



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS
ACERO-POLIANILINA-PLATINO PARA LA
OXIDACIÓN ANÓDICA DE METANOL

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

P R E S E N T A :

OSCAR VALLEJO PUERTA

TUTOR:

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

2008





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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ulises Cano Castillo
Secretario: Dr. Ernesto Rivera García
Vocal: Dr. Eliceo Sosa Hernández
1^{er}. Suplente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna
2^{do}. Suplente: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Ingeniería Electroquímica – Facultad de Química, UNAM

TUTOR DE TESIS

Dr. Pedro Roquero Tejeda

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Pedro Roquero Tejeda', written over a horizontal line.

FIRMA

A Juanita y Vicente, mamá y papá.

A Eva, Noel y Vicente, hermana y hermanos.

A Lupita, Fany y David, cuñada, sobrina y sobrino.

A Virna, siempre parte de mi vida.

A Carlos Cuitlahuac Ortiz Exiga, compañero y amigo†.

Agradezco:

A la UNAM, ahora mi casa por recibirme y brindarme su apoyo y conocimiento.

Al CONACYT por el apoyo económico que recibí en forma de beca durante el desarrollo de este proyecto de tesis.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por las caracterizaciones FTIR y RAMAN (*UNICAT de la Fac. Química – UNAM*).

Al I.Q. Ivan Puente Lee por la caracterización de microscopía electrónica de barrido. Micrografías maravillosas (*UNICAT de la Fac. Química – UNAM*).

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por las pruebas de conductividad. Así como al Ing. Jesús Camacho Sabalsa por el apoyo en la elaboración de los campos de flujo de la celda y electrodos de disco. Ambos miembros del *Instituto de Investigaciones en Materiales – UNAM*.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís (*Instituto de Investigaciones en Materiales – UNAM*) y al Dr. Ulises Cano Castillo (*Instituto de Investigaciones Eléctricas*) por su apoyo en la elaboración de los primeros ensambles membrana-electrodo.

Agradezco especialmente al Dr. Pedro Roquero Tejeda por su confianza al permitir que formara parte de su naciente grupo de investigación y ser mi asesor. Y cómo olvidar al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez quien me lo presentó en el 2003.

También agradezco a mi comité tutorial por el apoyo y guía a lo largo de mis estudios de doctorado. Dr. Ernesto Rivera García y Dr. José Manuel Saniger Blesa.

A todos muchas gracias.

ÍNDICE

	Pag.
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
OBJETIVOS.....	3
HIPÓTESIS.....	3
1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Antecedentes.....	4
1.2. Celdas de combustible (CC).....	5
1.2.1. Reacciones y partes de la CC tipo PEM.....	8
1.2.1.1. Difusores.....	9
1.2.1.2. Ensamble membrana–electrodo (MEA).....	9
1.2.1.3. Campo de flujo / placas colectoras.....	11
1.2.2. Celda de combustible de metanol directo (CCMD).....	12
1.2.2.1. Eficiencia.....	14
1.2.2.2. Evaluación de una CC.....	16
1.3. Matriz de polímero eléctricamente conductor.....	18
1.3.1. Generalidades de los polímeros conductores.....	18
1.3.2. Polianilina (PANI).....	22
1.3.2.1. Generalidades sobre la PANI.....	23
1.3.2.2. Síntesis electroquímica.....	25
1.3.2.2.1. Contraión, el anión dopante.....	27
1.3.2.3. Conductividad.....	29
1.3.2.4. Espectroscopía de Infrarrojo.....	30
1.3.2.5. PANI sobre acero inoxidable como inhibidor de corrosión.....	32
1.3.3. Electroodos modificados PANI–Platino.....	33
1.3.3.1. Oxidación de metanol.....	34
1.4. Mojado de un sólido.....	35
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1. Reactivos.....	36
2.2. Material y equipo.....	36
2.3. Síntesis de películas PANI sobre acero inoxidable 304.....	38
2.3.1. Método de síntesis.....	39
2.3.1.1. Estudio preliminar.....	39
2.3.1.2. Secuencia de síntesis.....	40
2.3.2. Selección del medio de síntesis.....	42

2.4. Películas PANI–SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄ 0.25 M.....	43
2.5. Electrodo de acero inoxidable / PANI–SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄ 0.25 M / Pt.....	43
2.6. Prototipo CCMD.....	44
2.6.1. MEA con acero inoxidable.....	46
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Estudio preliminar.....	49
3.1.1. Síntesis potencioestática.....	49
3.1.2. Síntesis potenciodinámica.....	52
3.1.3. Espectroscopía RAMAN y conductividad eléctrica.....	56
3.1.4. Ventana de ciclos de potencial.....	57
3.1.5. Ciclado continuo vs ciclado en bloques.....	57
3.2. Selección del medio de síntesis.....	59
3.2.1. Síntesis PANI, en ácido H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ y HClO ₄	59
3.2.2. Caracterización adicional de los grupos H ₂ SO ₄ , HClO ₄ y H ₃ PO ₄	63
3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido	63
3.2.2.2. Espectroscopía FTIR.....	64
3.2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	67
3.2.2.4. Espectrometría dispersiva de Rayos–X característicos.....	69
3.3. Película PANI–SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄ 0.25 M.....	70
3.3.1. Voltamperometría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	70
3.3.2. Voltamperometría cíclica en metanol 1M + H ₂ SO ₄ 0.5M.....	71
3.3.3. Voltamperometría cíclica en ácido fórmico 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	72
3.3.4. Voltamperometría cíclica en formaldehído 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	73
3.3.5. Efecto de la temperatura de síntesis.....	74
3.4. Electrodo de acero inoxidable / PANI–SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄ 0.25 M / Pt.....	75
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	78
3.4.2. Voltamperometría cíclica en H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	83
3.4.3. Voltamperometría cíclica en metanol 1M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	84
3.4.4. Voltamperometría cíclica en ácido fórmico 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	85
3.4.5. Voltamperometría cíclica en formaldehído 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	86
3.4.6. Conductividad.....	87
3.5. Evaluación del MEA en prototipo de CCMD.....	87
3.5.1. MEA con acero inoxidable.....	88
3.5.2. Curva de descarga.....	91
3.6. Régimen de mojado.....	94
4. CONCLUSIONES.....	95

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
---------------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
1.2.1. Eficiencia en sistemas de transformación de energía.....	6
1.2.2. Componentes principales de una CC tipo PEM.....	8
1.2.3. Nafion®	9
1.2.4. Capa activa aplicada sobre la membrana.....	10
1.2.5. Capa activa aplicada sobre el difusor.....	10
1.2.6. Posibilidades de armado del MEA.....	11
1.2.7. Campo de flujo en placa colectora de grafito, ElectroChem®	11
1.2.8. Curva de descarga característica de una CC.....	17
1.3.1. Poliacetileno y deslocalización de electrones.....	19
1.3.2. Tres unidades monoméricas que forman polímeros conductores.....	19
1.3.3. Comparación de la conductividad de los polímeros conductores con otros materiales.....	21
1.3.4. Formas no conductoras de la PANI.....	23
1.3.5. Forma conductora PANI, esmeraldina sal (polarón y bipolarón).....	23
1.3.6. PANI, equilibrio redox.....	24
1.3.7. Típico voltamperograma cíclico del crecimiento de una película PANI (sobre oro, sol. acuosa de anilina y H ₂ SO ₄).....	25
1.3.8. Oxidación de la anilina a radical catión.....	26
1.3.9. Polimerización de la anilina por policondensación de radicales catión.....	26
1.3.10. Dimerización de radicales catión de anilina a benzidina y p-aminodifenilamina.....	27
1.3.11. Método de las cuatro puntas para la medición de la conductividad.....	29
1.3.12. Espectro electromagnético.....	30
1.3.13. Espectro FTIR de la anilina.....	31
1.3.14. Espectro FTIR de PANI-SO ₄ ²⁻	31
1.3.15. Imagen SEM de acero inoxidable/PANI/Pt.....	33
1.3.16. Electrooxidación de metanol sobre electrodos PANI/Pt.....	34
1.4.1. Regímenes de mojado.....	35
2.2.1. Electrodo de trabajo.....	37
2.2.2. Electrodo auxiliares.....	38
2.3.1. Depósito PANI, a). Con exceso de anilina u ácido, b). Concentración adecuada.....	41
2.6.1. Placa de cierre de teflón® con campo de flujo, entrada y salida de reactivos.....	45
2.6.2. Conexiones entre la CCMD y el potencióstato.....	46

2.6.3. MEA realizado con prensado en caliente.....	47
2.6.4. a).Malla con PANI, b). Carga de Pt sobre MEA, c). Clip para sujetar el MEA, d). PANI sobre en Nafion®	47
3.1.1. Imagen SEM de PANI-PO ₄ ³⁻ obtenida a 700 mV, espesor de película en electrodo de trabajo b.....	49
3.1.2. Imagen SEM de PANI-PO ₄ ³⁻ obtenida a 700 mV, morfología de película en electrodo de trabajo b.....	50
3.1.3. Imagen SEM de PANI-PO ₄ ³⁻ obtenida a). 700 mV/45 min. b). 800 mV/30 min. y c). 1000 mV/15 min.....	50
3.1.4. Curvas tiempo–corriente de la síntesis potencioestática, PANI-PO ₄ ³⁻	51
3.1.5. Imagen SEM de crecimiento PANI-PO ₄ ³⁻ obtenida potenciodinámicamente.....	52
3.1.6. Imagen SEM, etapa 2.....	53
3.1.7. Curvas potencial–corriente de la síntesis potenciodinámica PANI-PO ₄ ³⁻	53
3.1.8. Dependencia del espesor de la película y la corriente de pico anódico “A” con respecto al número de ciclos.....	54
3.1.9. Imagen SEM, síntesis potenciodinámica, 12 ciclos a). 1000 mV/s y b). 300 mV/s.....	55
3.1.10. Espectro RAMAN de PANI-PO ₄ ³⁻ , potencioestática y potenciodinámicamente obtenida.....	56
3.1.11. Ventanas de ciclos de potencial.....	57
3.1.12. Ciclado continuo vs. ciclado en bloques.....	58
3.2.1. Ultimo ciclo de síntesis PANI en H ₂ SO ₄ , HClO ₄ y H ₃ PO ₄ y voltamperogramas cíclicos de la respuesta de estos polímeros en H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	60
3.2.2. Comparativa de la corriente de pico “A” obtenida en H ₂ SO ₄ 0.5 M de la PANI polimerizada en H ₂ SO ₄ , HClO ₄ y H ₃ PO ₄	61
3.2.3. Imagen SEM de los polímeros obtenidos en H ₂ SO ₄ , HClO ₄ y H ₃ PO ₄ a X3000.....	62
3.2.4. Imagen SEM de los polímeros obtenidos en H ₂ SO ₄ , HClO ₄ y H ₃ PO ₄ a X10000.....	64
3.2.5. Espectros FTIR de PANI-SO ₄ ²⁻ , PANI-ClO ₄ ⁻ y PANI-PO ₄ ³⁻	66
3.2.6. Análisis termogravimétrico del grupo H ₂ SO ₄ , y PANI-ClO ₄ ⁻ y PO ₄ ³⁻ obtenido a 0.1M de ácido en solución.....	68
3.2.7. Espectrometría dispersiva de Rayos–X característicos de PANI–SO ₄ ²⁻ , PANI–ClO ₄ ⁻ y PANI–PO ₄ ³⁻	69
3.3.1. Voltamperometrías cíclicas de PANI–SO ₄ ²⁻ , en H ₂ SO ₄ 0.5M a diferente rapidez de barrido.....	70

3.3.2. Voltamperometría cíclica de PANI–SO ₄ ²⁻ , en H ₂ SO ₄ 0.5M.....	71
3.3.3. Voltamperometría cíclica de PANI–SO ₄ ²⁻ , en metanol 1M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	72
3.3.4. Voltamperometría cíclica de PANI–SO ₄ ²⁻ , en ácido fórmico 1M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	73
3.3.5. Voltamperometría cíclica de PANI–SO ₄ ²⁻ , formaldehído 1 M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	74
3.3.6. Efecto de la temperatura de síntesis.....	75
3.4.1Q. Pulsos de potencial para los principales depósitos de Pt (Coulombimetría) sobre las películas PANI.....	76
3.4.1. Voltamperometrías cíclicas de SS / PANI–SO ₄ ²⁻ / Pt. Carga de Pt entre 0.152 a 0.0455 mg. rapidez de barrido 30 mV/s, burbujeo de N ₂ y temperatura ambiente.....	77
3.4.2. Voltamperometría cíclica SS / PANI–SO ₄ ²⁻ / Pt, carga de Pt entre 0.0504 a 0.2022 mg, rapidez de barrido 30 mV/s, burbujeo de N ₂ , temperatura ambiente.....	77
3.4.3. SEM y mapeo EDX de película PANI–SO ₄ ²⁻ , con 0.066 mg de Pt.....	78
3.4.4. Espectrometría dispersiva de Rayos–X característicos de diferentes cargas Pt sobre PANI–SO ₄ ²⁻	80
3.4.5. Imágenes SEM de m _{Pt} = 0.0076 mg (15 mC).....	81
3.4.6. Imágenes SEM de m _{Pt} = 0.0126 mg (25 mC).....	81
3.4.7. Imágenes SEM de m _{Pt} = 0.0354 mg (70 mC).....	81
3.4.8. Imágenes SEM de m _{Pt} = 0.0455 mg (90 mC).....	82
3.4.9. Imágenes SEM de a). m _{Pt} = 0.0504 mg (100 mC), b). m _{Pt} = 0.1011 mg (200 mC).....	82
3.4.10. Voltamperometría cíclica de SS /PANI–SO ₄ ²⁻ /Pt y alambre de Pt en H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	83
3.4.11. Voltamperometría cíclica de SS /PANI–SO ₄ ²⁻ /Pt y alambre de Pt en metanol 1M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	84
3.4.12. Voltamperometría cíclica de SS /PANI–SO ₄ ²⁻ /Pt y alambre de Pt en ácido fórmico 1M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	85
3.4.13. Voltamperometría cíclica de SS /PANI–SO ₄ ²⁻ /Pt y alambre de Pt en formaldehído 1M + H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	86
3.5.1. Prototipo de CCMD, conexiones y MEA.....	87
3.5.2. Imágenes SEM de PANI y PANI-Pt sobre malla de acero inoxidable.....	89
3.5.3. Voltamperometría cíclica de la oxidación de metanol sobre malla SS/PANI–SO ₄ ²⁻ /Pt.....	89
3.5.4. Posicionamiento de la partes del MEA en el clip de acrílico.....	90
3.5.5. CCMD en descarga y equipo de venoclisis.....	91
3.5.6. Curva de polarización de la CCMD prototipo.....	92

3.5.7. Ajuste de los datos experimentales de la descarga de la CCMD prototipo con la ecuación 40.....	93
3.6.1. Régimen de mojado a). Electrodo de grafito, b) Electrodo de acero inoxidable recubierto con una película PANI.....	94

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag.
1.2.1. Tipos de celdas de combustible.....	7
1.3.1. Solubilidad de PANI- SO_4^{2-} en varios solventes.....	24
2.3.1. Síntesis potencioestática.....	39
2.3.2. Síntesis por ciclos de potencial (preliminar).....	39
3.1.1. Síntesis por ciclos de potencial (preliminar).....	54
3.2.1. Espesor de película calculado con la <i>ecuación 36</i> para los diferentes medios de síntesis.....	62
3.2.2. Asignación de bandas características del espectro de PANI obtenida con las diferentes muestras.....	65
3.3.1. Estimación del espesor de la película PANI en función de la temperatura de síntesis.....	75
3.4.1. Corrientes de pico SS / PANI- SO_4^{2-} / Pt en la electro oxidación de metanol.....	76
3.4.2. Variación del potencial de pico PANI-Pt con respecto a la rapidez de barrido.....	84

RESUMEN

En este trabajo se elaboraron electrodos compuestos polianilina/platino (PANI/Pt) sobre soportes de acero inoxidable 304 para la oxidación de metanol, destinados a ser empleados en celdas de combustible de metanol directo (CCMD).

El polímero conductor PANI se sintetizó electroquímicamente por medio de *bloques de ciclos de potencial* y el platino se depositó en la matriz de PANI por reducción electroquímica a potencial constante. Las películas de PANI se sintetizaron en tres ácidos diferentes en solución acuosa (HClO_4 , H_2SO_4 , y H_3PO_4) que proveen diferentes iones dopantes, en concentraciones 0.5, 0.25 y 0.1 M para cada ácido y manteniendo constante la concentración de anilina en 0.1 M. Las películas de PANI se caracterizaron por espectroscopía FTIR, microscopía electrónica de barrido (SEM), voltamperometría cíclica, pruebas de conductividad eléctrica CD y análisis termogravimétrico. Las soluciones de anilina y H_2SO_4 resultaron ser las mejores para un rápido crecimiento, en especial la formulación de anilina 0.1 M y H_2SO_4 , 0.25 M, con la cual además se consiguió el mejor recubrimiento del sustrato de acero y conductividad en el orden de 10^{-4} S/cm. Las imágenes SEM mostraron buena dispersión de las partículas metálicas de Pt, con tamaño de partícula entre 0.1-0.5 μm .

Los materiales PANI y PANI/Pt sobre acero inoxidable se caracterizaron por voltamperometría cíclica en soluciones acuosas de metanol, formaldehído y ácido fórmico con ácido sulfúrico como electrolito soporte. Observándose que la PANI sobre acero inoxidable por si sola no cataliza la electro oxidación de ninguno de ellos.

Se diseñó y construyó un prototipo de CCMD donde la combinación acero inoxidable/PANI, sustituyó a los componentes clásicos de carbono en una celda comercial; con partículas de Pt aproximadamente de 71.5 nm. En las pruebas de descarga con el prototipo usando combustible líquido metanol/agua, se consiguió una fuerza electromotriz positiva.

ABSTRACT

In this work composites electrodes polyaniline/platinum (PANI/Pt) were elaborated on stainless steel 304 supports for the electro oxidation of methanol, intended to be used in direct methanol fuel cells (DMFC).

The conductive polymer PANI films were synthesized electrochemically by *sets of potential cycles* and the Pt load in the PANI matrix was made by electrochemical reduction to constant potential. The PANI films were synthesized from three different acid aqueous solutions (HClO₄, H₂SO₄, y H₃PO₄) that provide different dopants ions, in concentrations 0.5, 0.25, and 0.1 M of each acid and always maintaining aniline fixed at 0.1 M. PANI films were characterized by FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry, electrical conductivity DC test, and thermogravimetric analysis. Aniline and sulfuric acid solutions were the best for a fast growth, especially films from aniline 0.1 M and H₂SO₄ 0.25 M, which reached total stainless steel coverage and whit a conductivity range of 10⁻⁴ S/cm. SEM images showed a good Pt dispersion with metallic particles size value between 0.1-0.5 μm.

PANI and PANI/Pt materials on stainless steel were characterized by cyclic voltammetry in aqueous solutions of methanol, formaldehyde and formic acid; sulfuric acid was used as the supporting electrolyte. It was found that PANI on stainless steel by itself does not catalyze the electro oxidation of any of them.

A prototype of DMFC was designed and constructed, in which the combination stainless steel and PANI replaced the classic carbon components in a commercial fuel cell, and with a Pt particles size value of 71.5 nm. The discharge tests with the prototype using methanol in water liquid fuel, gave a positive electromotive force.

OBJETIVOS

- Sintetizar por oxidación anódica películas electro conductoras de PANI con carga de platino metálico como fase activa, sobre soportes de acero inoxidable 304.
- Evaluar la actividad electrocatalítica de los materiales *PANI – platino* sobre acero inoxidable 304 en la oxidación de metanol y de otras especies orgánicas C1.
- Evaluar el desempeño de los electrodos *acero – PANI – platino* en una celda galvánica de oxidación de metanol.

Objetivos particulares.

- Establecer métodos de síntesis adecuados para el depósito de PANI sobre acero con barrido cíclico de potencial.
- Analizar el efecto de aniones dopantes provenientes de diferentes electrolitos soporte (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $HClO_4$).
- Efectuar depósitos de platino metálico sobre el polímero.
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante técnicas electroquímicas, así como técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman) y microscopía SEM.
- Fabricar un prototipo de CCMD adecuado a los electrodos *acero – PANI – platino* elaborados que permita evaluar la fuerza electromotriz que se obtenga con *metanol/aire*.

