencia protónica de las membranas modificadas con relación al Nafion sin modificar, y la actividad catalítica de las nanopartículas y la conductancia de las membranas, determinan la respuesta obtenida en la evaluación de los autoensambles en una PEMFC.

## Conclusiones

El uso de catalizadores nanoestructurados en sistemas de Celdas de Combustible ha logrado reducir la cantidad de material utilizado y también incrementar la eficiencia de operación de estos dispositivos. La sustitución al menos parcial del Pt en los electrodos de PEMFC trae como consecuencia inmediata una reducción en el costo total de la celda, lo que favorecería su comercialización a mayor escala.

En este trabajo de investigación se obtuvieron nanopartículas de Au, Pt y AuPt mediante reducción química. Las nanopartículas fueron caracterizadas en función a su tamaño y actividad catalítica. El tamaño medio de las nanopartículas fue de 2 nm para el Au y el Pt, y de 3 nm para las partículas AuPt.. La desviación estándar es relativamente pequeña, lo que indica que la mayor parte de las partículas tienen un tamaño muy aproximado a la media. En cuanto a los parámetros cinéticos, las nanopartículas de Pt mostraron el mejor desempeño en cuanto a velocidad de reacción con respecto a las nanopartículas de AuPt y Au. El catalizador basado en nanopartículas de Au mostró una baja actividad con relación al Pt y al AuPt.

Se logró depositar nanopartículas monometálicas de Au, Pt y bimetálicas AuPt sobre Nafión 115 como un método alternativo para la fabricación de electrodos para PEMFC. La superficie de los autoensambles Nafión/Metal fue estudiada mediante Microscopía de Barrido Electrónico. Los análisis de Mapeo Elemental mostraron una buena distribución de las partículas sobre la membrana, la dispersión y el tamaño de las partículas depositadas dependen directamente de la estructura del Nafión y de la interacción de la membrana con los compuestos de la síntesis de las nanopartículas.

Los estudios de composición atómica revelaron que la proporción de Au y de Pt en las soluciones coloidales, es similar a la que se encuentra depositada sobre el Nafión, por lo tanto se considera que existe una relación lineal entre la cantidad de material en los coloides y la cantidad de material depositado en la membrana, esta propiedad es muy importante pues indica que la técnica de inmersión permite fácilmente controlar la cantidad y las proporciones de los materiales depositados.

El diseño experimental propuesto para las pruebas de EIS permitió separar el proceso de conducción protónica en sus dos etapas, se observó como las nanopartículas depositadas en la superficie de la membrana incrementan su resistencia protónica. Los diagramas de Nyquist mostraron que la resistencia a la conducción protónica de las membranas Nafión impregnadas con nanopartículas Au-Pt se duplicó, en comparación al valor obtenido para el Nafión 115 sin modificar. Este incremento en la resistencia eléctrica esta relacionada con el depósito de las nanopartículas en la fase hidrofílica del Nafión observado en los estudios de SEM y Mapeo Elemental; lo que ocasiona una obstrucción de los canales de la membrana, donde ocurre el proceso de transporte de carga protónica.

En el Nafión se observaron valores de resistencia protónica bajos y valores de capacitancia más altos con respecto a los sistemas Nafión/Metal; lo que indica que en el Nafión sin modificar existe una mejor transferencia de iones  $H^+$  entre el electrolito y los canales de la membrana que están próximos a la superficie, esta mayor acumulación de protones en la interfase incrementa el número de portadores de carga y ocasiona una mayor velocidad de conducción protónica con respecto al sistema Nafión/Metal.

Las pruebas de EIS permitieron estudiar las dos etapas de la conducción protónica en el Nafión 115. Un proceso inicial donde los protones  $H^+$  pasan del electrolito a los canales del Nafión próximos a la superficie, seguido de una translocación de carga en el seno de la membrana. Los valores de Resistencia Protónica para ambos procesos revelaron que la Resistencia en la interfase Membrana/Electrolito es varias veces mayor que la Resistencia en el seno de la membrana. Este resultado indica que se debe estudiar con mayor detalle el proceso mediante el cual el protón cruza la interfase entre la membrana y el electrolito, a fin de lograr membranas con mejores niveles de conducción protónica.