HIPÓTESIS

- La construcción de una celda de combustible basada en la cadena electroquímica: *Acero-PANI-Pt / Nafión / Pt-PANI-Acero*, permite obtener una fuerza electromotriz positiva cuando se alimenta una disolución de metanol en agua, como combustible, en el compartimiento anódico, y aire como oxidante en el catódico.
- Las propiedades de superficie de la PANI permiten un mojado total, un contacto y un transporte de materia adecuados entre un ánodo fabricado con este polímero y un combustible líquido.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

En la actualidad la disponibilidad y aprovechamiento adecuado de la energía es fundamental para el desarrollo de cualquier sociedad. Sin embargo, la capacidad de transformación de energía no crece a la par de su demanda, más aún en un país en vías de desarrollo como México. De aquí que sea de vital importancia el cuidado y buen aprovechamiento de las fuentes de energía no renovables y la aceleración de la puesta en marcha de tecnologías que exploten las fuentes renovables de energía; que en un principio alternen con las formulas convencionales que emplean combustibles fósiles y que más tarde las sustituyan.

Existen dos principales razones de peso para un cambio a fuentes renovables de energía. La primera es que las reservas mundiales del principal energético con que se cuenta, el petróleo, se consumen rápidamente. La segunda que es, que el empleo de este combustible fósil y sus derivados ha contribuido al desequilibrio ambiental, ejemplo de ello es el deterioro de la calidad del aire por el incremento de emisiones contaminantes (principalmente CO₂) que contribuyen al efecto invernadero (calentamiento global).

Un equipo que se considera como ambientalmente noble por su capacidad de transformar energía con emisiones contaminantes mínimas o nulas (dependiendo del origen del combustible empleado) es la celda de combustible (CC). Este dispositivo además de lo anterior, transforma la energía del combustible de una forma más eficiente que las clásicas máquinas térmicas o que los motores de combustión interna. De las diferentes CC existentes, las conocidas como celdas de combustible a metanol directo (CCMD), están entre las más atractivas para su uso en equipos portátiles y en la industria automotriz.

Existen limitantes para que la tecnología de CC sea usada ampliamente, debido principalmente a sus componentes, que son de alto costo y, en el caso de las CCMD, el catalizador (Platino) empleado para llevar a cabo la reacción electroquímica, es susceptible de envenenamiento por los intermediarios de reacción (principalmente CO). Por lo que, materiales que eleven la eficiencia, mejoren su resistencia al envenenamiento y disminuyan los costos de manufactura son indispensables. Pero es claro que cualquier nueva tecnología económica de energía debe basarse en fuentes renovables, además ser sustentable.

Se ha hecho un extenso trabajo relacionado con los materiales catalíticos empleados en celdas de combustible. Dichos estudios han conseguido buenos resultados con el empleo de electrodos

compuestos y se han logrado importantes avances en las técnicas para su preparación. Sin embargo, el material de soporte más común para estos catalizadores continúa siendo el carbón, que es intrínsecamente hidrofóbico. Este tipo de material fue desarrollado y empleado inicialmente en CC de hidrógeno, en las que se utiliza un combustible en estado gaseoso. Los mismos soportes fueron empleados posteriormente para la oxidación de metanol en fase líquida, sin dar demasiada importancia al hecho que las restricciones de transporte de masa pueden ser muy diferentes entre ambos tipos de combustible. Es por esto que el uso de polímeros conductores, como la polianilina (PANI), es una respuesta como soporte de la carga catalítica, ya que puede favorecer a un mojado total de su superficie, con la ventaja adicional de que este polímero parece conferir cierta protección al platino (Pt) contra el envenenamiento [1].

La introducción del polímero conductor en la CC es un punto de esta tesis, otra parte es el uso de acero inoxidable en la celda como soporte del electrodo compuesto *PANI-Pt*, donde también la PANI colabora protegiendo contra la corrosión al soporte principal de acero. Con la modificación en el material de soporte de la capa catalítica, también se hicieron cambios en los difusores y campo de flujo, del material clásico de grafito o carbón vítreo a acero inoxidable y teflón® respectivamente.

1.2. Celdas de combustible (CC)

Una CC es una celda electroquímica, “*una pila galvánica que transforma la energía libre de combustión de un compuesto en energía eléctrica*” [2]. Las CC transforman la energía química a eléctrica en forma directa con baja o nula emisión de productos contaminantes. Es decir, un proceso de combustión térmica convencional es la sucesión de transformaciones *energía química – calor – trabajo mecánico – electricidad*; mientras que en una CC el camino es directo: *energía química – electricidad*.

Las CC están entre los dispositivos que pueden llevar a cabo una transformación eficiente de energía (*Figura 1.2.1, página 6*) y pueden hacerlo a partir de diferentes fuentes, renovables o no. Así, se puede hacer uso de hidrógeno molecular (H_2 , el elemento más abundante en el universo) obtenido mediante electrólisis del agua, o por reformación de biomasa o de combustibles fósiles. También es posible alimentar estas celdas con otros combustibles, tales como metano o metanol; que a su vez, pueden ser obtenidos a partir de biomasa o de combustibles fósiles (gas natural).

El no incluir en su proceso la conversión de energía térmica a mecánica, hace que las CC sean más eficientes que los sistemas de combustión interna o que las máquinas térmicas (*Figura 1.2.1, página 6*) [2,4,5]. Y el no contar con piezas móviles minimiza sus requerimientos de mantenimiento.

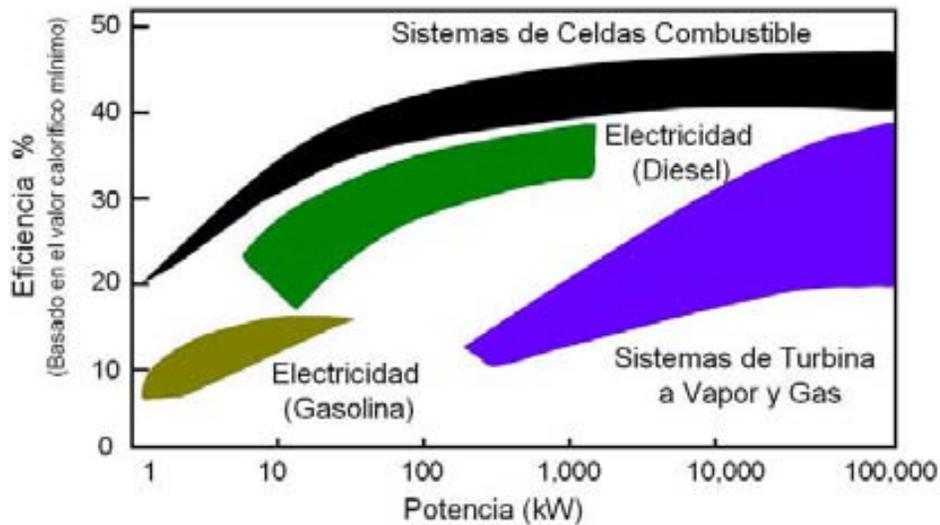


Figura 1.2.1. Eficiencia en sistemas de transformación de energía [3]

La CC funciona según el mismo principio que una batería (dos electrodos separados por un electrolito), con la diferencia de que en la CC los electrodos no se consumen como en la batería. Una CC puede producir electricidad tanto tiempo como un combustible (reductor) y un oxidante sean suministrados.

La idea original parte del jurista inglés y físico amateur William R. Grove cuando en 1839 descubrió el principio de la CC. Usando 4 celdas grandes que contenían hidrógeno y oxígeno, con las que producía electricidad para descomponer agua en hidrógeno y oxígeno en una celda más pequeña [6,7]. Ese fue el inicio, pero no fue sino hasta la década de 1960's en que la NASA demostrara alguna de sus aplicaciones prácticas al incluirlas para proveer energía en sus vuelos espaciales; desde entonces varias compañías alrededor del mundo han invertido en su desarrollo para conseguir un producto rentable.

Existen diferentes tipos de CC. El tipo de electrolito define propiedades importantes en la celda, particularmente la temperatura de operación, dependiendo del electrolito empleado será la temperatura a la que la celda trabaje y por lo tanto su empleo estacionario o portátil. Así la clasificación más conocida se basa en el electrolito que utilizan (*Tabla 1.2.1*).

El que una CC opere a altas temperaturas permite elevar la eficiencia, variar el combustible y no limitarse a H_2 de alta pureza y por el lado del catalizador, emplear catalizadores más baratos. El trabajar a baja temperatura implica el uso de platino como catalizador, el platino es susceptible de envenenamiento por intermediarios de reacción o impurezas en el combustible, lo que provoca pérdida de eficiencia en la celda. Sin embargo, trabajar a temperatura relativamente bajas como con la celda de combustible de membrana de intercambio de protones (CC tipo PEM, siglas en

inglés de “*Proton Echange Membrane*”) trae la posibilidad de aplicaciones portátiles para uso civil, militar y aeroespacial, con la posibilidad de miniaturización.

Tabla 1.2.1. Tipos de celdas de combustible [6,7]					
Celda de combustible	Electrolito	Ion transferido	Temperatura de operación (°C)	Combustible primario / Oxidante	Rango de potencia
De membrana de intercambio de protones (CC tipo PEM)	Polímero orgánico sólido, un ácido poli-perfluorosulfonado	H^+	60-100	H_2 / O_2	5 - 250 kW
Alcalina (CCA)	Disolución de hidróxido de KOH empapando una matriz	OH^-	90-100	Gas natural, H_2 / O_2	< 5 kW
De ácido fosfórico (CCAF)	H_3PO_4 líquido empapando una matriz	H^+	175-200	Gas natural, $H_2 / Aire$	200 kW
De carbonato fundido (CCCF)	Disolución líquida de Li, Na y/o carbonatos de potasio, empapando una matriz	CO_3^{2-}	600-1000	Gas natural, Coal gas / Aire	200 kW a MW
De óxido sólido (CCOS)	Óxido de zirconio sólido al que se le agrega una pequeña cantidad de Ytria	O^{2-}	600-1000	Gas natural, Coal gas / Aire	2 kW a MW

Comercialmente, las CC tipo PEM son dispositivos relativamente nuevos, su desarrollo comenzó en los años 1950's, las primeras aplicaciones fueron en sistemas espaciales y militares [6,8]. En los años 1960's hubo cierta incertidumbre en las CC tipo PEM cuando las CCA tuvieron éxito dentro del programa espacial norteamericano sumado a que los otros tipos de CC iniciaron su comercialización, pero no se dejó de trabajar en su desarrollo y cuando dentro de las mejoras comenzó a emplearse Nafion® como el electrolito sólido, resurgió el interés en estas celdas y hasta la fecha esta marca comercial de DuPont es la líder en la fabricación de PEM. Así en nuestros días el tipo de CC que emplea una PEM está muy cercana de una realidad comercial gracias al interés de la industria automotriz por encontrar un reemplazo para los motores de combustión interna, más aún, prototipos de vehículos eléctricos de celdas de combustible ya están listos para su introducción por varias compañías.

A raíz del auge de la tecnología de la CC tipo PEM y las complicaciones que surgen de emplear H_2 como combustible, comienza el interés por emplear el mismo tipo de dispositivo pero para oxidar metanol, así nacen las CCMD. El metanol es un combustible de fácil producción, no costoso, accesible y su manejo es más seguro que el del H_2 . Las CCMD son las únicas celdas de combustible que trabajan a baja temperatura (60-100 °C) y que no utilizan hidrógeno.

1.2.1. Reacciones y partes de la CC tipo PEM

Básicamente toda CC tipo PEM se compone de dos electrodos porosos de difusión gaseosa separados por un electrolito sólido (*Figura 1.2.2*), estos tres componentes representan el corazón de la CC tipo PEM, y se le conoce, en conjunto con el nombre de *ensamble membrana-electrodo* (MEA, siglas en inglés de “*membrane electrode assembly*”).

La semi-reacción en el ánodo libera electrones que son transportados a través de un circuito externo hacia los reactivos en el cátodo (*ecuaciones 1 y 2*). El circuito se completa por el transporte de iones desde ánodo al cátodo a través de la PEM (*Figura 1.2.2*). Además de obtener energía eléctrica útil y agua pura (*ecuación 3*), se desprenderá calor, producto de la resistencia de los componentes eléctricamente conductores (placas colectoras, difusores y electrodos). En una CC tipo PEM, el combustible primario es el hidrógeno y el oxidante es el oxígeno, siendo las reacciones en medio ácido:

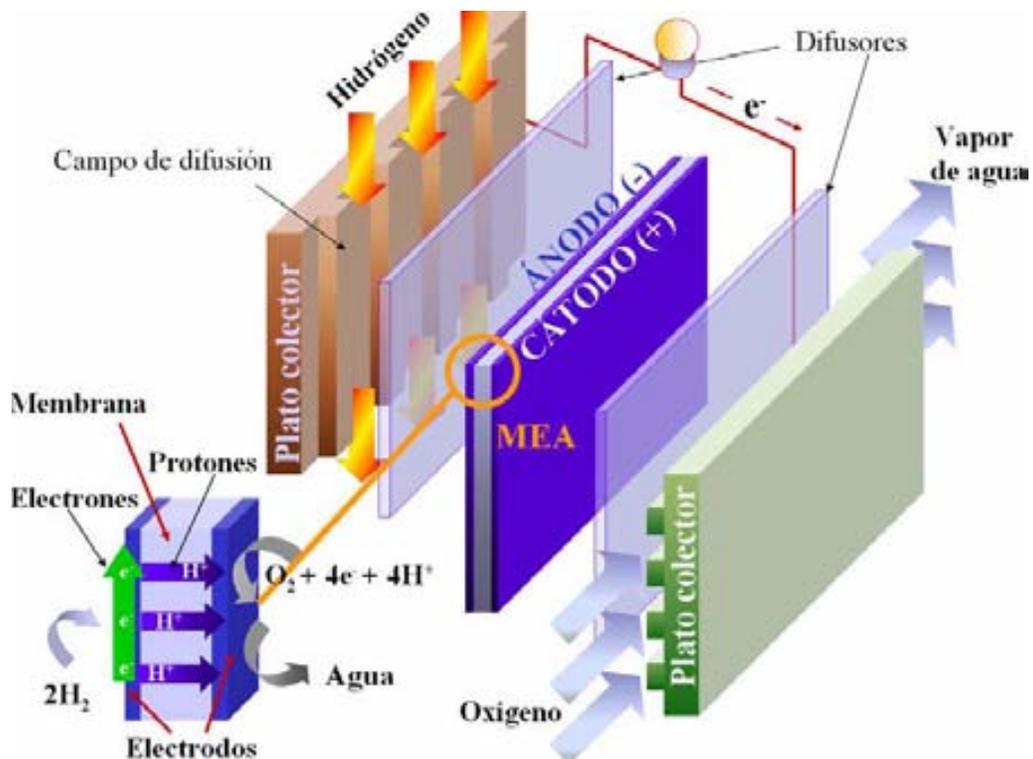


Figura 1.2.2. Componentes principales de una CC tipo PEM.

1.2.1.1. Difusores

Los *difusores (the backing layers)*, uno del lado del cátodo y otro para el ánodo, proveen el contacto eléctrico entre el electrodo y los colectores de corriente, además de difundir los reactivos a lo largo y ancho del área activa de los electrodos. El material estándar es tela de carbón o bien papel carbón (un material poroso y conductor), este material es usualmente hidrofóbico, pero es típico dar a los difusores un tratamiento con teflón® (PTFE) lo que aumenta su hidrofobicidad y su resistencia mecánica. El ser un material hidrofóbico asiste en el manejo del agua que entra y que se genera en la celda, poca o demasiada agua puede causar el paro de operación. El material correcto debe mantener la membrana húmeda, lo que es indispensable para el transporte protónico; por otro lado libera el exceso de agua en el cátodo que, en caso de llegarse a inundar, provocaría un impedimento para que los reactivos lleguen hasta los electrodos.

1. 2.1. 2. Ensamble membrana – electrodo (MEA)

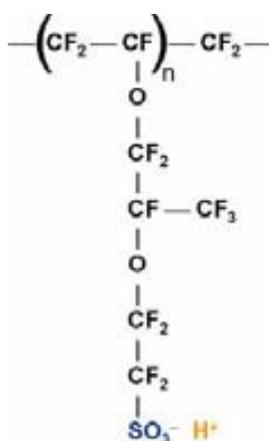
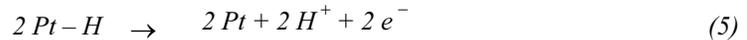


Figura 1.2.3. Nafion®

La *membrana* es un polímero orgánico sólido, usualmente es un ácido poli (perfluorosulfónico), el más reconocido es el Nafion® (Figura 1.2.3) cuyo grosor varía entre 50-175 μm , su apariencia varía dependiendo del fabricante pero se asemeja mucho al plástico conocido vulgarmente como “*pega-solo*”. La cadena principal fluorocarbonada del Nafion® está basada en el teflón®, los fuertes enlaces C–F lo hacen resistente al ataque químico y le otorgan resistencia mecánica, además de hacerlo fuertemente hidrofóbico. En cambio los iones de ácido sulfónico terminales de las cadenas laterales forman regiones hidrofílicas. Los iones negativos SO_3^- están permanentemente sujetos a la cadena y al estar hidratada la membrana, los iones H^+ se vuelven móviles, el movimiento iónico ocurre por protones (unidos a moléculas de agua) que pasan de sitio SO_3^- en sitio SO_3^- dentro de la membrana. Este detalle limita a la CC tipo PEM a operar en el rango de temperatura en que el agua es líquida ($< 100^\circ \text{C}$) para permitir la conducción iónica.

Ambos electrodos, ánodo y cátodo dependen del uso de catalizadores para incrementar la rapidez de las semi-reacciones pues a bajas temperaturas normalmente ocurren de forma muy lenta. Al igual que en otras reacciones catalíticas el reactivo se adsorbe en la superficie del catalizador (ecuación 4), tiene lugar la reacción, los productos se desorben y dejan el catalizador libre para otras moléculas de reactivo (ecuación 5).



Entre los pocos materiales que son capaces de adsorber el metanol en solución ácida, sólo el platino y sus aleaciones muestran estabilidad y actividades prácticas [9]. La catálisis ocurre en la superficie del metal que está expuesta, por lo que un electrodo masivo presenta el inconveniente de que el bulto del material no tiene una función en catálisis. Al trabajar con metales preciosos como en este caso, la mejor opción es emplear partículas muy pequeñas soportadas sobre materiales con una gran área superficial; matrices comunes en catálisis tales como alúminas, sílices, zeolitas, carbones. En la CC tipo PEM se emplea usualmente carbón. No obstante, las propiedades de los átomos superficiales difieren, partículas muy pequeñas pueden perder su carácter metálico [10] provocando la caída de actividad catalítica. Un tamaño promedio de partícula óptimo para una CC tipo PEM, parece ser de 3nm [11].

La baja rapidez de la reducción de O_2 (ecuación 2) es la reacción limitante en la celda, pues ésta es más de 100 veces más lenta que la semi-reacción de oxidación del H_2 , por lo que si es verdad que debe mejorarse el desempeño en el cátodo, no debe dejarse a un lado éste detalle; algo común es emplear cargas distintas de catalizador para cada electrodo, así como electrodos bi o tri-metálicos variando sus proporciones.

En laboratorio la forma típica para depositar la carga catalítica es su aplicación en forma de “tinta”, compuesta de el catalizador, el soporte (*carbón Vulcan[®]*), y un solvente con Nafion[®]. Dicha tinta puede aplicarse por dos vías para formar el MEA:

1. Directamente sobre ambos lados de la membrana.

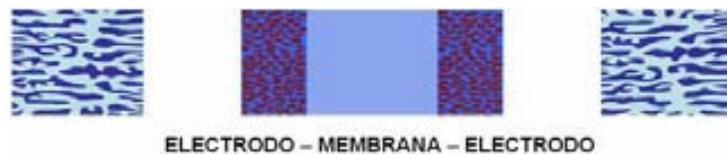


Figura 1.2.4. Capa activa aplicada sobre la membrana

2. Sobre los difusores, solamente en la cara del difusor que estará en contacto con la membrana.



Figura 1.2.5. Capa activa aplicada sobre el difusor

En cualquiera de las dos formas los difusores son adheridos a la membrana aplicando presión y calor (vulcanizado) para asegurar un contacto íntimo de los componentes.

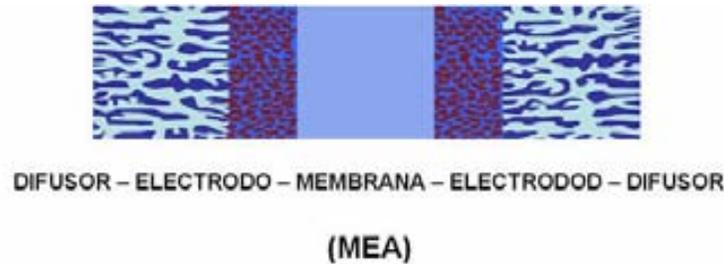


Figura 1.2.6. Posibilidades de armado del MEA.

1.2.1.3. Campo de flujo / placas colectoras

Las *placas colectoras* tienen dos funciones dentro de la celda. Al igual que los difusores, ayudan en el manejo de los reactivos y con la corriente eléctrica generada, de ahí que se les conozca como *campo de flujo / placas colectoras (flow fields/current collectors)*.



Figura 1.2.7. Campo de flujo en placa colectoras de grafito, ElectroChem®

El *campo de flujo* es un grupo de canales grabados en la superficie de la placa (Figura 1.2.7) en un área geométrica que cubra el área del MEA, funcionan como la primera forma de dispersión de los reactivos, evacuación de exceso de humedad y reactivos exhaustos; al mismo tiempo es una forma de ventilación natural contra el exceso de calor.

Dentro de una *monocelda* la placa sólo tendrá una cara con campo de flujo, pero de tratarse de un apilamiento (*stack*) varias monoceldas estarán conectadas en serie para aumentar el voltaje, en este caso la placa tendrá un campo de flujo en cada cara: una cara será para el ánodo de una celda y la otra cara será para el cátodo de otra celda. A ésta placa con doble campo de flujo se le conoce como "*placa bipolar*".

Como *placa colectoras* de corriente, es necesario contar con un material que sea buen conductor eléctrico; el material estándar en una CC tipo PEM es carbón. Es común que las placas sean de grafito o de carbón vítreo. Pero estos materiales aunque buenos conductores, son mecánicamente frágiles y el maquinado del campo de flujo implica equipo especial; detalles que limitan una producción en serie y aumentan costos.

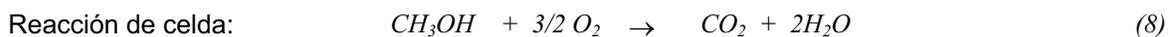
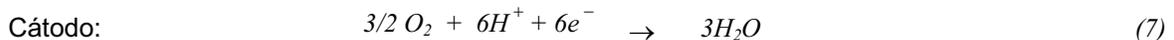
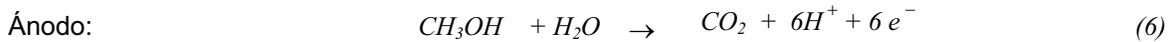
El acero inoxidable se ha visto como una buena alternativa para sustituir a las placas de carbón, debido a que como metal, es mecánicamente más resistente y se tiene un mejor manejo al momento de manufacturar, ampliando las posibilidades de diseño.

1.2.2. Celda de combustible de metanol directo (CCMD)

De entre todos los tipos de CC, las que emplean una PEM son atractivas para aplicaciones portátiles [12,13], en transporte y generación de energía estacionaria. El uso de H₂ trae consigo pormenores de generación, transporte y almacenamiento seguro y sostenible del combustible. Un combustible diferente de H₂ ultra puro, requiere ser reformado. Por lo que un combustible como el metanol que no necesita ser reformado, sino que puede ser oxidado directamente en la CC, de producción no tan costosa y cuyo almacenamiento y transporte son más seguros, lo convierte en el combustible ideal.

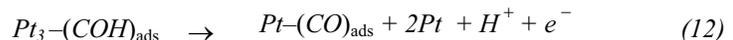
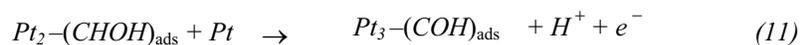
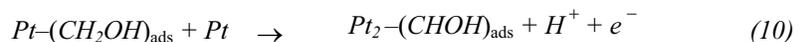
Al igual que el etanol, el metanol es una fuente alternativa de energía proveniente de la biomasa, que puede obtenerse mediante la síntesis a partir de materiales vegetales y que en la actualidad se produce mundialmente a gran escala mediante el procesamiento del gas natural [14].

En la CC, metanol líquido (diluido en agua) es oxidado directamente en el ánodo y el oxígeno del aire en los alrededores es el agente oxidante. La reacción global que tiene lugar en una CCMD es la reacción del metanol y oxígeno para producir electricidad, calor, agua y CO₂ (ecuación 8).

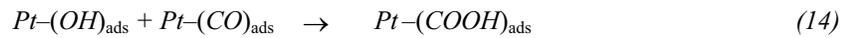
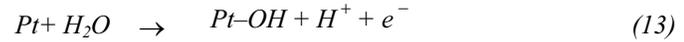


El conseguir que la oxidación anódica del metanol produzca CO₂, involucra una reacción de 6 electrones, lo que no podría realizarse en un sólo paso. Esto requiere necesariamente varios pasos con intermediarios de reacción presentes [15]. Así, el metanol es adsorbido, dándose una desprotonación secuencial que origina una serie de posibles intermediarios tales como formaldehído, ácido fórmico y CO.

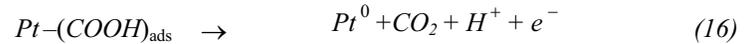
Para la oxidación de metanol sobre Pt, Hamnett [16] sugiere los siguientes pasos:



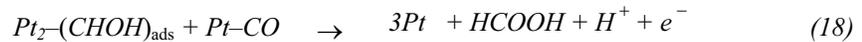
Seguida de la oxidación de CO:



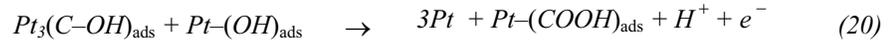
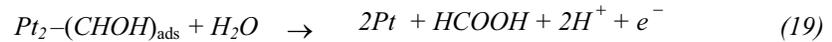
o



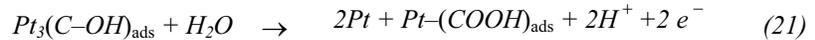
También se han propuesto las siguientes reacciones adicionales:



o



o



Existe un aspecto importante referente a la temperatura en la que la CCMD (50-100°C) opera:

1. Para que la reacción de celda (*ecuación 8*) se lleve a cabo, hay que pasar por los intermediarios de reacción, en especial el $(CO)_{ads}$.
2. A los 80° C el CO presenta una alta afinidad por el platino, obstruyendo sus sitios activos y envenenándolo, dejando insuficiencia de espacios para la adsorción de metanol y provocando la caída de corriente en la CC.
3. Con el aumento de la temperatura (120-130° C) se ayuda a transformar el CO en CO_2 , pero, al incrementar la temperatura por arriba de los 100° C el Nafion® se deshidrataría, atrofiando la conducción iónica [6].

Con respecto a este punto, Laborde *et al* [17] mencionan que la principal diferencia del mecanismo sobre platino masivo en medio ácido, es que la cantidad de $(CO)_{ads}$ que se forma en platino disperso es menor y que puede oxidarse directamente a CO_2 o a través del $(COOH)_{ads}$ (*ecuaciones 15-16*). Además de que se ha reportado [18] que las partículas de platino disperso tienen alta tolerancia al envenenamiento por $(CO)_{ads}$.

1.2.2.1. Eficiencia

La conversión de energía para una CC es:

$$\text{Energía química del combustible} = \text{Energía eléctrica} + \text{energía calorífica} \quad (22)$$

Un buena medida de la eficiencia η de conversión de energía para una CC es la relación del voltaje, o tensión a la cual esté operando y el voltaje máximo teórico. Para cualquier CC la eficiencia está dada por [6,19]:

$$\eta_{fc} = \frac{P_{fc}}{F_{in}} = \frac{\text{Potencia eléctrica de salida}}{\text{Flujo de combustible que entra}} \quad (23)$$

P_{fc} se obtiene del producto de la tensión y la corriente de salida.

$$P_{fc} = E \cdot I \quad (24)$$

La potencia del combustible que entra es el producto de la rapidez de consumo de combustible y su contenido de energía usualmente dado como entalpía (ΔH), término designado como el más grande valor calorífico. El consumo de combustible puede determinarse mediante la **Ley de Faraday**:

$$q = \frac{MI}{nF} \quad (25)$$

Donde M es el peso molecular (g/mol), I la corriente (A), n el número de electrones involucrados en la reacción y F la **Constante de Faraday** (96485.3 $\frac{C}{mol}$). Así:

$$F_{in} = q \cdot \Delta H_C^o = \frac{M(-\Delta H_C^o)}{nF} \cdot I \quad (26)$$

En el caso de celda combustible de H_2 , $-\Delta H_{C_{H_2}}^o = 1414894.68 \frac{J}{g}$ [20,21]. Por lo que:

$$\begin{aligned} F_{in} &= \frac{M(-\Delta H_{C_{H_2}}^o)}{nF} \cdot I = \frac{2.0158 \text{ g}}{\text{mol}} \left| \frac{141894.68 \text{ J}}{\text{g}} \right| \left| \frac{\text{mol}}{2} \right| \left| \frac{1}{96485.3 \text{ C}} \right| \cdot I \\ &= \frac{1.482 \text{ J}}{\text{C}} \left| \frac{\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}}{1 \text{ J}} \right| \left| \frac{1 \text{ C}}{\text{A} \cdot \text{s}} \right| \cdot I \\ &= (1.482 \text{ V}) \cdot I \end{aligned}$$

A la cantidad $\frac{M(-\Delta H_C^o)}{nF}$, se le conoce como "**Potencial termo neutral**" o "**reversible**", potencial que corresponde al máximo de energía posible (térmica y eléctrica) resultado de la reacción

electroquímica, que en el caso del H₂ está representada por la *ecuación 1* y cuya eficiencia puede calcularse con la *ecuación 27*:

$$\eta_{fc} = \frac{P_{fc} (V)}{1.482 V} \quad (27)$$

Si bien como se aprecia en la *Figura 1.2.1* con las CC se consiguen eficiencias mayores en comparación con otros dispositivos de transformación de energía eléctrica, debido a los cambios de entropía irreversible (TΔS), solamente la parte de la energía libre (ΔG) del total de la entalpía (ΔH) puede ser convertida en electricidad en una CC.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (28)$$

El máximo potencial teórico de la reacción corresponde a la energía libre a 25 °C y 1 atm de presión (ΔG°). Para la *ecuación 1*, ΔH_{fH₂O}^o = -286031.29 J, ΔS = -163.27 J/K y T = 25 °C (298.16 K) [20-22].

$$\Delta G^{\circ} = -28603.29 J - 298.16 K (-163.27 J/K) = -237349.27 J$$

El Potencial de celda puede obtenerse con la *ecuación 29* a partir de las *ecuaciones 26* y *28*.

$$\Delta E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (29)$$

Sustituyendo los valores en la *ecuación 29*, el potencial ideal estándar para la *ecuación 1* es:

$$\Delta E = \frac{-\Delta G^{\circ}_{reacción}}{nF} = \frac{-(-237349.27) J}{2 \cdot 96485.3 C} = \frac{237349.27 J}{192970.6 C} = 1.23 V$$

Así la máxima eficiencia teórica para una CC de H₂ es:

$$\eta_{fc} = \frac{1.23 V}{1.482 V} = 0.83$$

Ahora para una CCMD, representada por la reacción de celda en la *ecuación 8*, -ΔH_{C_{CH₃OH}}^o = 22690.15 J/g [20,21].

$$\begin{aligned} \frac{M(-\Delta H^{\circ}_{C_{CH_3OH}})}{nF} &= \frac{32.042 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{22690.15 \text{ J}}{\text{g}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6} \cdot \frac{1 \text{ C}}{96485.3 \text{ C}} \\ &= \frac{1.256 \text{ J}}{\text{C}} \cdot \frac{\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}}{1 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{s}} \\ &= 1.256 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\eta_{fc} = \frac{P_{fc} \text{ (V)}}{1.256 \text{ V}} \quad (30)$$

El $\Delta G_{reacción}^o$ de la [ecuación 8](#) puede obtenerse con la [ecuación 28](#) ó bien a partir de los valores de energía libre de formación de reactivos y productos [20]:

$$\Delta G_{reacción}^o = \left(\Delta G_f^o\right)_{CO_2} + 2\left(\Delta G_f^o\right)_{H_2O} - \left(\Delta G_f^o\right)_{CH_3OH} - \frac{3}{2}\left(\Delta G_f^o\right)_{O_2} \quad (31)$$

$$\Delta G_{reacción}^o = [-94.2598 - 2(56.6902) - (-39.73) - \frac{3}{2}(0)] \text{ kcal/mol} = -167.91 \text{ kcal/mol}$$

El potencial ideal estándar en una CCMD es:

$$\Delta E = \frac{-\Delta G_{reacción}^o}{nF} = \frac{-(-167.91) \text{ kcal}}{\text{mol}} \left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} \text{mol} & & & & & \\ \hline 6 & & & & & \\ \hline \end{array} \right. \frac{4186.8 \text{ J}}{1 \text{ kcal}} \left| \begin{array}{c|c|c|c|c|c} \text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{A} & & & & & \\ \hline 1 & & & & & \\ \hline \end{array} \right. \frac{1 \text{ C}}{\text{A}\cdot\text{s}} = 1.214\text{V}$$

La máxima eficiencia teórica para una CCMD es:

$$\eta_{fc} = \frac{1.214 \text{ V}}{1.256 \text{ V}} = 0.967$$

1.2.2.2. Evaluación de una CC

Al incrementar la temperatura de operación por arriba de 25°C, los valores de ΔH y ΔS cambian muy ligeramente, por lo que puede asumirse que no hay variación, pero T sí cambia. Entonces, el valor absoluto de ΔG disminuye y por lo tanto el máximo potencial de celda también disminuye.

En condiciones de *potencial a circuito abierto* (PCA), esto es, cuando la celda no está suministrando energía y sólo se puede medir el voltaje en las terminales de la celda, la tensión de celda debería ser igual al máximo potencial teórico, que no es otro que la FEM (*fuera electromotriz*) determinada a condiciones estándar, que para una celda H_2/O_2 sería 1.23 V (como se vio en la sección anterior) y para *metanol* / O_2 igual a 1.214 V. Pero en la práctica los valores del PCA se encuentran entre 0.9 – 1.15 V por monocelda en una celda H_2/O_2 [2,9,11,22]; al emplear metanol como combustible, el PCA disminuye aún más, pues debido a la cinética relativamente pobre de oxidación del metanol y la filtración de metanol del ánodo hacia el cátodo a través del electrolito polimérico (*crossover*), el PCA nunca se aproxima a la FEM. Por lo que al comparar el rendimiento entre ambas celdas, la

celda de hidrógeno es superior [11]. Un PCA por debajo de 0.9 V usualmente indica defectos en el MEA o la presencia de sustancias extrañas en la celda [8].

En una CC en operación el potencial disminuirá mostrando diferentes pérdidas. A estas diferencias de potencial en electroquímica se les conoce como polarizaciones o sobrepotenciales. La polarización bajo condiciones de demanda de corriente está determinada por la cinética de las reacciones de electrodo, por la estructura de la celda (geometría) y por el tipo de electrolito usado. De aquí recibe su nombre la “*curva de polarización*” o “*curva de descarga*” (Figura 1.2.8), gráfico característico que resume la variación del voltaje en una CC con respecto de la densidad de corriente, y es la forma más común de evaluar el desempeño de una CC.

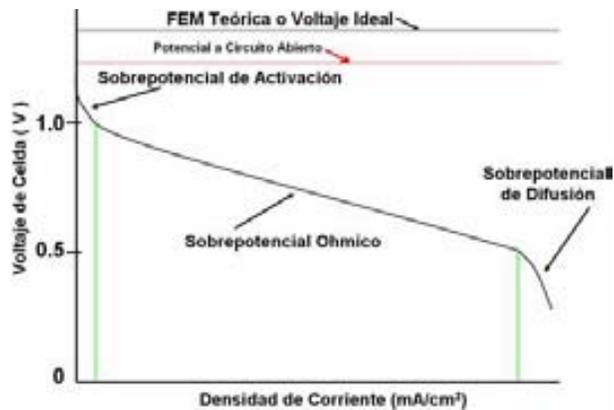


Figura 1.2.8. Curva de descarga característica de una CC.

El potencial de celda disminuye desde el valor de FEM hasta su PCA, a partir de ahí, el comportamiento de la celda puede describirse en función de tres sobrepotenciales notorios por los puntos de inflexión en la curva [8,11]:

Sobrepotencial de Activación. Surge como consecuencia de la cinética de las reacciones de electrodo, por el hecho de que el transporte de carga en cualquier material o proceso tiene una rapidez limitada.

Sobrepotencial Óhmico. Surge como consecuencia de la resistencia iónica y electrónica de los componentes de la celda.

Sobrepotencial de Difusión. Causados por procesos de difusión (gradientes de concentración o de presiones parciales). La ausencia de condiciones de equilibrio o un cierto retardo en alcanzar condiciones de estado estacionario son cuestiones que generan las diferencias de concentración. Existen pérdidas por activación y concentración tanto en ánodo como en cátodo,

mientras que las pérdidas óhmicas son principalmente debido a la resistencia eléctrica en el electrolito.

Varios investigadores han trabajado en el desarrollo de modelos que se ajusten al comportamiento de las CC, o bien usado ecuaciones empíricas que se ajusten a sus datos experimentales [22,24–33], ampliando cada vez más el conjunto de variables asociadas con el desempeño de la CC, como lo son factores de diseño en los canales del campo de flujo [34], el material de las placas colectoras [33-37], el transporte de masa en los electrodos [38], la carga catalítica en los electrodos, el soporte de la carga catalítica [39,40], la presencia de más de un metal como catalizador [5,9,41], la preparación del catalizador, el uso de membranas de intercambio protónico alternativas al Nafion® [9], la estequiometría de las reacciones, la temperatura de operación, y el flujo de alimentación.

En una CCMD un punto relevante es la concentración de metanol, la rapidez de oxidación de metanol se incrementa con la concentración. La concentración máxima está limitada entre 1M y 2 M, debido al fenómeno de *crossover*. En una concentración de 0.5 M, la velocidad de paso del metanol de ánodo a cátodo disminuye a un mínimo [9]. Al problema del *crossover* se suma el posible envenenamiento del platino, principalmente por el intermediario de reacción CO en el ánodo, lo que se ha controlado con la inserción de uno o más metales nobles además del platino, pero también actualmente los polímeros conductores como la PANI han resultado un interesante campo de aplicación para la oxidación de metanol conjugando con platino y otros metales nobles. Por lo que es de notar que la tecnología en la cual se basa la CCMD está muy avanzada para su uso con H₂/O₂, y al emplear el metanol en los mismos componentes es de esperarse que el cambio de combustible promueva adecuaciones, como membranas alternativas al Nafion® [42,43] y mejoras en el catalizador [44,45].

1.3. Matriz de polímero eléctricamente conductor

1.3.1. Generalidades de los polímeros conductores

La mayoría de los polímeros con aplicaciones tecnológicas no puede conducir la electricidad porque no tienen electrones libres que transporten carga eléctrica; la mayoría de ellos consiste en moléculas grandes con largas cadenas de átomos de carbono, y cada carbono tiene ocupados sus 4 electrones de valencia, resultando en un polímero inerte, estable y sin ninguna propiedad como conductor eléctrico [46]. Por lo tanto, al oír hablar de polímeros siempre surge la imagen clásica de un plástico aislante. Y un polímero conductor de electricidad se concibe como un plástico cargado (conductor extrínseco).