El aumento en la resistencia protónica de las membranas impregnadas se vio reflejado en las curvas de polarización de las Celdas de Combustible. En todas las pruebas se observó un comportamiento muy similar; en la zona de activación los ensambles fabricados con Nafión y Nafión modificado tuvieron un potencial de alrededor de 0.7 V; sin embargo, en la zona de pérdidas ohmicas, los ensambles contruidos con Nafión modificado mostraron un comportamiento más resistivo lo que ocasionó una rápida disminución del voltaje a medida que aumentaba la densidad de corriente.

Los resultados obtenidos con las curvas de polarización son congruentes con el incremento en la resistencia protónica de las membranas modificadas y con la actividad catalítica de las nanopartículas.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, mostraron que es posible la fabricación de electrodos autoensamblados mediante el depósito directo de nanopartículas de Au-Pt sobre Nafión 115 para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM. Los electrodos autoensamblados mostraron un desempeño aceptable, considerando que se trabajó a 25°C. Se disminuyó la cantidad de Pt utilizado en los electrodos de la PEMFC, aun que también hubo una disminución en la eficiencia de la celda.

Es necesario modificar el proceso de síntesis así como el tiempo de impregnación de las membranas, para poder obtener una mejor dispersión coloidal en la superficie del Nafión, evitar el algutinamiento del catalizador y disminuir la obstrucción de los canales de conducción de la membrana, para obtener los beneficios de los catalizadores nanoestructurados y al mismo tiempo mantener la conductividad protónica en un nivel adecuado.

## Referencias

1. Haris Doukas, Konstantinos D. Patlitzianas, Argyris G. Kagiannas, John Psarras, *Renewable Energy*, **31**, 755 (2006).
2. S. Litster and G. McLean, *Journal of Power Sources*, **130**, 61 (2004).
3. J. J. Hwang, D. Y. Wang, N. C. Shih, D. Y. Lai and C. K. Chen, *Journal of Power Sources*, **133**, 223 (2004).
4. Ryan O'Hayre, Daniel Braithwaite, Weston Hermann, Sang-Joon Lee, Tibor Fabian, Suk-Won Cha, Yuji Saito and Fritz B. Prinz, *Journal of Power Sources*, **124**, 459 (2003).
5. Klaus Tüber, Marco Zobel, Heribert Schmidt and Christopher Hebling, *Journal of Power Sources*, **122**, 1 (2003).
6. Alan C. Lloyd, The California fuel cell partnership: an avenue to clean air, *Journal of Power Sources*, **86**, 57 (2000).
7. J. Moreira , P. del Angel , A. L. Ocampo , P. J. Sebastián , J. A. Montoya and R. H. Castellanos, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 915 (2004).
8. Shimshon Gottesfeld, Charles F. Keller, Steffen Møller-Holst, Antonio Redondo, *Fuel cells Green Power*, Los Alamos National Laboratory, 22 (2002).
9. A. Heinzl, M. Zedda, A. Heitzler, T. Meyer, H. Schmidt, in: F.N. Buchi (Ed.), *Proceedings Portable Fuel Cells*, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, 55 (1999)
10. Borup RL, Vanderborgh NE. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **393**, 151 (1995).
11. Mehta V, Cooper JS. *Journal of Power Sources*, **114**, 32 (2003).
12. Allen Hermann, Tapas Chaudhuria, Priscila Spagnol, International, *Journal of Hydrogen Energy*, **30**, 1297 (2005).
13. Makkus RC, Janssen AHH, de Bruijn FA, Mallant, *RKAM. Fuel Cells Bulletin*, **3**, 5 (2000).
14. Zafar I, Guiheen J, Dave N, Timothy R. *World Patent WO00,128,019* (2001).
15. B. Campillo, P.J. Sebastian, S.A. Gamboa, J.L. Albarran, L.X. Caballero, *Materials Science and Engineering C*, **19**, 115 (2002).
16. 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).
17. Wind J, Spah R, Kaiser W, Bohm G. *Journal of Power Sources*, **105**, 256 (2002).
18. Middelmann E, Kout W, Vogelaar B, Lenssen J, de Waal E. *Journal of Power Sources*, **118**, 44 (2003).
19. Cho EA, Jeon U-S, Ha HY, Hong S-A, Oh I-H. *Journal of Power Sources*, **125**, 178 (2004).