Los plásticos cargados son formados por un polímero (generalmente termoplástico) al que se le adicionan partículas metálicas (o grafito conductor), esto les da su capacidad conductora. En cambio los polímeros conductores de electricidad (también llamados metales sintéticos) son materiales avanzados que se diferencian de los plásticos cargados en que son intrínsecamente conductores. Los polímeros conductores son especies orgánicas que poseen un sistema π conjugado extendido. Las cargas deslocalizadas pueden moverse entre los elementos de la estructura (*Figura 1.3.1b*); los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces C=C (π) alternados con enlaces C-C (σ) a lo largo de la cadena [47-49].

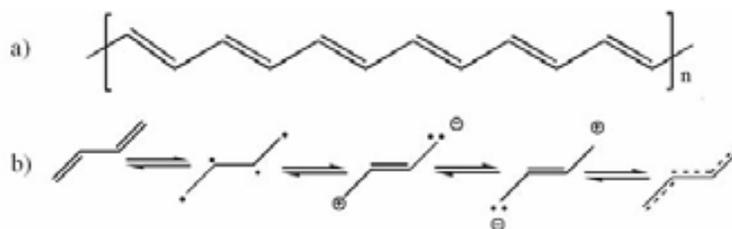


Figura 1.3.1. a). Estructura química del poliacetileno y b). Deslocalización de electrones en la molécula [50].

En la década de los setenta Heeger y MacDiarmid (en EEUU) y Shirakawa (Japón) [50-52] descubren y desarrollan el *poliacetileno* dopado conductor (*Figura 1.3.1a*), logro por el que se les otorga el Premio Nobel de Química 2000 [52]. Desde entonces, se ha encontrado que varios monómeros pueden formar polímeros conductores, comercialmente se encuentran varias familias importantes de metales sintéticos en el mercado; entre los más importantes destacan: el polipirrol, la polianilina y el politiofeno (*Figura 1.3.2*).

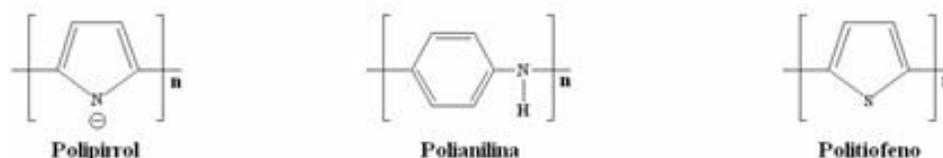


Figura 1.3.2. Tres unidades monoméricas que forman polímeros conductores [50].

El descubrimiento en 1973, del carácter metálico del polinitruro de azufre, polímero inorgánico, fue un primer paso esencial en el desarrollo de materiales poliméricos conductores [53]. Otro descubrimiento de gran importancia fue anunciado por el grupo del profesor Friend, en 1990, y se trata del desarrollo del primer diodo electro luminiscente basado en un polímero conductor [53].

Por polímero conjugado se entiende una macromolécula cuyo esqueleto está constituido de átomos de carbono, o de heteroátomos, cada uno de los cuales es poseedor de un orbital molecular de tipo π . Estos orbitales moleculares se deslocalizan a lo largo de las cadenas. En el caso hipotético de cadenas infinitas de átomos, las energías de los orbitales moleculares estarían muy cercanas entre sí y formarían una banda electrónica continua. La banda electrónica

desocupada de mayor energía es llamada banda de valencia; la banda de menor energía ocupada por electrones es llamada banda de conducción. Ambas están separadas por un intervalo de energía inaccesible a los electrones, conocido como banda prohibida. En un polímero conjugado en estado neutro, la banda prohibida tiene una energía que varía comúnmente entre 2 y 3 electrones volt (eV) lo que los ubica en la categoría de los aislantes o en la de los semi-conductores. De aquí se puede comprender la facilidad con que los polímeros conjugados pueden ser oxidados o reducidos. Mediante reacciones químicas o electroquímicas se puede convertir un material neutro, aislante, en uno cargado, o dopado, conductor de la electricidad. Como se puede agregar o remover electrones π fácilmente a cadenas de polímeros conjugados, éstos presentan potenciales de ionización bajos y afinidades electrónicas elevadas. Las reacciones de dopado no afectan la cohesión de la estructura química que es mantenida esencialmente por los electrones σ [53].

El interés en el desarrollo de estos materiales ha alcanzado gran auge, en un principio debido a su potencial, y con el avance de su estudio varias aplicaciones específicas surgieron en el campo de la microelectrónica. Ejemplos de ello es la fabricación de PCBs/Circuitos Impresos (ELASBERG – Alemania, ORMECON – Francia, ATOTECH – Francia) [47], Displays Poliméricos Electroluminiscentes (UNIAX – EEUU, CDT – Inglaterra) y Condensadores (NEC – Japón, MATSUSHITA/PANASONIC – Japón) [47,51], Conectores y ensamblaje de equipos (CIDETEC – España) [47]; la fabricación de películas o recubrimientos de protección antiestáticos o disipación electrostática (PANIPOL – Finlandia, BAYER – Alemania, DSM – Holanda, ORMECON – Alemania) [47]; recubrimientos anticorrosivos para protección de sustratos metálicos, estos materiales pasivan y ennoblecen metales no nobles (ORMECON – Alemania, DMS – Holanda) [47,51]; tejidos y fibras conductoras (MILLIKEN – EEUU, ONERA – Francia) [47] o TEI “Textiles Electrónicos Interactivos –*Textiles Inteligentes*–” (AITEK – España) [54,55]. Otras aplicaciones técnicas implican su uso en electrodos de baterías, displays electrocrómicos y en electrocatálisis [51]; también son sobresalientes sus buenas propiedades de absorción de radiación electromagnética (especialmente IR y microondas), lo que favorece su empleo en telecomunicaciones, informática y electrónica. Sumando a sus aplicaciones se encuentran las ventajas agregadas como ligereza, menor costo y fácil síntesis. El rango de utilidad de estos materiales puede contemplarse mediante el amplio espectro de conductividad ajustable que cubren los polímeros conductores (*Figura 1.3.3*)

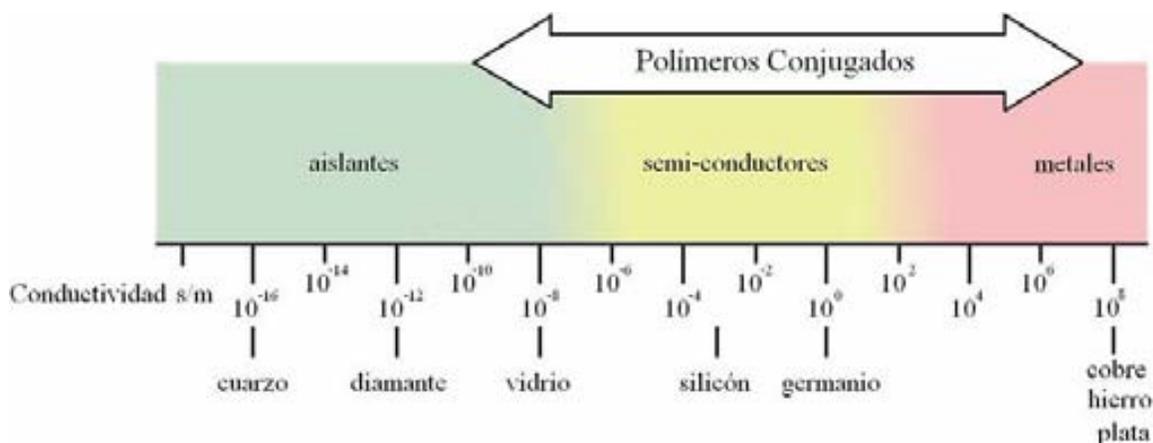


Figura 1.3.3. Comparación de la conductividad de los polímeros conductores con otros materiales [56,57].

El descubrimiento de los Premios Nobel de Química 2000, se basa en que ellos observaron que al oxidar el poliacetileno con cloro, bromo o yodo en fase vapor, se dotaba a éste con propiedades metálicas, incluyendo un incremento de 10^9 veces en su conductividad eléctrica original. Al tratamiento con halógenos se le llamó “*dopado*” por analogía con el dopado de semiconductores. La conjugación de enlaces π no es suficiente para que el polímero tenga una alta conductividad. Es necesario incluir acarreadores de carga en la forma de electrones extra o cargas positivas “huecos” en el material; esto es lo que el dopante hace, remover o adicionar electrones al polímero [56].

La conductividad del polímero varía con el estado de oxidación, aumenta progresivamente tanto como sea oxidado. La oxidación supone la formación de radicales *cation* también llamados *polarones*, o de *dicationes (bipolarones)* a lo largo de la cadena del polímero. El principio de electroneutralidad se mantiene por la incorporación de contraiones (*aniones*), el “*anión dopante*” [48,56].

Existen dos principales formas de sintetizar polímeros conductores, la química y la electroquímica. Casi todas las síntesis electroquímicas son polimerizaciones *radical-radical* por oxidación aniónica, y varias síntesis químicas son polimerizaciones por condensación [57]. En muchos casos, se prefiere la electropolimerización a la oxidación química, porque la oxidación anódica es un proceso rápido y sencillo, sólo se necesita el monómero y un disolvente adecuado. Se puede trabajar a temperatura y presión ambiente, condiciones nada restrictivas. Aunque para aplicaciones específicas, una atmósfera inerte y control de temperatura son útiles. Además de que con la síntesis electroquímica el polímero queda adherido al sustrato deseado y el dopado se realiza de manera simultánea a la polimerización.

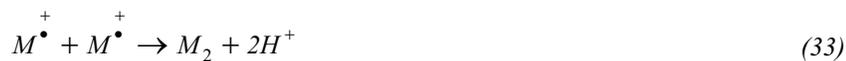
La electrosíntesis de un polímero implica la formación de un depósito en la superficie de un electrodo, lo que involucra la formación de una especie propagante “*nucleación*” y diferentes etapas

de crecimiento. El mecanismo de electropolimerización aún no ha sido completamente entendido, pero se sabe con certeza que el primer paso es la oxidación del monómero a un *radical-cation* que da inicio a la propagación del proceso de polimerización:



En la literatura se encuentran 2 vías propuestas para el inicio de la polimerización:

1. Policondensación de radicales-cation [48,58,59]



2. Radical cation con monómero [48,60]



El potencial necesario para oxidar el monómero siempre es mayor que el requerido para oxidar el polímero, así los dos procesos (formación de la película y su oxidación) ocurren simultáneamente. Pero la oxidación monomérica tiene lugar a sobrepotenciales más bajos sobre el polímero que sobre el metal [58].

1.3.2. Polianilina (PANI)

La PANI es conocida desde 1862 [61], en ese entonces se empleaba en tintes e impresiones y se le llamaba "*anilina negra*". Hoy en día la PANI es uno de los polímeros conductores más importantes y más ampliamente estudiados [62]; junto con el polipirrol ha recibido atención considerable por sus propiedades novedosas tales como buena estabilidad en condiciones ambiente, alta conductividad eléctrica, fácil procesado, ligereza, así como su aplicación potencial como escudo ante radiación electromagnética y en recubrimientos anticorrosivos [63]. Al contrario de la mayoría de los polímeros conductores, la PANI puede prepararse en solución acuosa [64] y sintetizarse fácilmente mediante métodos electroquímicos o químicos [65]. La síntesis por vía química es útil cuando se desea lograr una alta producción, pero para ciertas aplicaciones se ha preferido la preparación electroquímica, entre otras ventajas debido a lo relativamente sencillo del control que se puede tener en las condiciones experimentales, las cuales afectan la estabilidad tanto como las propiedades químicas, eléctricas y electroquímicas del polímero [66]. Entre todos los polímeros conductores, sólo la PANI es el único donde las propiedades no sólo dependen del estado de oxidación sino también de su *estado de protonación / nivel de dopado* y de la naturaleza del agente dopante [67].

1.3.2.1. Generalidades sobre la PANI

La PANI puede considerarse como un término general que describe diferentes materiales obtenidos de la polimerización oxidativa de la anilina [68]. La PANI puede existir en 4 diferentes estados de oxidación [61] que pueden diferenciarse unos de otros por el número de anillos quinoides o benzenoides que contienen [69] y por el color que adquiere en cada estado. Las tres formas bien definidas como no conductoras son la *leucoesmeraldina base*, que es la forma totalmente reducida; la *esmeraldina base*, forma parcialmente oxidada y la *pernigranilina base* forma totalmente oxidada (Figura 1.3.4). La *esmeraldina sal* es también una forma parcialmente oxidada y es la única altamente conductora, de aquí el origen del interés por este material [61,69,70].

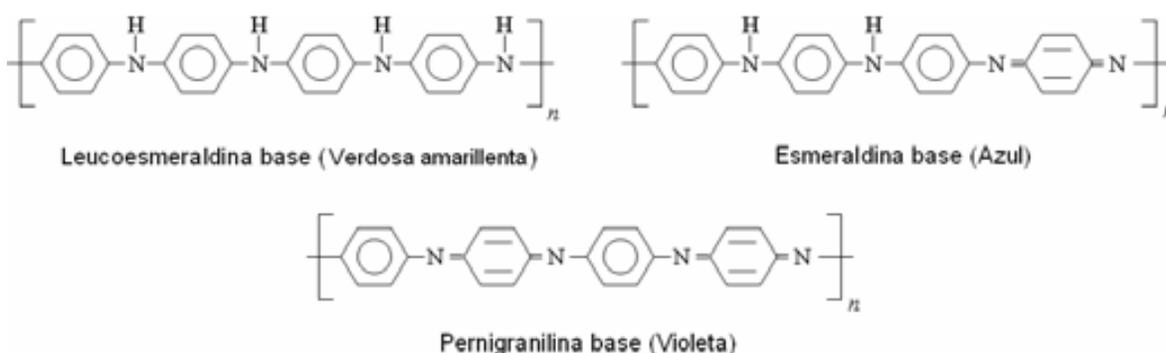


Figura 1.3.4. Formas no conductoras de la PANI.

Como se mencionó en la [sección 1.3.1](#), al oxidar el polímero se pueden formar ya sea radicales catión o bien dicaciones, por lo que la esmeraldina sal puede presentar dos posibles organizaciones como *polarón* o como *bipolarón* [69], [Figura 1.3.5](#).

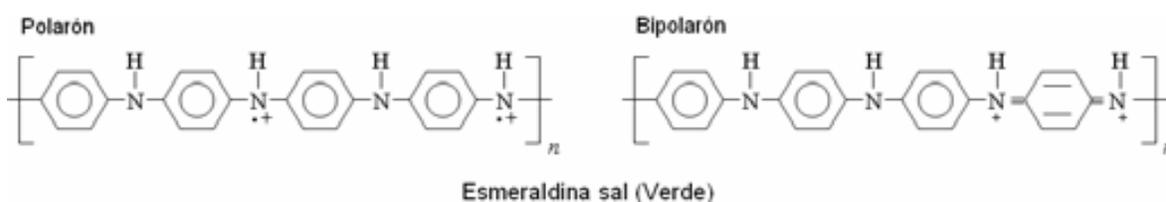


Figura 1.3.5. Forma conductora de la PANI, esmeraldina sal.

Como polarón, el polímero posee cargas deslocalizadas, lo que le permite alcanzar valores de conductividad metálicos. Al aumentar el grado de oxidación, se forman bipolarones, lográndose valores de conductividad máximos, pero el aumento de la presencia de bipolarones también puede ser indicio de una disminución de conductividad ya que indicaría el inicio de una desprotonación hasta alcanzar la forma de esmeraldina base.

La esmeraldina sal se obtiene fácilmente (*Figura 1.3.6*) mediante la protonación de la esmeraldina base o por la oxidación de la leucoesmeraldina base [70], lo que se puede conseguir con la exposición a ácidos o por dopado oxidativo, respectivamente [71]. En medios ácido u oxidante los sitios amina son fácilmente protonados; la forma conductora se sintetiza mejor en medio ácido [72].

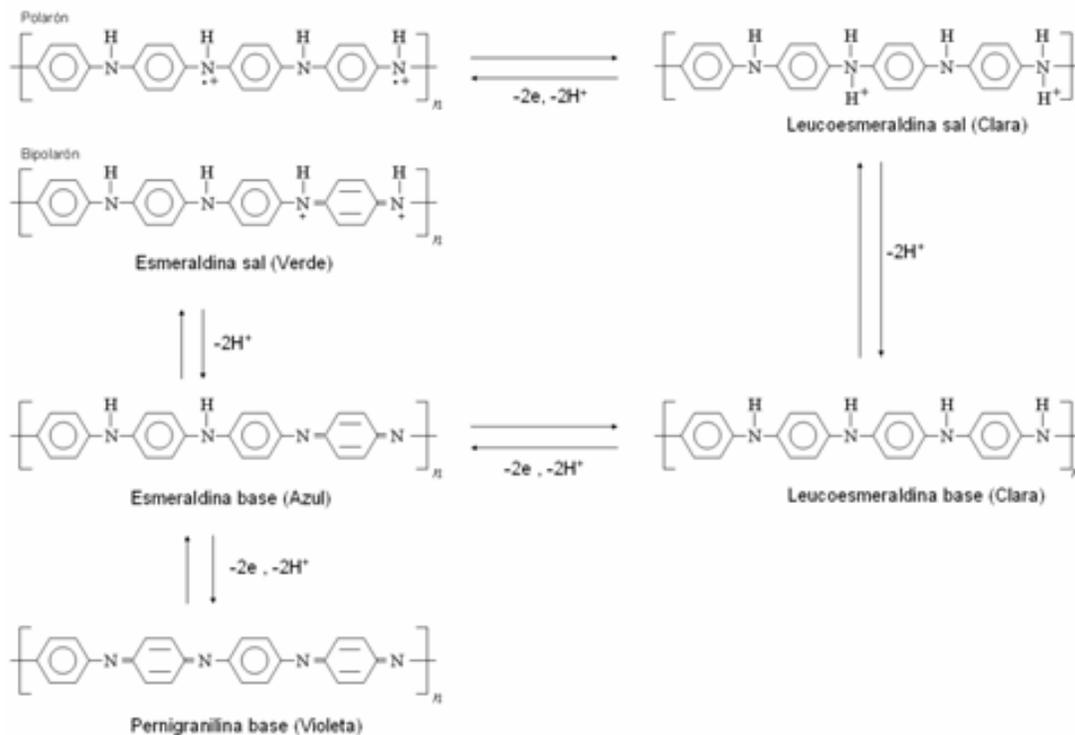


Figura 1.3.6. PANI, equilibrio redox.

La PANI protonada con ácidos inorgánicos (*Tabla 1.3.1*) es difícil de procesar. En el estado conductor no puede ser disuelta o fundida por debajo de su temperatura de descomposición [62], pero la esmeraldina base sí puede serlo.

Tabla 1.3.1. Solubilidad de PANI- SO_4^{2-} en varios solventes [73].

Solvente	Esmeraldina sal	Esmeraldina Base
Agua	Insoluble	Insoluble
Acetona	Insoluble	Insoluble
Formaldehído	Insoluble	Insoluble
Benceno	Insoluble	Insoluble
Acetonitrilo (ACN)	Insoluble	Insoluble
Etanol (95%)	Insoluble	Insoluble
Propileno carbonato	Insoluble	Insoluble
Ácido acético glacial	Muy ligeramente soluble	Ligeramente soluble
Ácido acético 80%	Muy ligeramente soluble	Ligeramente soluble
Dimetilformamida	Insoluble	Soluble
Dimetilsulfóxido	N/A	Soluble
Piridina	Insoluble	Soluble
Ácido nítrico (conc.)	Se descompone	Se descompone

M. Vailčnik *et al.*, [74] determinaron que para fines de análisis (peso molecular promedio), el mejor solvente para la esmeraldina base es una mezcla de NMP (1-metil-2-pirrolidiona), TEA

(trietilamina) y LiCl. En cambio R. Echeverría *et al.* [75] comentan que empleando ácidos protónicos funcionalizados en lugar de dopar con ácidos inorgánicos comunes se mejora la solubilidad en solventes orgánicos y la miscibilidad con diferentes polímeros dieléctricos de la sal PANI. Por otro lado K. Shannon y J.E. Fernández [76] prepararon un material soluble en agua dopando a la PANI con Poli (ácido estirensulfónico), lo cual ya había sido realizado anteriormente pero el material obtenido se reportó como soluble en solventes orgánicos [77,78].

1.3.2.2. Síntesis electroquímica

Los métodos químicos de preparación carecen de un control preciso en las condiciones de reacción [79] y el problema de solubilidad podría causar inconvenientes al desear aplicar el polímero como película sobre un sustrato. Sin embargo, no es el caso de los técnicas electroquímicas de preparación, donde sobre un electrodo inerte (regularmente Pt, Au, Ni) que sirve como agente oxidante [60], el polímero queda adherido a la superficie del sustrato como resultado de su síntesis.

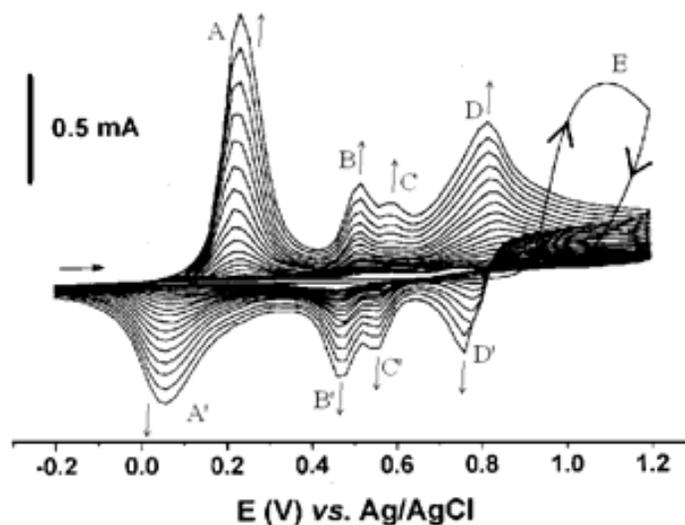


Figura 1.3.7. Típico voltamperograma cíclico del crecimiento de una película PANI (Oro como sustrato, sol. acuosa de anilina y H_2SO_4) [64].

Las técnicas electroquímicas comprenden métodos potenciodinámicos, potencioestáticos y galvanostáticos; entre ellos se considera que con la aplicación de ciclos de potencial (método potenciodinámico) se pueden conseguir películas con adhesión, uniformidad y propiedades ópticas superiores [64,79]. La Figura 1.3.7 muestra un típico voltamperograma cíclico del crecimiento de una película PANI, donde el incremento en la corriente con cada ciclo es una medida directa del incremento de la superficie del polímero y una medida de su rapidez de crecimiento [52].

El pico anódico “E” (Figura 1.3.7, página 25) se presenta durante el primer ciclo de potencial aproximadamente en 1V / ECS (electrodo de calomel saturado) y corresponde a la oxidación de la anilina [80], que forma radicales catión (Figura 1.3.8); conforme avanza el ciclado, este pico disminuye y finalmente desaparece.

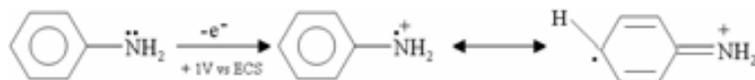


Figura 1.3.8. Oxidación de la anilina a radical catión.

La polimerización de la anilina podría llevarse a cabo conforme a la ecuación 33 de la forma siguiente. Después de la formación del radical–catión, continúan reacciones de acoplado, desprotonación y oxidación de un electrón, que regenera el sistema radical–catión:

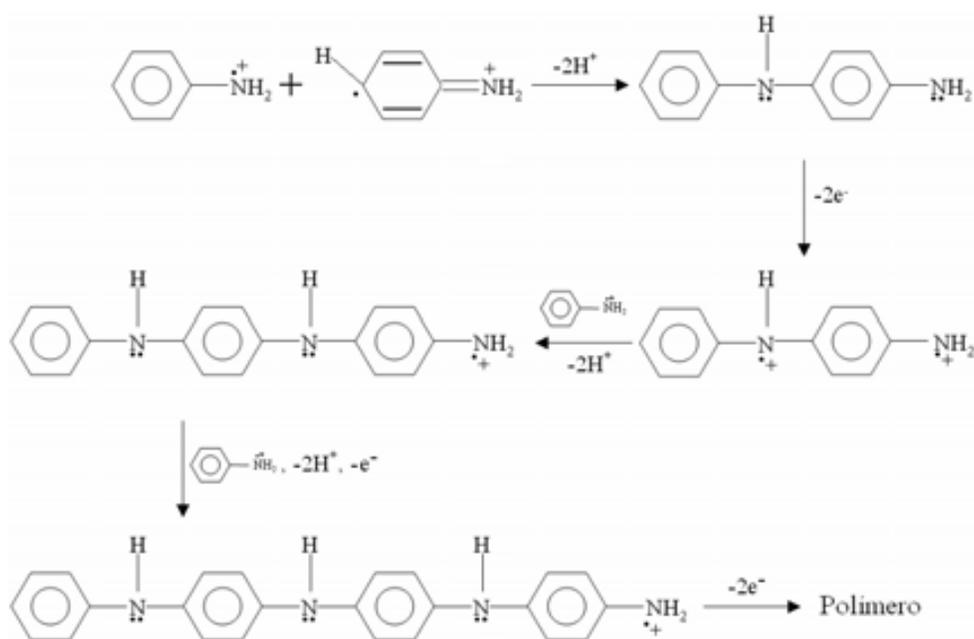


Figura 1.3.9. Polimerización de la anilina por policondensación de radicales–catión.

Para el segundo ciclo ya pueden apreciarse los 2 pares de picos principales *A/A'* y *D/D'* (Figura 1.3.7) y también los dos pares de picos menores intermedios *B/B'* y *C/C'* (Figura 1.3.7). El pico anódico “A” es asignado al paso a la forma conductora (leucoesmeraldina / esmeraldina) con la formación de polarones. Ya que la organización bipolarónica no involucra transferencia de carga no puede verse en el voltamperograma [81]. El pico “D” corresponde al paso a la forma totalmente oxidada o completamente desprotonada (esmeraldina / pernigranilina) [81,82], aunque también se cree que en esta zona se encuentra la formación del bipolarón [79,80]; no menos importante es el hecho de que se ha observado que a potenciales más positivos que el pico “D” (sin la oxidación de anilina), hay un incremento del peso del depósito y que el polímero crece tanto como la especie oxidada que se produce en el pico “D” se genere [64]. También H. Lund *et al.* [51] mencionan que

no se observa deposición fuera del rango donde el monómero y pequeños oligómeros se oxidan. En general la forma y la posición de los picos depende de varias variables experimentales como las condiciones de preparación, rapidez de barrido de potencial, la composición del electrolito soporte, etc.

Los pares de picos *B/B'* y *C/C'* localizados entre los dos pares principales corresponden a productos de degradación formados durante la electrosíntesis, que usualmente se identifican como los pares redox *p-quinona/p-hidroquinona* y *p-quinoinmina/p-aminofenol* [80,83]. No obstante, más recientemente S-Y Hong *et al.* [84], asignaron a estos picos la oxidación de especies diméricas, entre ellas *p-aminodifenilamina* (*B/B'*) y *benzidina* (*C/C'*), identificándose como los mayores intermediarios en la reacción de polimerización de la anilina en medio ácido [70].

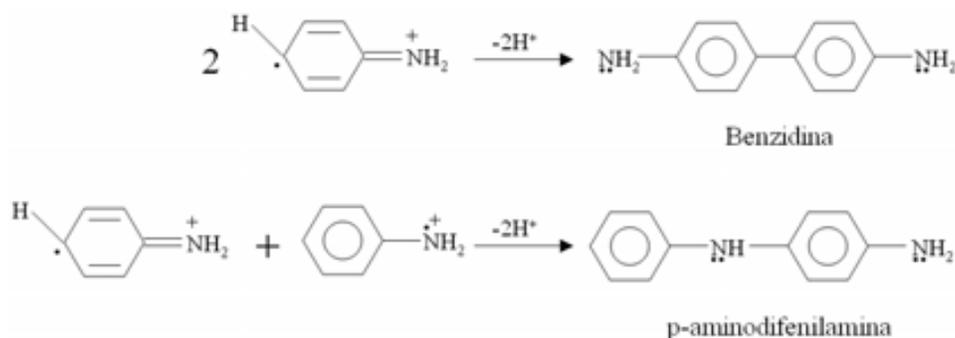


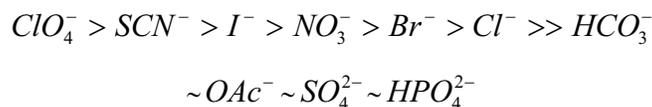
Figura 1.3.10. Dimerización de radicales catión de anilina a benzidina y a *p-aminodifenilamina*.

1.3.2.2.1. Contraíón, el anión dopante

El contraíón puede ser desde un ion inorgánico simple, hasta moléculas orgánicas de tamaño considerable. Como electrolito soporte, se prefieren solventes inorgánicos como acetonitrilo, nitrobenzono o nitrometano; pero también se usa agua, disoluciones de H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (ácido trifluorometanosulfónico) o sales fundidas [60].

Aunque la calidad del polímero se ve muy influenciada por factores como impurezas, material del electrodo, presión, concentraciones, temperatura y co-monómeros; el punto crítico es la densidad de corriente, la formulación del electrolito, y especialmente el *anión* dopante. Las propiedades del contraíón influyen de manera importante las propiedades del polímero. R. Pauliukaite *et al.* [72], observaron que se conseguían mayores corrientes en el pico "A" cuando empleaban soluciones de HCl ó HNO_3 y corrientes más bajas al emplear H_3PO_4 ó H_2SO_4 , por lo que la carga del anión refleja un efecto mayor que el tamaño del contraíón ($\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^-$). La movilidad del anión es el factor más importante. S-J. Choi y S-M. Park [64] atribuyeron las diferencias de

comportamiento de crecimiento PANI al efecto hidrofóbico de los diferentes electrolitos y que puede explicarse por la serie de Hofmeister de los aniones:



La serie representa la *hiofilidad*, la afinidad que tienen los aniones para permanecer en solución, por lo que la rapidez de la reacción de polimerización será mayor en H₂SO₄ que en HClO₄, obteniéndose diferentes morfologías. El crecimiento lento también puede conseguirse disminuyendo la concentración de anilina [59] y disminuyendo la temperatura [85]. Un crecimiento lento genera una película con estructura más compacta, lisa, con distribución uniforme y mejor adherida a la superficie del electrodo. Por lo tanto, un crecimiento acelerado acarrea una superficie rugosa (escamosa) y adhesión pobre. Cuanto más compacta es la película de polímero la conductividad de la PANI mejora [85].

La selección de un ácido en particular influencia las propiedades de la PANI. Algunas aplicaciones requieren un método específico de protonación. Si no hay ácido la conductividad es baja. Alta concentración de un ácido reduce la conductividad de la PANI, y si es mayor a 5M, el polímero no tiene conductividad [86].

Un aproximado del espesor de la película se puede calcular de la cantidad de carga requerida para pasar de la forma reducida leucoesmeraldina a la forma parcialmente oxidada esmeraldina sal de acuerdo con la *ecuación 36* [87]:

$$d = \frac{Q_A M_W}{zFA\rho} \quad (36)$$

Donde Q_A es la carga bajo el pico "A" en la voltamperometría cíclica (*Figura 1.3.7*) del último ciclo de síntesis PANI, M_W es el peso molecular de la anilina, $z = 0.5$ es el número de electrones/unidad de anilina, A es el área del electrodo, ρ es la densidad específica de la anilina y F es la constante de Faraday.

1.3.2.3. Conductividad

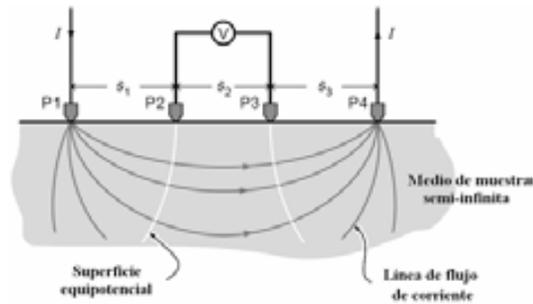


Figura 1.3.11. Método de las cuatro puntas para la medición de la conductividad eléctrica [88].

La forma más común de medir la conductividad de este tipo de materiales es mediante la técnica conocida como el “método de las cuatro puntas”. A partir de una muestra en polvo separada del sustrato (en el caso de la síntesis electroquímica) se obtiene una pastilla comprimida (*pressed pellet*). En la prueba de los cuatro puntos (*Figura 1.3.11*) se colocan 4 “sondas” o “pruebas” (electrodos) a lo largo de una línea, separadas por una misma distancia “*s*” sobre la superficie de una muestra delgada; se hace pasar una corriente a través de la muestra por medio de las *sondas exteriores P1 y P4*, conocidas también como *sondas de fuerza*; el flujo de corriente establece un gradiente de potencial *V* que es medido en las *sondas interiores P2 y P3* (o *sondas sensoras*). Ya que la corriente entre las sondas interiores es extremadamente pequeña y que las caídas de potencial debidas a la resistencia en cables y contacto de sondas interiores es despreciable, se tiene la seguridad de que la medición de la diferencia de potencial es igual a la diferencia de potencial a través de la muestra.

Si la muestra es larga y gruesa, ambas, dimensiones en magnitudes mayores que *s*, la resistividad “*ρ*” del material se calcula mediante la *ecuación 37* [89]:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) = 2\pi s R \quad (37)$$

Si la muestra es lo suficientemente delgada la resistividad eléctrica está dada por [88]:

$$\rho = \frac{2\pi s \left(\frac{V}{I} \right)}{\left[\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right]} \quad (38)$$

La conductividad “*σ*” puede obtenerse a partir de que ésta es recíproca a la resistividad *ρ*, $\sigma = \frac{1}{\rho}$.

La conductividad del polímero neutro es baja (10^{-7} – 10^{-5} S/cm) pero al ser oxidado, la conductividad del material puede aumentar progresivamente hasta alcanzar valores de entre 10 y 10^4 S/cm. La conductividad también puede aumentar con el espesor de la película [48,89]. En la literatura se encuentran valores de conductividad para la PANI de 200–300 S/cm, o tan altos como 1000 S/cm [90].

1.3.2.4. Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de Infrarrojo (espectroscopía IR) trata la parte Infrarroja del espectro electromagnético:

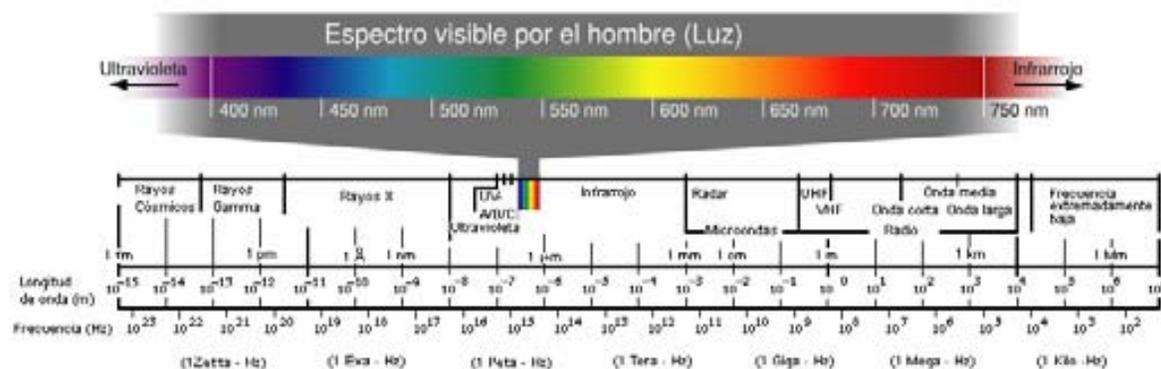


Figura 1.3.12. Espectro electromagnético [91].

Debido a su gran amplitud, el infrarrojo suele dividirse en tres regiones; infrarrojo cercano, medio y lejano; el nombre de las 3 regiones IR parte de su relación con el espectro visible. El parámetro más usado en la espectroscopía de infrarrojo es el número de onda ($1/\lambda$ cm^{-1}); así el infrarrojo abarca al número de onda comprendido entre 12800 y los 10 cm^{-1} . El *infrarrojo lejano* (adyacente a microondas) está aproximadamente entre 400 y 10 cm^{-1} , posee baja energía y puede usarse en espectroscopía rotacional. El *infrarrojo medio o fundamental*, aproximadamente entre 4000 y 400 cm^{-1} , puede emplearse para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. El *infrarrojo cercano* (14000 – 4000 cm^{-1}) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas [92].

El efecto del IR sobre la materia orgánica es producir deformaciones en los enlaces de las sustancias. El IR medio es la región de importancia analítica, se utiliza normalmente en determinación estructural. En su mayoría todos los materiales orgánicos e inorgánicos pueden manifestar una serie de bandas de absorción, cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace dentro de la molécula, el conjunto constituye una forma de identificar al compuesto, que tiene un comportamiento único frente a un haz IR. No existen dos espectros

iguales. El espectro es originado principalmente por el estiramiento vibracional y cambios angulares dentro de la molécula [93].

Actualmente los espectrofotómetros FTIR (siglas en ingles de *Infrarrojo de Transformada de Fourier*) han desplazado a espectrofotómetros con monocromador (dispersivos), con lo que ahora se tiene acceso a toda la región IR. Al medir una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en la señal o la cantidad de un enlace en particular, potencialmente útil para medir el grado de polimerización en la manufactura de polímeros [92].

El espectro FTIR de la anilina, unidad monomérica de la PANI, presenta bandas en **3442**, **3360** cm^{-1} y un hombro (*Figura 1.3.13*) que se asignan a estiramientos del enlace **N-H** como en el caso de una amina primaria; en cambio en la PANI, el espectro IR sólo presentará una banda dentro de la región $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ tal como una amina secundaria.

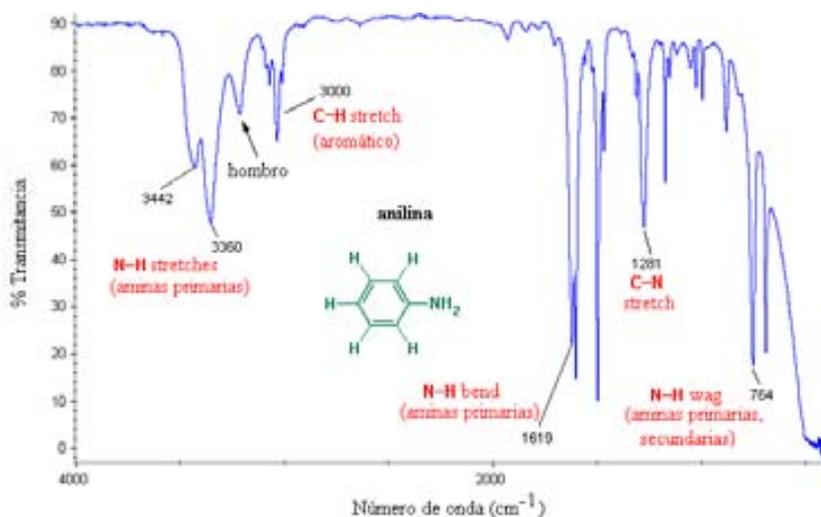


Figura 1.3.13. Espectro FTIR de la anilina [94].

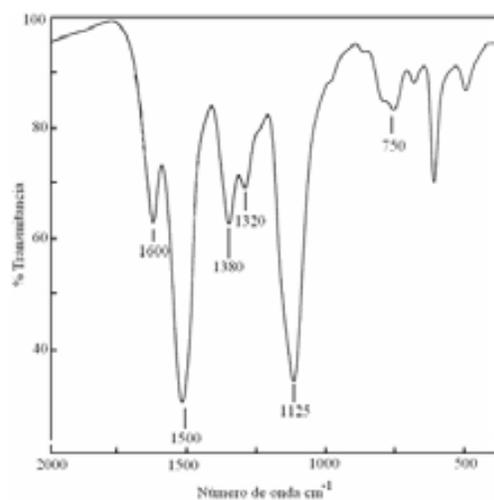


Figura 1.3.14. Espectro FTIR de PANI-SO₄²⁻ [95].