20. Heinzl A, Mahlendorf F, Neimzig O, Kreuz C. *Journal of Power Sources*, 131, 35 (2004).
21. Kreuer KD., *Journal of Membranes Science*, **185**, 29 (2001).
22. S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 membranes, *Journal of Electrochemical Society* **147**, 3171 (2000).
23. P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1999).
24. B. Baradie, J.P. Dodelet, P. Guay, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **489**, 209 (1998).
25. B. Tazi, O. Savadago, *Electrochimica Acta*, **45**, 4329 (2000).
26. D. Raistrick, in: R.E. White, K. Kinoshita, J.W. Van Zee, H.S. Burney (Eds.), *Symposium on Diaphragms, Separators and Ion Exchange Membranes Proceedings*, **86**, 172 (1986).
27. S. Srinivasan, E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, *Journal of Power Sources*, **22**, 359 (1988).
28. Lev I. Krishtalik, *Electrochimica Acta*, **48**, 181 (2002).
29. A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, P. Costamagna, *Electrochimica Acta*, **47**, 2183 (2002).
30. P.N. Ross, *Proceedings of the National Fuel Cell Seminar* (1980).
31. D.A. Landsman, F.J. Luczak, *US Patent 4,316,944* (1982).
32. D. Gruber, N. Ponath, J. Müller and F. Lindstaedt, *Journal of Power Sources*, **150**, 67 (2005).
33. Kelsall Robert, Hamley Ian, Geoghegan Mark, *Nanoscience and Technology, John Wiley & Sons, primera edición*, 1 (2005).
34. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Journal of Catalysis*, **115**, 301 (1989).
35. G.J. Hutchings, *Journal of Catalysis*, **96**, 292 (1985).
36. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *Journal of Catalysis*, **144**, 175 (1993).
37. [http://www.resourcehelp.com/mon\\_metal.htm](http://www.resourcehelp.com/mon_metal.htm) (24/10/2005)
38. G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, **41**, 319 (1999).
39. G.J. Hutchings, *Gold Bull.* 29 (1996) 123, *Patent Application WO 200158887, Bayer AG*, (2001).
40. A.M. Venezia, V. La Parola, V. Nicoli, G. Deganello, *Journal of Catalysis*, **212**, 56 (2002).
41. Matsushita Electric Ind., *Japanese Patent Application JP 5115748* (1993).
42. S. Meischen, *Proceedings of the GOLD* (2003).
43. G. Patrick, E. van der Lingen, C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, *Topics in Catalysis*, **30**, 273 (2004).
44. J.O'M. Bockris, A.J. Appleby, Editorial S. Penner, **11**, 110 (1986).
45. R.W. Reeve, I.E. Eweka, G.O. Mepsted, *Eighth Grove Fuel Cell Symposium*, (2003).