La *Figura 1.3.14*, representa la **región de huella digital** IR de la PANI. Las bandas en **1600** y **1500** cm^{-1} se asignan al estiramiento vibracional del grupo **-C=C-** en los anillos quinoide y bencenoide respectivamente [95-107], o simplemente a la presencia de dichos anillos; los cambios en estas dos bandas son indicativo de la transición de anillos bencenoide-quinoide [102]. Las bandas en **1380** y **1320** cm^{-1} se asignan al estiramiento del enlace **C-N** [95-107], usual en aminas aromáticas

secundarias. La banda en 750 cm^{-1} se asigna a la deformación fuera del plano de C-H (aromática) [95-107]. Algunos autores asignan la banda en 1125 cm^{-1} a la unidad quinoide dopada $\text{B-NH}^+=\text{Q}$ en la PANI sal de esmeraldina [95,100,103], por lo que puede asumirse como una medida del grado de deslocalización de los electrones en la PANI.

1.3.2.5. PANI sobre acero inoxidable como inhibidor de corrosión

La mayoría de los estudios en que se modificaban electrodos con polímeros electroactivos, en un principio fueron principalmente realizados sobre sustratos inertes como Pt, Au, SnO_2 y varias formas de carbón. Esto cambió, porque los polímeros mostraron aplicaciones en materiales relativamente reactivos, por ejemplo, en su aplicación en prevención de la corrosión [108]; aunque también la protección de las películas PANI depende de la capacidad de corrosión de diferentes medios, especialmente con iones agresivos como Cl^- , el cual alcanza la interfase metal/PANI atravesando el polímero, iniciando una disolución anódica local del metal [82]. La primera observación documentada de protección a la corrosión sobre acero, mediante el uso de PANI, se reportó por G. Mengoli *et al.* en 1981 [109].

La corrosión es la destrucción o deterioro resultado de las reacciones químicas que tienen lugar entre un metal o aleación con su entorno. Los polímeros conductores son una alternativa ante las formas comunes de control de corrosión tales como el uso de recubrimientos y capas de conversión, las cuales contienen materiales tóxicos y peligrosos para el ambiente. La PANI es el polímero conductor más usado, tanto en forma dopada como neutra ha probado tener capacidad protectora contra la corrosión [110,111]. La inhibición de la corrosión sobre acero se debe en gran medida a la formación de películas de óxidos del metal (Fe_2O_3). Al oxidarse el Fe la PANI se reduce a Leucoesmeraldina, la cual puede oxidarse de nuevo a esmeraldina por el oxígeno en el aire, así que de dañarse la capa pasivante de óxido, ésta puede regenerarse gracias a que siempre se tendrá una capa oxidante de PANI. En caso de que existan áreas sin recubrir en un medio corrosivo, el acero no recubierto funcionará como cátodo y la PANI reducida como ánodo [108,110], ocurriendo una reacción de reducción del acero, protegiéndolo de la oxidación (protección catódica) [112]. Por sí sola, la PANI no puede ofrecer resistencia ante la corrosión por lo que el material necesita que se forme la capa de óxido, para que la película PANI en contacto con la superficie oxidada estabilice el óxido contra la disolución y/o procesos de reducción [113].

Sin embargo, la síntesis electroquímica de la PANI sobre un metal reactivo como el hierro [114] o un material como el acero es difícil, ya que su disolución ocurre en potenciales menos positivos que el potencial de oxidación de el monómero, por lo que es necesario encontrar las condiciones que permitan la pasivación parcial del metal y la disminución de su rapidez de disolución sin evitar

la polimerización. A pesar de que el uso de un material reactivo como el acero presenta dificultades como las antes mencionadas, la electropolimerización de PANI sobre electrodos metálicos baratos es más interesante que en materiales de electrodo costosos en vista de las múltiples aplicaciones posibles de la PANI.

En el momento de los estudios, es posible comparar la síntesis sobre platino y acero ya que una vez que la superficie del acero inoxidable es pasivada y la primera capa de PANI es depositada, la respuesta de la síntesis por ciclos de potencial es similar a la señal que se observa en un metal noble [108].

1.3.3. Electrodos modificados PANI–Platino

Para fines de uso en CC, la electro oxidación de metanol sobre Pt ha sido estudiada décadas atrás [115]. Los electrodos de Pt presentan inicialmente la más grande actividad anódica, lo suficientemente buena para propósitos prácticos, sin embargo su actividad disminuye con el curso de la polarización, por lo que se ha empleado el uso de sistemas metálicos binarios [40,116,117] o ternarios [39,116] para mantener su alta actividad.

Más recientemente la incorporación de partículas catalíticas metálicas en electrodos poliméricos ha recibido un gran interés [1,4,17,18,39-41,118-126], así como otros casos en que se incorpora Pt en un electrolito polimérico sólido (una membrana); o más aún, una película compuesta de Nafion[®], PANI y Pt [116,127]; o películas compuestas PANI-nanotubos de carbono [128].

Sin embargo, son pocos los estudios donde el soporte principal de la matriz polimérica conductora es acero inoxidable [4,124], aún menos son los estudios donde el fin principal sea la incorporación directa de los electrodos compuestos resultantes en una CCMD.

Es una gran ventaja el empleo de estos materiales como una matriz donde sean soportadas las partículas catalíticas, debido a que las formaciones fibulares ofrecen una

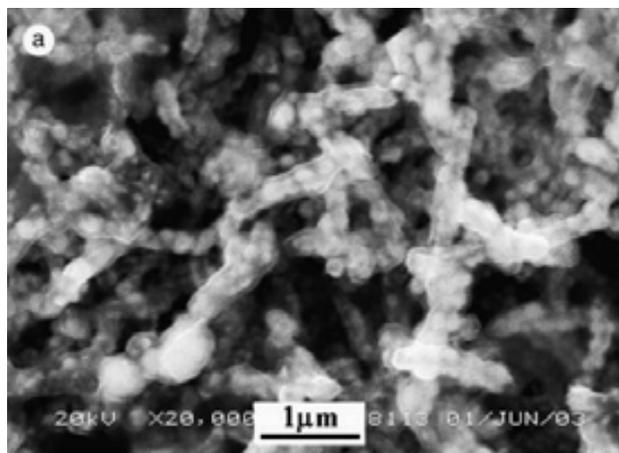


Figura 1.3.15. Imagen SEM de acero inoxidable/PANI/Pt [4].

gran área superficial (Figura 1.3.15) al igual que los soportes porosos como el carbón, disminuyendo la cantidad de Pt necesario para cubrir un área dada [127].

Electroquímicamente, las micropartículas de Pt pueden depositarse a partir de una sal de Pt *potenciodinámicamente* (método convencional), *galvanostáticamente* o *potenciostáticamente*.

La masa del elemento depositado es directamente proporcional a la cantidad de carga q que pasa a través del electrolito [23]. La corriente i es una medida de la rapidez de la reacción de celda, y la carga q , que se hace pasar durante un periodo de tiempo t , indica el grado de conversión de la reacción química. La carga requerida para convertir m moles de material inicial a producto en una reacción de electrodo involucra la transferencia de n electrones / moléculas [129], por lo que la cantidad de platino puede calcularse a partir de la carga consumida durante la electrodeposición por medio de la *Ley de Faraday*:

$$q = \int i dt = mnF \quad (39)$$

1.3.3.1. Oxidación de metanol

Los voltamperogramas cíclicos de estos electrodos modificados PANI efectuados sólo en el electrolito soporte, por ejemplo H_2SO_4 , no exhiben ningún pico bien definido que corresponda a la región de adsorción-desorción de hidrógeno como sucede en electrodos de Pt masivo; lo que indica que la matriz polimérica sólo contiene una pequeña cantidad de Pt y por lo tanto se logra una buena dispersión [17]. En cambio los electrodos PANI-partículas de Pt, muestran los picos característicos del polímero, como en la *Figura 1.3.7*.

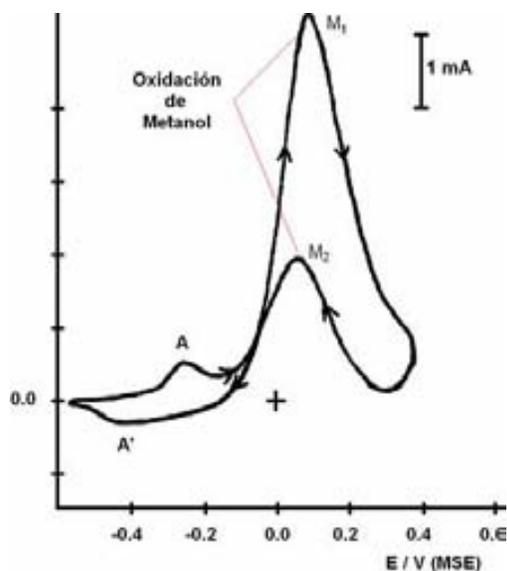


Figura 1.3.16. Electrooxidación de metano (Electrodos PANI-Pt en sol. acuosa de metanol + H_2SO_4) [122].

Por otro lado al probar los electrodos PANI-Pt en la oxidación de metanol, en la voltamperometría cíclica en efecto aparecen los picos de oxidación de metanol (barrido de ida y regreso); pero también se puede observar el par redox Leucoesmeraldina / Esmeraldina de la PANI, sobre todo la señal del pico anódico "A" (*Figura 1.3.16*).

Conforme la cantidad de Pt en el polímero aumenta, el pico principal de oxidación marca una corriente mayor, en cambio el pico anódico "A" del polímero disminuye [120], entonces el área sobre el polímero está siendo aprovechada por las partículas de Pt.

1.4. Mojado de un sólido

El desarrollo histórico de las CCMD, se ha basado en el uso del mismo tipo de electrodos que se han utilizado en CC tipo PEM de H₂ (electrodos porosos de difusión gaseosa). La función principal de un electrodo poroso de difusión gaseosa es proveer una alta área superficial de zona de reacción, con un mínimo de restricciones de transporte de masa para el acceso de los reactivos y la salida de los productos.

El carbón Vulcan[®] es una forma de grafito comúnmente utilizado como soporte de catalizadores en CC tipo PEM. Con el Vulcan[®] se fabrican electrodos porosos de difusión gaseosa, con los que se consigue un área considerable (100 m²/g) de la zona de contacto entre el reactivo, el electrolito y el catalizador (interfase triple). El Vulcan es un material hidrofóbico: cuando una gota de una fase acuosa es depositada sobre una pastilla de este carbón, se observa mojado parcial del líquido sobre el sólido (*Figura 1.4.1*). Esto se traduce en que electrodos hechos de este material suelen presentar una alta capacitancia, una percolación no uniforme por una fase acuosa y un deficiente transporte de materia entre sólido y líquido.

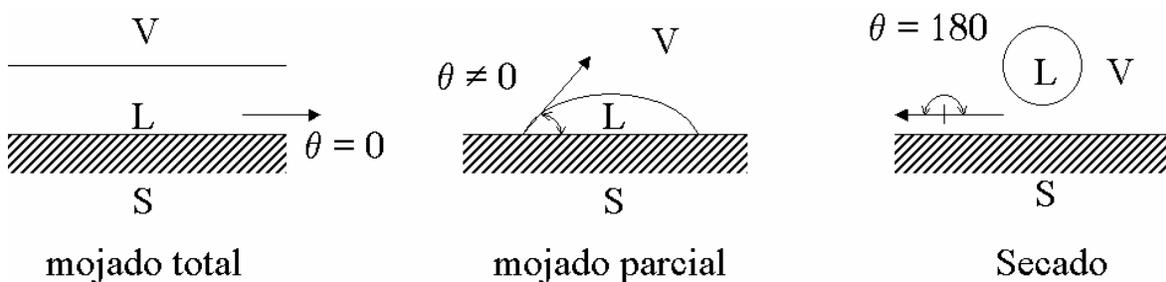


Figura 1.4.1. Regímenes de mojado [130].

Muy poca atención se ha prestado a las diferencias que hay entre reactivos en fase gas y en fase líquida y a los fenómenos de mojado en electrodos. La PANI, a diferencia del Vulcan[®] favorece la situación de mojado total de una fase acuosa, además de poder proveer, al igual que el Vulcan[®], una gran superficie porosa de soporte para el catalizador.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Los reactivos se emplearon como se recibieron del proveedor, H_2SO_4 (Fluka, 5 lt, 96%, $d = 1.83$), H_3PO_4 (Sigma–Aldrich, 438081-2.5 lt, 85% wt, $d = 1.685$), HClO_4 (Fluka, 100 ml, 70%, $d = 1.68$), anilina (Sigma–Aldrich, 1 lt, 99%, $d = 1.021$). Las soluciones de síntesis se prepararon empleando agua desionizada y conforme a las siguientes concentraciones:

1. H_2SO_4 0.5 M + anilina 0.1 M
2. H_2SO_4 0.25 M + anilina 0.1 M
3. H_2SO_4 0.1 M + anilina 0.1 M
4. H_3PO_4 0.5 M + anilina 0.1 M
5. H_3PO_4 0.25 M + anilina 0.1 M
6. H_3PO_4 0.1 M + anilina 0.1 M
7. HClO_4 0.5 M + anilina 0.1 M
8. HClO_4 0.25 M + anilina 0.1 M
9. HClO_4 0.1 M + anilina 0.1 M

Para la caracterización se prepararon soluciones acuosas de metanol (Sigma–Aldrich, anhidro, 1 lt, 99.8%, $d = 0.791$), formaldehído (Aldrich, 500 ml, 37%, $d = 1.09$) y ácido fórmico (Sigma–Aldrich, 500 ml, 95%, $d = 1.2$), H_2PtCl_6 (Aldrich, hidratado, 5 g, 99.9%), todos los reactivos en solución tampoco recibieron ningún tratamiento previo a su uso.

En los MEA se empleó solución de resina perfluorada de intercambio protónico (Aldrich, 100 ml, Nafion[®], resina de intercambio iónico perfluorada, 5% en peso en mezcla de alcoholes alifáticos de bajo peso/ H_2O , $d = 0.874$). Igualmente en los MEA se utilizaron membranas de Nafion[®] (Aldrich, Nafion[®] 105, 0.005 in. de espesor), las que fueron activadas de manera previa a su empleo, del modo que se describirá más adelante.

2.2. Material y equipo

Se utilizaron vasos de vidrio enchaquetados con el apoyo de un baño de refrigeración–recirculación (Cole-Parmer[®], EW-12108-10, 6 lt), para el control de la temperatura, durante la síntesis del polímero.

Todas las mediciones y síntesis electroquímicas, al igual que los depósitos de platino, se llevaron a cabo con un potenciostato/galvanostato VoltaLab[®] PST050 de Radiometer Analytical S.A. operado con el software VoltaMaster 4. Los experimentos se realizaron en una celda de tres electrodos de un compartimiento. Todos los potenciales están referidos a ECS (Hg/Hg₂Cl₂-KCl saturado). Tanto el electrodo de trabajo como el contra electrodo son de acero inoxidable 304; se emplearon 3 diferentes tipos de electrodos de trabajo:

- Electrodo de acero con soporte de teflón[®], no comercial, fabricación propia. Diámetro 0.47625 cm (3/16"). Área geométrica de depósito 0.1781 cm².
- Barra de acero con soporte de teflón[®], no comercial, fabricación propia. Diámetro 0.47625 cm (3/16"), longitud 0.5 cm. Área geométrica de depósito 0.7481 cm².
- Malla de acero de 33 hilos/cm. Área geométrica de depósito 5 cm², tomándose en cuenta sólo la cara de la malla en contacto con la membrana de Nafion[®].

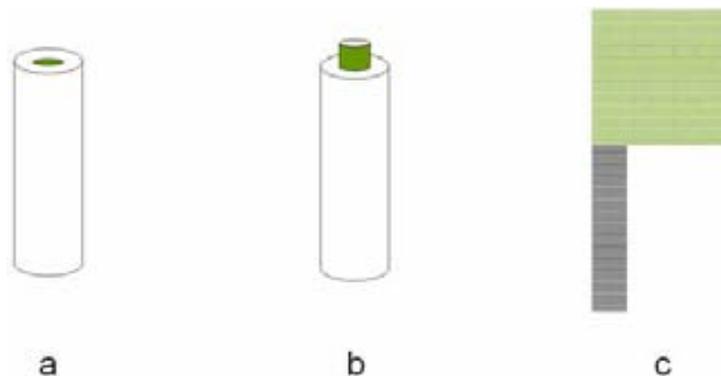


Figura 2.2.1. Electrodos de trabajo.

En la [Figura 2.2.1](#) el área coloreada en verde representa el área geométrica de depósito de PANI. La punta superior del cilindro del electrodo de trabajo "b" se aisló al contacto del electrolito mediante una película de parafina. Por otro lado, también se usaron cuatro diferentes contra electrodos:

- Placa de acero doblada circularmente, área geométrica disponible de cara al electrodo de trabajo 44 cm².
- Doble placa de acero paralela al electrodo de trabajo, área geométrica disponible de cara al electrodo por cada placa 22.5 cm².
- Cerco de malla tubular cuadrada, área geométrica disponible de cara al electrodo 59.5 cm².
- Cerco de malla tubular circular, área geométrica disponible de cara al electrodo 138.2 cm².

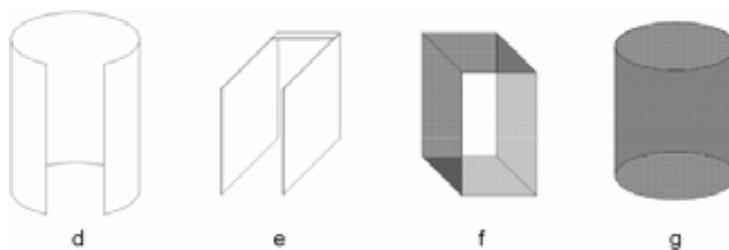


Figura 2.2.2. Electrodo auxiliares.

Como se puede ver, el área superficial de los contraelectrodos es mucho mayor que la de los electrodos de trabajo, esto es con el propósito de evitar, en la medida de lo posible, la formación de una cantidad importante de polímero en dichos contraelectrodos durante la aplicación de ciclos de potencial eléctrico.

Los electrodos de trabajo se lavaron con agua corriente, se metieron en un baño de H_2O_2 al 30% en ebullición (por una hora) para eliminar especies orgánicas presentes y fueron enjuagados con agua desionizada.

Previo a la síntesis se realizó un ciclado de potencial (100 ciclos) de limpieza, en electrolito soporte a utilizar en la síntesis, a la misma concentración, en una ventana de potencial -244 a 1000 mV, con una rapidez de barrido de 1000 mV/s.

La microscopía electrónica de barrido (siglas en inglés “SEM”) se realizó con un microscopio electrónico de barrido JEOL[®] JSM–5900LV. Para el análisis RAMAN se empleó un equipo Nicolet[®] Raman 950. En los espectros de FTIR se utilizó un espectrómetro Nicolet[®] Magna–IR 760. La determinación de la conductividad fue por medio del método de las 4 puntas.

En la manufactura de los MEA, como primera opción se utilizó un sistema automático de pruebas, prensa hidráulica Carver[®] EW–59620–25 con control de temperatura. Finalmente en los MEA, no fue necesario el prensado en caliente, como se muestra más adelante.

Las pruebas de descarga de los MEA se realizaron en una CC prototipo (*sección 3.5*), con el apoyo de un potencióstato/galvanostato “Princeton Applied Research” PAR[®] Modelo 263A.

2.3. Síntesis de películas PANI sobre acero inoxidable 304

La síntesis se realizó por vía electroquímica potenciodinámicamente empleando tres diferentes ácidos como electrolito soporte y como ácido proveedor del ion dopante. En la solución acuosa

ácido + anilina, se varió la concentración del ácido (H_2SO_4 , H_3PO_4 ó HClO_4), mientras que la concentración del monómero se mantuvo constante.

2.3.1. Método de síntesis

2.3.1.1. Estudio preliminar

Previo al empleo de las soluciones en la [sección 2.1](#), se realizaron los primeros depósitos PANI- Cl^- sobre un electrodo de platino, con el fin de tener un primer acercamiento al sistema en estudio. Después, ya sobre acero, se utilizó H_3PO_4 , tomando como base que estamos interesados en el uso de sustratos de acero, que el uso de fosfatos es un tratamiento para recubrimientos contra la corrosión y que en el crecimiento de películas PANI empleando H_3PO_4 , los iones fosfato quedan incluidos como iones dopantes en la síntesis electroquímica [111]. Salvo que la concentración empleada en primera instancia fue H_3PO_4 2 M + anilina 0.5 M, con un volumen fijo de 70 ml. Solución con la que se prepararon películas PANI- PO_4^{3-} potencioestáticamente ([Tabla 2.3.1](#)) y potenciodinámicamente ([Tabla 2.3.2](#)), en ambos casos se observaron principalmente el crecimiento y la morfología de la película por microscopía (SEM). Utilizando el electrodo de trabajo “b” ([Figura 2.2.1](#)) a 25°C, con burbujeo de N_2 , empleando agitación de 30 rpm, mediante el accesorio de disco rotatorio.