46. J.B. Lakeman, K. Scott, Abstract, *Conference on High Energy Density Electrochemical Power Sources* (2003).
47. C.J. Zhong, M.M. Maye, *Advanced Materials*, **13**, 1507 (2001).
48. Matsushita Electric Ind. Co. *Japanese Patent Application JP 305001*, (2002).
49. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Joint International Meeting* (2004).
50. M.M. Maye, J. Luo, L. Han, N.L. Kariuki, C.-J. Zhong, *Gold Bulletin*, **36**, 75 (2003).
51. C.-J. Zhong, J. Luo, M.M. Maye, L. Han, N. Kariuki, *Proceeding of the GOLD 2003* (2003).
52. S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani and L. Vasanelli, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 77, Issues 1-2, 15 June 2001, Pages 503-511
53. K. L. Choy, *Progress in Materials Science*, Volume 48, Issue 2, 2003, Pages 57-170
54. Lidia Armelao, Davide Barreca, Gregorio Bottaro, Alberto Gasparotto, Silvia Gross, Cinzia Maragno and Eugenio Tondello, *Coordination Chemistry Reviews*, **In Press, Corrected Proof**, Available online 10 January 2006
55. H.M. Chen, H.-C. Peng, R.S. Liu, S.F. Hu, L.-Y. Jang, *Chemical Physics Letters* 420 (2006) 484–488.
56. *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issues 25-26, 15 November 2003, Pages 3841-3849  
K. Sasaki, Y. Mo, J. X. Wang, M. Balasubramanian, F. Uribe, J. McBreen and R. R. Adzic
57. Research Trends, Fuel Cells Bulletin, Volume 2003, Issue 9, September 2003, Pages 13-14
58. Z.Q. Ma, P. Cheng, T.S. Zhao, *Journal of Membrane Science*, **215**, 327 (2003).
59. N. Rajalakshmi, Hojin Ryua, K.S. Dhathathreyan, *Chemical Engineering Journal*, **102**, 241 (2004).
60. Young-Min Kim, Kyung-Won Park, Jong-Ho Choi, In-Su Park, Yung-Eun Sung, *Electrochemistry Communications*, **5**, 571 (2003).
61. Daniel L. Feldheim, Colby A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis Characterization & Applications*, Edit. Marcel Dekker, Inc. (2002).
62. Johannes Lyklema, Jérôme F.L. Duval, *Advances in Colloid and Interface Science* 27– 45 (2005).
63. Deryagin, B. V. & Landau, *Acta Physicochimica*, **14**, 633 (1941).
64. Verwey, E. J. W. & Overbeek, J. Th. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, (1948).
65. A. Henglein, Ber. Bunsenges. *Physical Chemistry*, **99**, 903 (1995).
66. E. Ruckenstein, Y.S. Djikaev, *Advances in Colloid and Interface Science*, En prensa (2005).
67. Gil-Jae Lee, Seung-II Shin, Young-Chai Kim, Seong-Geun Oh, *Materials Chemistry and*

- Physics*, **84**, 197 (2004).
68. Jian Xu, Xia Han, Honglai Liu, Ying Hu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, En prensa, (2005).
69. Wu-Hsun Cheng, Kao-Ching Wu, Man-Yin Lo and Chiou-Hwang Lee, *Catalysis Today*, **97**, 145 (2004).
70. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, N.V. Shikina, A.S. Lisitsyn, L.B. Okhlopkova, Ch.N. Barnakov, Masao Sakashita, Takashi Iijima and Kenichiro Tadokoro, *Catalysis Today*, **102-103**, 58 (2005)
71. M.-S. Löffler, B. Groß, H. Natter, R. Hempelmann, T. Krajewski, J. Divisek, *Scripta materialia*, **44**, 2253 (2001).
72. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A: General*, **253**, 337 (2003).
73. P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker, *Catalysis Today* **105**, 337 (2005).
74. S. Marcotte, D. Villers, N. Guillet, L. Rou´e, J.P. Dodelet, *Electrochimica Acta*, **50**, 179 (2004).
75. A.Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *Applied Catalysis A: General* **173**, 247 (1998).
76. Cifu, A. S., R. E. Koeppe, II, and O. S. Andersen, *Biophysical Journal*, **61**, 189 (1992).
77. Agmon, N. *Chemical Physics Letters*, **244**, 456 (1995).
78. Bjerrum N K. *Journal of Biology*, **27**, 1 (1951).
79. Timothy D. Gierke, William Y. Hsu, *Journal of Membranes Science*, **13**, 307 (1983).
80. Ise M. Polymer electrolyte diagrams Investigations to the microstructure and to the transportation characteristics for protons and water, PhD thesis, Univ. Stuttgart, 177 (2000).
81. Kreuer KD. *Journal of Membranes Science*, **185**, 29 (2001).
82. Natalie Pavlenko, *Journal of Physics; Condensed Matter*, **15**, 291 (2003).
83. Paddison SJ, Pratt LR, Zawodzinski TA Jr. *Proton Conducting Membrane Fuel Cells II*, Edit. S Gottesfeld, TF Annu. Rev. Mater. Res. (1999).
84. Tuckerman M, Laasonen K, Sprik M, Parrinello M. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 5749 (1995).
85. Tuckerman M, Laasonen K, Sprik M, Parrinello M. *Journal of Chemical Physics*, **103**, 150 (1995).
86. Tuckerman ME, Marx D, Klein ML, Parrinello M. *Science*, **275**, 817 (1997).
87. Marx D, Tuckerman ME, Hutter J, Parrinello M. *Nature*, **397**, 601 (1999).
88. Marx D, Tuckerman ME, Parrinello M. *Journal of Physics; Condensed Matter*, **12**, 153 (2000).
89. Paddison SJ, Pratt LR, ZawodzinskiTAJr, ReagorDW. *Fluid Phase Equilibria*, **150-151**, 235 (1998).