Tabla 2.3.1. Síntesis potencioestática

Potencial constante (mV)	Tiempo (min)
700	5
	15
	45
800	30
entre 0 y 1000	15

En una primera experiencia ([Figura 3.1.4, página 51](#)), se observaron los cambios en el espesor y morfología de la película con la aplicación de un potencial constante de 700 mV, en tres intervalos de tiempo, y con un sólo valor de tiempo en los potenciales de 800 y 1000 mV. En una segunda experiencia, se observó el aumento de la corriente con respecto del tiempo al momento de síntesis, en diferentes potenciales entre 0 y 1000 mV por 15 minutos para todos los potenciales en intervalos de 100 mV ([Tabla 2.3.1](#)).

Tabla 2.3.2. Síntesis por ciclos de potencial (preliminar)

Número de ciclo	Etapa	Número de ciclos por etapa
1	1	1
4	2	3
7	3	3
13	4	6

En la síntesis potenciodinámica (*Figura 3.1.7, página 53*), la rapidez de barrido se fijó en 30 mV/s entre -300 y 1500 mV. Esta experiencia se realizó a lo largo de 13 ciclos en cuatro etapas (*Tabla 2.3.2*), sobre un mismo electrodo de trabajo (electrodo b) sobreponiendo una nueva capa de polímero en cada etapa. Entre cada etapa, el electrodo Acero-PANI se lavó con H_3PO_4 2 M para retirar residuos de anilina en la película, se enjuagó con agua desionizada para retirar el exceso de H_3PO_4 , se liberó de la humedad con una corriente de aire seco y se llevó al microscopio (SEM). Al igual que en la síntesis potencioestática se observó el incremento en el espesor de la película conforme avanzó el ciclado. El tiempo en promedio entre cada etapa fue de 30 a 40 minutos aproximadamente (síntesis, limpieza, muestreo SEM).

Como se comentó anteriormente, al realizar la síntesis electroquímica, no se pueden conseguir grandes cantidades de muestra para un análisis externo, además de que esta debe ser desprendida del sustrato. Así, de esta forma se consiguió muestra suficiente para pruebas de conductividad y espectroscopía RAMAN, aproximadamente 30 mg en polvo de película PANI, con cada método electroquímico de síntesis. La muestra PANI- PO_4^{3-} con el método potencioestático se obtuvo aplicando un sobrepotencial de 1000 mV por 45 minutos. La muestra potenciodinámica se obtuvo mediante 75 ciclos de potencial en una ventana de -300 a 1500 mV, con una rapidez de barrido de 30 mV/s. El electrodo de trabajo en este muestreo fue un tipo “b”, pero la barra de acero fue de 5 cm de longitud.

2.3.1.2. Secuencia de síntesis

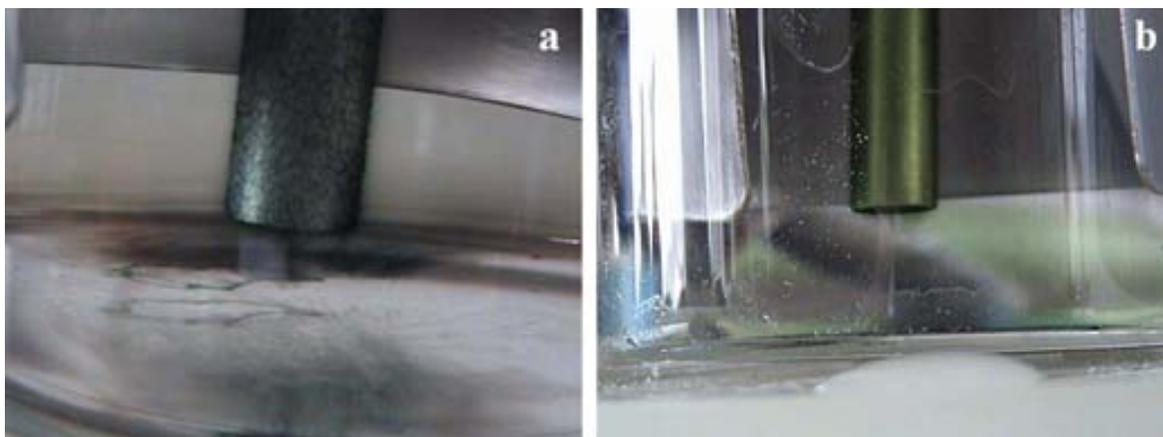
Para determinar la secuencia final de síntesis PANI, se tomaron en cuenta las observaciones durante las primeras experiencias de síntesis PANI- PO_4^{3-} . Como primer paso se determinó que, como método de síntesis se emplearía de aquí en adelante la aplicación de Ciclos de Potencial, pues se consideró que se puede controlar mejor el espesor y morfología de la película. Pero no sin antes comparar la síntesis potenciodinámica con un ciclado continuo con respecto a un ciclado en bloques en la *sección 3.1.5*; para ambos casos 30 ciclos, pruebas en las que se comparó principalmente corriente y potencial del pico “A” con respecto al ciclado en síntesis PANI- SO_4^{2-} .

La ventana de síntesis electroquímica se fijó entre -244 y 900 mV, pues más allá de 1000 mV se estaría oxidando el electrodo de acero, además que los potenciales de los pares redox de la PANI se encuentran dentro de esta ventana y no es necesario ir a potenciales más positivos para continuar con la polimerización. Sin embargo para asegurar que en un principio el monómero fuera oxidado y formara los radicales catión que inician la polimerización, se realizó un barrido lineal de 650 a 1100 mV previo al ciclado, a una rapidez de barrido de 30 mV/s, misma rapidez que se

empleó durante todo el ciclado; de aquí, se comienza el ciclado desde 350 mV (aproximadamente el potencial a circuito abierto de la PANI) hacia potenciales menos positivos. A la síntesis, se integraron lapsos de reposo de 60 segundos entre bloques de 5 ciclos, ajustando para todas las combinaciones ácido-anilina a 30 ciclos; pero manteniendo el electrodo dentro de la solución de síntesis, pues se piensa que el desprendimiento de la película ocurrido en la [sección 2.3.1.1](#), fue principalmente el aireado prolongado entre etapas y lo que mejoró el alcance superficial del recubrimiento fue el reposo.

Se empleó esta secuencia de síntesis para todas las combinaciones ácido + anilina de la [sección 2.1](#), con el fin de encontrar la combinación que proporcionara la película más adecuada para las necesidades de este proyecto. Se hizo uso del electrodo de [trabajo a](#). El volumen de solución fue 70 ml, manteniendo la temperatura de la solución constante en 20° C, con burbujeo de N₂ y agitación de 30 rpm.

Es un inconveniente conocido que sobre una superficie pulida al espejo se tengan problemas de adhesión al sintetizar la PANI. Por nuestra experiencia sabemos que parte del recubriendo se desprenderá al retirar el electrodo de la solución de síntesis o al lavar y enjuagar el depósito. Por lo que, el integrar agitación al proceso de síntesis da la garantía que la señal obtenida en el potencióstato es del recubrimiento que se queda adherido firmemente al electrodo final. Aún así, en superficies no pulidas se pueden presentar problemas de adhesión. Cuando en solución existe anilina en exceso da como resultado una película irregular y de mala adhesión ([Figura 2.3.1a](#)), la calidad de la película mejora disminuyendo la concentración de anilina ([Figura 2.3.1b](#)). Para ambos casos, en las fotografías puede apreciarse una estela de polímero en la punta del electrodo, con lo que confirmamos que es una buena decisión el aplicar agitación moderada, pues de esta manera se elimina este “sobrante” que al fin y al cabo no permanecerá como parte de la película final.



*Figura 2.3.1. Depósito PANI a). Con exceso de anilina u ácido, b). Concentración adecuada. Ambos sin agitación.
(La coloración es diferente debido a la posición del barrido en el momento de fotografía)*

2.3.2. Selección del Medio de síntesis

Con las nueve soluciones de síntesis mencionadas en la sección de reactivos, se realizaron depósitos PANI siguiendo la secuencia de la [sección 2.3.1.2](#). Esto es: 30 ciclos de potencial en bloques de 5 ciclos con reposo de 60 segundos entre cada bloque; el reposo consiste en no aplicar sobre potencial alguno, sólo continuar con la agitación (30 rpm), el control de temperatura (fija a 20° C) y el burbujeo de N₂ en la solución. Se empleó el electrodo de [trabajo a](#) (muestras FTIR y SEM) y [b](#) (muestras TGA y conductividad). El pulido del electrodo de disco fue manual, con papel lija de número 320, 600 y 1200, para mejor adhesión no se llegó a un terminado espejo. Puesto que el soporte final será una malla de acero, es preferible conocer el polímero formado con las 9 soluciones sobre una superficie que no tiene un terminado de pulido al espejo.

El primer paso para determinar el recubrimiento óptimo consiste en el seguimiento de la corriente del pico “A”. Comenzando por registrar la corriente del pico “A” en el ciclo de síntesis número 30 ([Figura 3.2.1 a, b, c; página 60](#)). La segunda prueba consiste en registrar la corriente de pico “A” de la película PANI en una solución acuosa de H₂SO₄ 0.5 M y en una ventana de potencial entre -244 y 1000 mV a 30 mV/s, 20° C y con burbujeo de N₂ ([Figura 3.2.1 d, e, f; página 60](#)). El tercer paso consiste en verificar el grado de recubrimiento por medio de SEM ([Figura 3.2.3, página 62](#)). Para la microscopía se requirió que el electrodo de [trabajo a](#) pudiera removerse del soporte de teflón[®], ya que éste no puede introducirse a la cámara de muestreo del microscopio pues al ser un material no conductor, éste se carga, lo que genera una imagen borrosa de baja resolución.

NOTA: Cabe aclarar que en el caso de la síntesis con HClO₄, el barrido de potencial lineal que inicia la metodología de síntesis debió prolongarse a 1500 mV pues de no ser así no se apreciaba depósito PANI en el electrodo, incluso se mejora ciclando varias veces hasta este valor máximo de potencial y después cerrarla a la ventana normal. Sin embargo, de prolongar la permanencia hasta esos potenciales, el soporte principal de acero inoxidable sería dañado.

Pruebas adicionales de caracterización de estos 9 materiales, son las magnificaciones de micrografías SEM a X10000 (morfología), las pruebas de espectroscopía FTIR, análisis termogravimétrico (TGA), análisis cuantitativo y cualitativo de la superficie del polímero con espectrometría dispersiva de Rayos–X característicos. Se logró una estimación del espesor de las películas PANI obtenidas en los diferentes medios empleando la [ecuación 36](#), utilizando la carga Q_A del pico anódico “A” obtenida del primer ciclo en la voltamperometría cíclica de todas las películas en H₂SO₄ 0.5 M. Comúnmente se emplea la carga Q_A obtenida del último ciclo de síntesis, sin embargo aquí se utilizó la del ciclado en H₂SO₄ 0.5 M pues parte de las voltamperometrías cíclicas de síntesis no ofrecen definición en los picos característicos de la PANI. Se decidió hacer el análisis con la voltamperometría más próxima a lo que sería el último ciclo de síntesis (Las voltamperometrías en la caracterización). Además de que a partir de la voltamperometría cíclica en

H₂SO₄ 0.5 M de la película PANI, se obtiene la Q_A del polímero que se encuentra adherido al sustrato de acero, disminuyendo la posibilidad que se esté tomando en cuenta la Q_A (síntesis) que se desprendió en el lavado y enjuague de la película previo a su caracterización.

2.4. Películas PANI–SO₄²⁻, H₂SO₄ 0.25 M

Considerando que el mejor medio de síntesis es H₂SO₄ 0.25 M + anilina 0.1 M (*sección 3.2*), el resto del trabajo se enfocó en esta solución, para que sobre estas películas se deposite la carga catalítica de platino. La caracterización electroquímica del material Acero/PANI–SO₄²⁻, se hizo mediante voltamperometría cíclica en diferentes soluciones acuosas:

1. H₂SO₄ 0.5M
2. H₂SO₄ 0.5M + Ácido fórmico 1M
3. H₂SO₄ 0.5M + Formaldehído 1M
4. H₂SO₄ 0.5M + Metanol 1M

Las respuestas electroquímicas de ácido fórmico y formaldehído se estudiaron, pues ambos son posibles intermediarios de reacción en la electrooxidación de metanol (*sección 1.2.2*). Estas pruebas se realizaron con el fin de verificar si el polímero por sí solo participa en el proceso de oxidación del metanol y sus principales posibles intermediarios de reacción.

En la primera serie (*página 70*) se sintetizaron películas PANI, obteniendo sus voltamperogramas en los diferentes medios (arriba), trabajando a temperatura ambiente y diferente rapidez de barrido (10, 30, 50, 100 y 200 mV/s). Para la segunda serie (*página 74*) se realizaron síntesis de películas PANI a diferentes temperaturas (0, 5, 10, 15, 20 y 30 °C), obteniendo sus voltamperogramas en H₂SO₄ 0.5 M a la temperatura de síntesis y a 20 °C. En ambos casos de caracterización se empleó burbujeo de N₂, electrodo de trabajo de disco pulido al espejo (*electrodo a*) y *contra electrodo e*, la ventana electroquímica se fijó entre -244 y 1000 mV / ECS.

2.5. Electrodo: Acero inoxidable / PANI–SO₄²⁻, H₂SO₄ 0.25 M / Pt

La adición de platino a las películas PANI–SO₄²⁻ se realizó electroquímicamente con pulsos de potencial, depositando diferentes cargas de platino (0.003 a 0.2 mg), aplicando una diferencia de potencial constante y fija de 100 mV / ECS. Todos los depósitos de platino se realizaron en una celda de tres electrodos; *electrodo a* (trabajo) pulido al espejo, *contra electrodo e* y ECS como

referencia; se trabajó a temperatura ambiente y con burbujeo de N_2 , empleando una solución H_2PtCl_6 0.007 M + H_2SO_4 0.5M.

La primera etapa ([página 75](#)) contempló determinar la carga adecuada de platino que correspondiera a la mayor actividad catalítica para una solución acuosa de metanol 1M + H_2SO_4 0.5M. Para esto se utilizó voltamperometría cíclica del material en dicha solución a una rapidez de barrido de 30 mV/s, dentro de una ventana electroquímica de -244 a 1000 mV / ECS, observando la intensidad de corriente en el pico característico de electrooxidación de metanol M_1 ([Figura 3.4.1 y 3.4.2, página 77](#)) en función del Pt adicionado. La dispersión y tamaño de partícula resultado de los diferentes depósitos se determinó mediante microscopía SEM; análisis elemental en línea y mapeo (SEM-EDX) de PANI-Pt.

En la segunda etapa ([página 83](#)), se caracterizó el electrodo con voltamperometría cíclica a diferente rapidez de barrido dentro de una ventana electroquímica de -244 a 1000 mV / ECS observando la capacidad catalítica del material en la oxidación de los posibles intermediarios de reacción en la oxidación electroquímica del metanol ($HCOOH$ y $HCHO$), empleando la misma concentración y soluciones de la [sección 2.4](#) para la PANI sin Pt.

Por último se realizó la polimerización PANI sobre la superficie de mallas de acero inoxidable 304, con carga de Pt. Muestras de las que se obtuvieron microscopias SEM tanto del polímero como de las películas PANI-Pt. Material que se empleó dentro del concepto de prototipo de CCMD en el punto final de este trabajo de tesis.

2.6. Prototipo CCMD

Esta sección del proyecto de investigación se ideó para evaluar el concepto total de CC que desde un principio se tenía en mente. Una CCMD que no requiriera de los elementos clásicos a base de carbón:

- *Carbón* (Vulcan[®] XC 72R) para soporte de la carga catalítica.
- *Campo de flujo/colector de corriente*, de grafito.
- *Difusor*, de tela o papel carbon.

La celda que contiene al material en que se está trabajando:

- *Matriz conductora de PANI* como soporte de la carga catalítica.
- *Campo de flujo*. Placas de teflón[®] con el campo de flujo grabado, que además funciona como placa de cierre, entrada de reactivos y salida de exhaustos ([Figura 2.6.1](#)).

- Una malla de acero inoxidable 304 como soporte del polímero conductor (PANI), que a la vez tiene la función de colector de corriente y difusor.

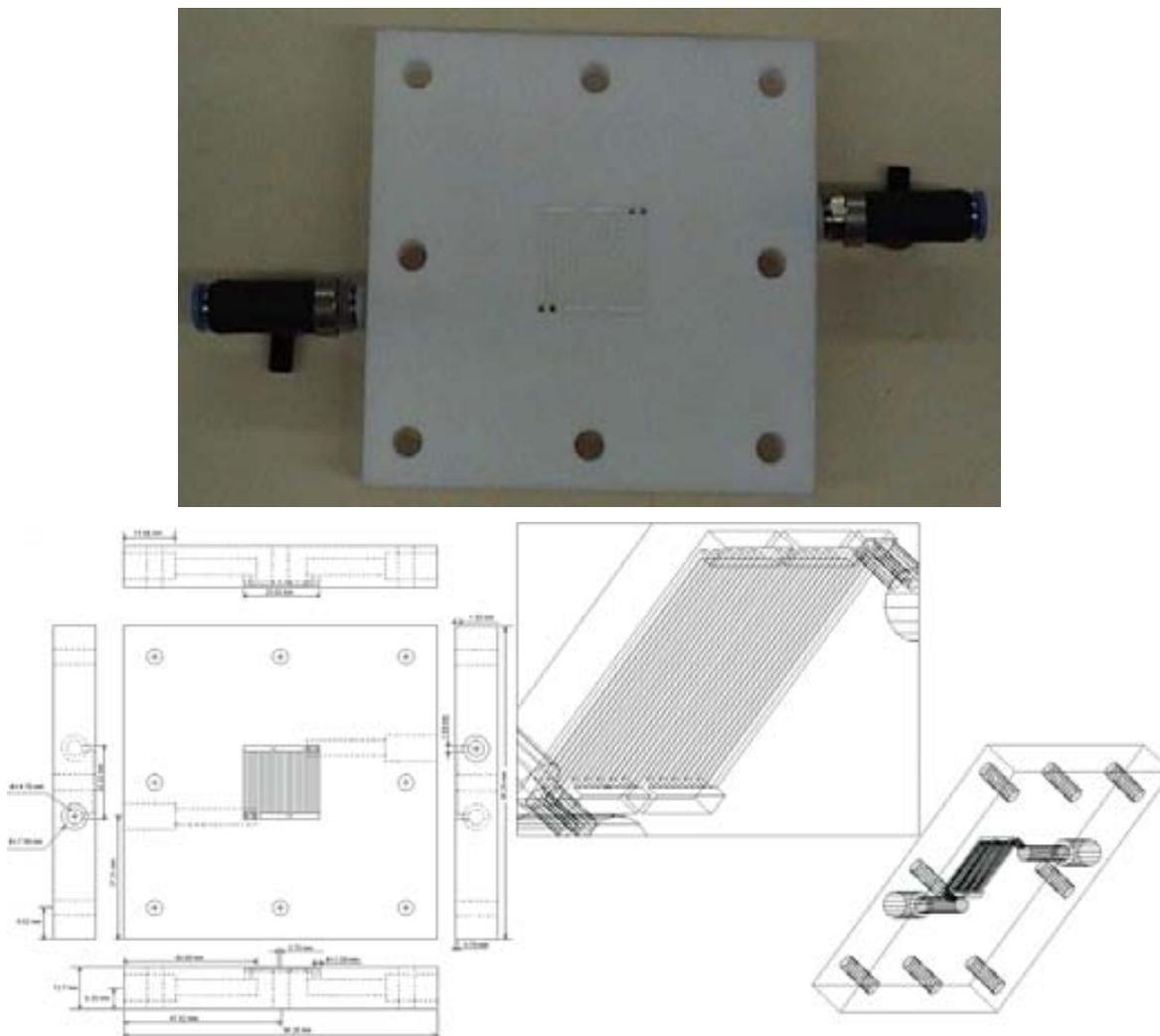


Figura 2.6.1. Placa de cierre de teflón[®] con campo de flujo, entrada y salida de reactivos.