90. Paddison SJ, Zawodzinski TA Jr. *Solid State Ionics*, **113–115**, 333 (1998).
91. Paddison SJ, Pratt LR, Zawodzinski TA Jr. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **2**, 183, (1999).
92. Paddison SJ, Pratt LR, Zawodzinski TA Jr. *Journal of Physical Chemistry*, **105**, 6266 (2001).
93. Paddison SJ. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **4**, 197 (2001).
94. Eikerling M, Paddison SJ, Zawodzinski TA Jr. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **54**, 15 (2002).
95. Paddison SJ. W Vielstich, H Gasteiger, A Lamm, *Handbook of Fuel Cell–Fundamentals, Technology and Applications*, Edit. Wiley & Sons (2003).
96. Paddison SJ. *Solid State Ionics*. Submitted (2003).
97. Hammond Christopher, *Microscopy Handbooks*, New York, Oxford University, (1993).
98. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Segunda edición, Edit. John Wiley & Sons, (2001).
99. J. Newman, Karen E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Pag. 17, (2004).
100. Bard Allen, Faulkner Larry, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Pag. 156, (2001).
101. Bamford C. H. Compton R.G. *Electrode Kinetics*, Pag. 18, (1986).
102. S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 117 (2001).
103. L. Martínez, C. Gómez, J. Lecomte-Beckers, F.J. Pérez, *Materials and Design*, En prensa (2005).
104. Yanhui Xua, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 749 (2004).
105. Tatiana J. P. Freire and Ernesto R. Gonzalez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **503**, 57 (2001).
106. P. Ocón, A.B. Cristobal, P. Herrasti, E. Fatas, *Corrosion Science*, **47**, 649 (2005).
107. Po-Chung Chena, Bo-Chuan Hsieha, Richie L.C. Chena, Tzu-Yu Wanga, Hsien-Yi Hsiaoa, Tzong-Jih Chenga, *Bioelectrochemistry*, **68**, 73 (2005).
108. Jian-Guo Guan, Yu-Ging Miao, Ging-Jie Zhang, *Journal of Band Bioengineering*, **97**, 219 (2004).
109. J. Ross Macdonald, William B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, Pag. 2, (1987).
110. C-H Kim, S-I Pyun, J-H Kim, *Electrochimica Acta*, **48**, 3455 (2003).
111. CA Schiller, W Strunz, *Electrochimica Acta*, **46**, 3619 (2001).
112. Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine Pébère and Bernard Tribollet KB Oldha, *Electrochimica Acta*, **51**, 1473 (2006).

113. T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, S. Gottesfeld, *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 6040 (1991).
114. J.J. Fontanella, C.A. Edmondson, M. Wintersgill, Y. Wu, S.G. Greenbaum, *Macromolecules*, **29**, 4944 (1996).
115. J.J. Sumner, S.E. Creager, J.J. Ma, D.D. DesMarteau, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 107 (1998).
116. R.F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio, *Electrochimica Acta*, **49**, 3211 (2004).
117. S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, 1556 (2002).
118. V. Tricoli, N. Carretta, M. Bartolozzi, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 1286 (2000).
119. Jin Liu, Huanting Wang, Shaoan Cheng, Kwong-Yu Chan, *Journal of Membrane Science*, **246**, 95 (2005).
120. Fuel Cells Handbook, Fifth Edition, Pag. 83, (2000).
121. San Ping Jiang, Zengcai Liu, Hao Lin Tang, Mu Pan, *Electrochimica Acta* (2006), en prensa.
122. 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**, 25, (2005).
123. Alex Hakenjos, Marco Zobel, Jan Clausnitzer and Christopher Hebling, *Journal of Power Sources*, **154**, 360, (2006).
124. E. Bradley Easton and Peter G. Pickup, *Electrochimica Acta*, **50**, 2469, (2005).
125. Mohamed S. El-Deab 1, Takeo Ohsaka, *Electrochimica Acta*, **47**, 4255, (2002).
126. Xianfeng Li, Chengji Zhao, Hui Lu, Zhe Wang, Hui Na, *Polymer* **46**, 5820 (2005).
127. Yu Seung Kim, Michael A. Hickner, Limin Dong, Bryan S. Pivovar, James E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, **243**, 317 (2004).
128. Andrew J. Seen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **177**, 105 (2001).
129. M. Krishnan, James R. White, Marye Anne Fox, Allen J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7002 (1983).
130. Harry W. Rollins, Feng Lin, Jermaine Johnson, Jing-Ji Ma, Jin-Tao Liu, Ming-Hu Tu, Darryl D. DesMarteau, Ya-Ping Sun, *Langmuir*, **16**, 8031 (2000).
131. Ping Liu, Jayasundera Bandara, Yi Lin, Derek Elgin, Lawrence F. Allard, and Ya-Ping Sun, *Langmuir*, **12**, 10398 (2002).
132. M. S. McGovern, E. C. Garnett, C. Rice, R. I. Masel and A. Wieckowski, *Journal of Power Sources*, **115**, 35 (2003).
133. Shichun Mu, Haolin Tang, Zhaohui Wan, Mu Pan, Runzhang Yuan, *Electrochemistry*

- 
- Communications*, **7**, 1143 (2005).
134. Yo Jin Kim, won Choon Choi, Seong Ihl Woo, Won Hi Hong, *Electrochimica Acta*, **49**, 3227 (2004).
135. Jin-Soo Park, Jae-Hwan Choi, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon, *Journal of Colloid and Interface Science*, **294**, 129, (2006).
136. J. Benavente, X. Zhang, R. Garcia Valls, *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**, 273 (2005).
137. Marc Doyle, Jeremy P. Meyers, John Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 99 (2000).
138. J. Ramos-Barrado, J. Benavente, A. Heredia, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **306**, 337, (1993).
139. Paul D. Beattie<sup>1</sup>, Francesco P. Orfino<sup>1</sup>, Vesna I. Basura, Kristi Zychowska<sup>1</sup>, Jianfu Ding<sup>2</sup>, Carmen Chuy, Jennifer Schmeisser, Steven Holdcroft, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **503**, 45 (2001).
140. Juana Benavente, Jose M. García, Robert Riley, Angel E. Lozano, Javier de Abajo, *Journal of Membrane Science*, **175**, 43 (2000).
141. Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine Pébère and Bernard Tribollet, *Electrochimica Acta*, **51**, 1473 (2006).
142. M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *Catalysis Today*, **82**, 195 (2003).