Con el fin de poder tener un punto de comparación, el campo de flujo (área geométrica, 5 cm²) se basó en el campo de flujo de una monocelda de combustible marca ElectroChem[®] para metanol (Figura 1.2.7), celda que previamente fue evaluada dentro del grupo de investigación.

En los primeros MEA, la adición de los difusores se hizo de forma tradicional con prensado en caliente con el equipo Carver[®] (sección 2.2), dos difusores con el electrolito polimérico entre ellos. Aquí se trató de dos difusores/electrodo con el electrolito polimérico en medio. Más tarde se optó

por unir los electrodos y el Nafion[®] por medio de la síntesis PANI utilizando un clip para sujetar los componentes al momento de unión y adición de Pt (detalles en [sección 2.6.1](#)).

La alimentación de metanol se realizó mediante gravedad utilizando un equipo de venoclisis de 100 ml, Flebotek[®] 0–100 BF, a razón de 8 ml/seg.

Para la evaluación de la celda se contó con el apoyo de un potenciostato/galvanostato “Princeton Applied Research” PAR[®] Modelo 263A. Las curvas de descarga se obtuvieron aplicando pulsos de corriente constante (entre 0 y 12.5 μ A) por lapsos de 300 segundos. De acuerdo al arreglo potenciostato–CC en la [Figura 2.6.2](#); el cableado del potenciostato al electrodo de referencia y al electrodo auxiliar se conectan al cátodo y el electrodo de trabajo es el ánodo. Siendo el potencial en pantalla, el potencial de celda, lo que se verificó conectando un multímetro a las dos terminales de la celda.

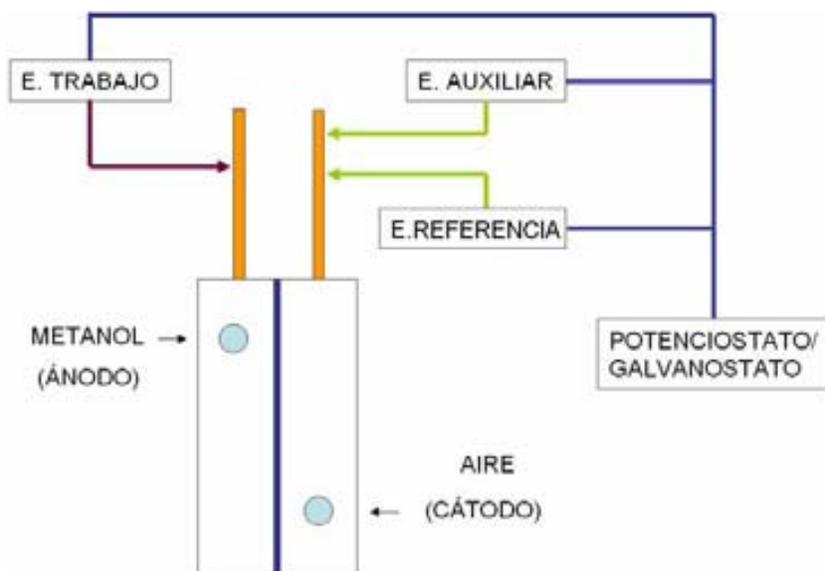


Figura 2.6.2. Conexiones entre la CCMD y el potenciostato para la obtención de la curva corriente-potencial.

2.6.1. MEA con acero inoxidable

Para la síntesis de PANI sobre las mallas de acero se siguió la metodología planteada en la [sección 2.3.1.2](#) (ciclos de potencial en bloques), utilizando el *electro auxiliar f*. Como se comentó anteriormente, en un inicio se hizo uso del equipo Carver[®] para la unión de los electrodos con la membrana de Nafion[®], donde el procedimiento fue: a la malla con el depósito PANI y la carga de Pt se le adiciona resina de Nafion[®] ([sección 2.1](#)) para asegurar que el prensado en caliente una las tres partes, aplicándose 100 kg/cm² por 1.5 minutos a 95-100 °C. Pero, se desistió pues el prensado en

caliente que asegura una buena unión perforó en todas las ocasiones a la membrana de Nafion® debido a la alta rigidez estructural del acero sobre la membrana.



Figura 2.6.3. MEA realizado con prensado en caliente.

Se decidió variar el procedimiento anterior intentando aprovechar que la PANI puede hacer conexión con la membrana de Nafion®, si el polímero se sintetiza haciendo contacto con la membrana (Figura 2.6.4d), detalle que se encontró en los inicios de la investigación cuando la PANI desbordó el electrodo de disco, adhiriéndose al soporte de teflón® del electrodo de acero.

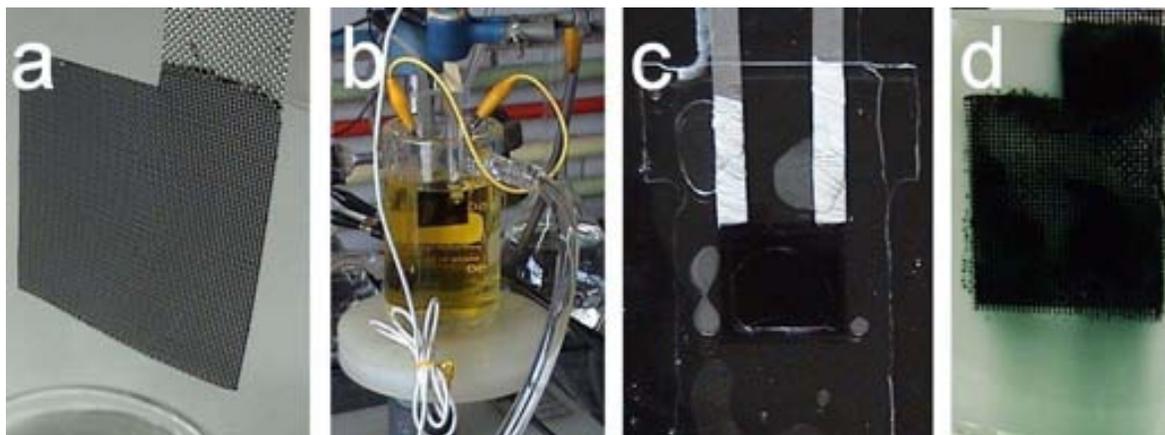


Figura 2.6.4. a). Síntesis sobre malla, b). Carga de Pt sobre MEA, c). Clip para sujetar electrodos y membrana en la carga Pt, d). PANI adherida a Nafion®.

Para la adición del Pt, 2 electrodos (ánodo y cátodo) junto con la membrana de Nafion® se sujetaron con un “clip de acrílico” que cuenta con una ventana para facilitar la llegada de la solución al electrodo (Figura 2.6.4c). Este conjunto se introduce en la celda de tres electrodos (Figura 2.6.4b), primero un electrodo se hace funcionar como ánodo, se carga de Pt y después se

cambia la disposición a cátodo; ambos con la misma carga de Pt, aplicando un pulso de potencial constante de 100 mV / ECS. Paso siguiente se lava el exceso de la solución de Pt con una solución acuosa de H_2SO_4 0.5 M y se enjuaga con agua desionizada. Por último, el clip con los tres componentes se introducen en una celda con monómero fresco, a la misma concentración del primer depósito PANI, generando una nueva capa PANI de 15 ciclos de potencial esperando un resultado parecido al de la [Figura 2.6.4d](#), ampliando la unión de la malla al Nafion[®].

Nota: La carga de Pt se realizó a temperatura ambiente 23 °C (se uso el enchaquetado para no sufrir la variación de temperatura comunes a la época del año), con burbujeo de N_2 , empleando una solución H_2PtCl_6 0.007 M + H_2SO_4 0.5 M.

Para el cierre de la celda se empleó herraje de acero inoxidable; para las conexiones, válvulas de bola FESTO[®] QH-QS-1/8 en entradas y salidas de reactivos; para el sello interno se utilizó empaque de silicón y tuberías también de silicón.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio Preliminar

A fin de seleccionar el método óptimo, se realizaron síntesis de PANI por vía electroquímica, tanto potenciodinámica como potencioestáticamente.

3.1.1. Síntesis potencioestática

La *Figura 3.1.1*, muestra el espesor aproximado de la película generada a 700 mV a tres intervalos de tiempo. A los 5 minutos el polímero no cubre gran parte de la superficie, de hecho la película (donde ésta se formó) es irregular (*Figura 3.1.1a*); para los 15 minutos la película cubre aparentemente toda la superficie del electrodo, pero en la imagen SEM aún se notan blancos del metal (*Figura 3.1.1b*); en cambio para los 45 minutos la película PANI ya cubrió completamente el área del electrodo de trabajo y el espesor de la película es considerable, en promedio 129 μm (*Figura 3.1.1c*).

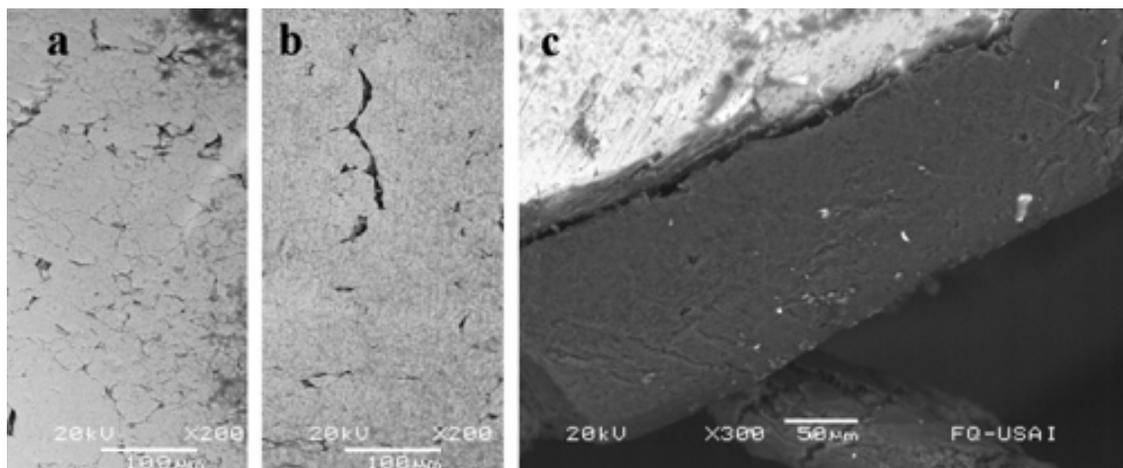


Figura 3.1.1. Imagen SEM de PANI- PO_4^{3-} obtenida a 700 mV. Espesor de película: a). 5 minutos, vista lateral; b). 15 minutos, vista lateral y c). 45 minutos, vista superior electrodo de trabajo b.

La *Figura 3.1.2* es la magnificación de las micrografías de la *Figura 3.1.1*. Esta serie de imágenes a X5000, da idea de los cambios de la morfología en la película PANI conforme avanza el tiempo de síntesis. En una película prístina (*Figura 3.1.2a*) son claras las formas filamentosas entrecruzadas que, conforme avanza el tiempo se van fusionando cada vez más, notándose que al fondo de los filamentos existe ya una formación más cerrada que en la superficie (*Figura 3.1.2b*). A los 45 minutos, como se señaló para la *Figura 3.1.1c*, ya hay un espesor considerable, una película densa

resultado del aumento en el diámetro de los filamentos (*Figura 3.1.2c*) que se aglomeran y fusionan hasta tener una zona interna cerrada (*Figura 3.1.2d*).

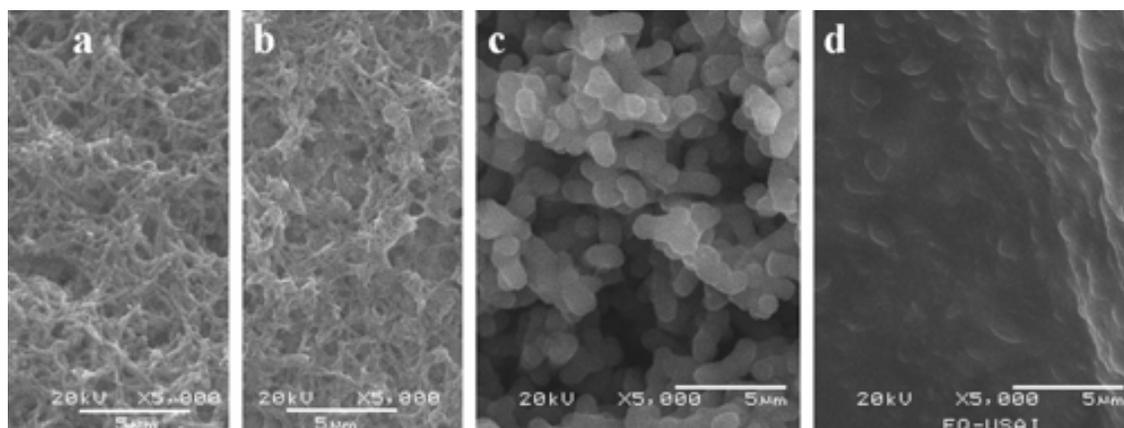


Figura 3.1.2. Imagen de PANI- PO_4^{3-} obtenida a 700 mV por a). 5 minutos, b). 15 minutos; c). 45 minutos, exterior y d). 45 minutos, corte en la película.

Resumiendo, el polímero se ancla al sustrato de acero con los primeros núcleos que crecen en segunda dimensión hasta formar una película como esponja, la cual rellena su interior con el crecimiento y aglomeramiento de los filamentos. Cuando el interior es sellado, nuevos filamentos se forman sobre y a partir de la estructura aparentemente sólida (*Figura 3.1.3a*). Lo que concuerda con el pico de máximo de corriente en la *Figura 3.1.4*, previo a la aparición macroscópicamente visible de la película en la superficie del electrodo.

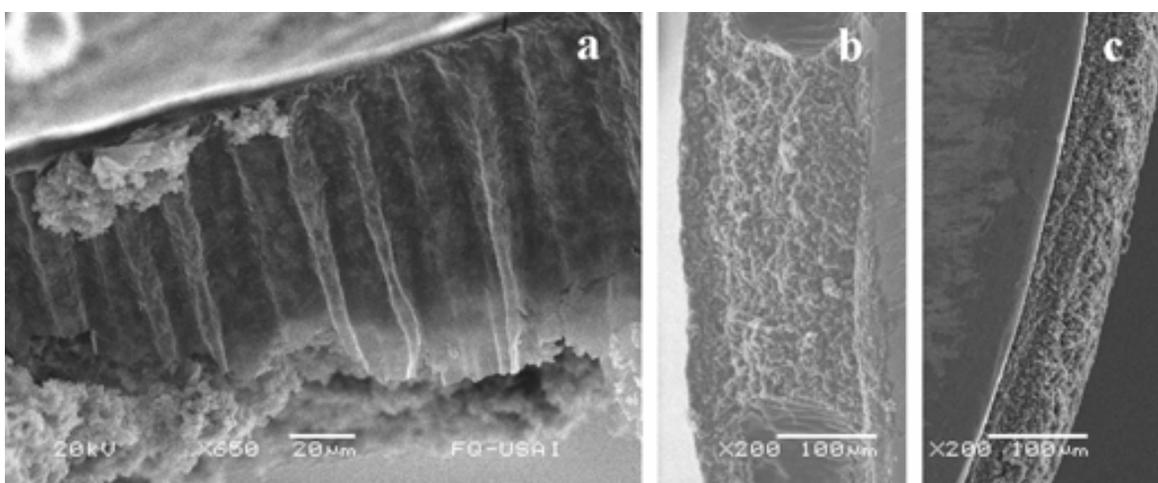


Figura 3.1.3. Imagen SEM de PANI- PO_4^{3-} obtenida a). 700 mV/45 min. b). 800 mV/30 min. y c). 1000 mV/15 min.

La rapidez del crecimiento de la película aumenta con el incremento del potencial. El espesor de estas películas se muestra en la *Figura 3.1.3*; aproximadamente: a). 129 μm para 700 mV/45min,

b). 193 μm para 800 mV/30 min. (50% mayor a la generada en 700 mV/45 min, a un tiempo menor), y c). 45 μm para 1000 mV/15 min, cuyo transiente de corriente (*Figura 3.1.4*) para este tiempo, indica que el área en la película es mayor que a 700 mV, pero no así para 800 mV. Por lo que, a potenciales mayores, el área superficial disponible se agotará más rápido acelerando el proceso de relleno interno de la película lo que se advierte en los transientes tiempo - corriente como una meseta de corriente constante.

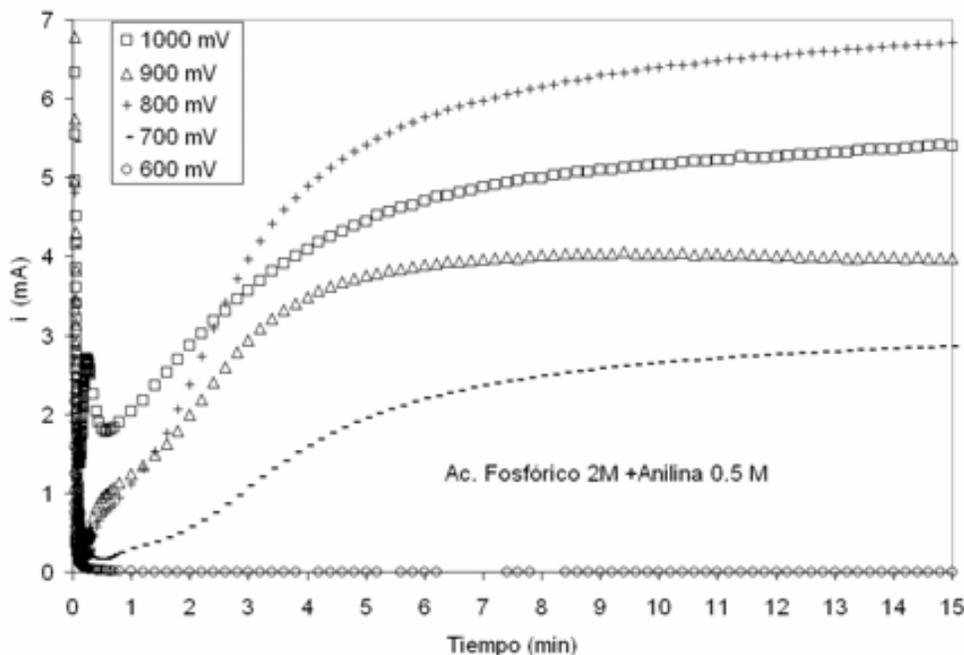


Figura 3.1.4. Curvas tiempo – corriente de la síntesis potencioestática, PANI- PO_4^{3-} .

La *Figura 3.1.4* muestra los transientes tiempo – corriente (curvas de síntesis a potencial constante) a diferentes potenciales para la solución H_3PO_4 2 M + anilina 0.5 M, a la que se hace referencia en la *Tabla 2.3.2*. Entre 0 y 600 mV, no se observa incremento de corriente dentro del tiempo señalado por lo tanto no hay formación visible de película PANI. Entre 700 y 1000 mV, se aprecia un incremento de corriente señal de que la polimerización y depósito de PANI se está llevando a cabo en la superficie del electrodo. También, entre 700 a 1000 mV, se notaron las tres regiones características de este tipo de depósito (empleando este método de síntesis), sobre todo a los 1000 mV: a) un pico con un máximo de corriente, la apariencia del pico depende del contraíón y del potencial aplicado; b) seguido de un nuevo incremento de corriente que termina, c) al iniciar una meseta de corriente casi constante [132]. En ocasiones como es en este caso, en 700, 800 y 900 mV, la primera región se combina con la segunda región tomando la apariencia de un hombro. Se sabe que este máximo de corriente indica la formación de una nueva fase metal/solución, la oxidación de la anilina y la formación de la capa de PANI sobre el metal [133], por lo que se asocia con los procesos de nucleación.

La respuesta de corriente depende del potencial aplicado. En el intervalo de 0 a 1 minuto, cuanto mayor es el potencial aplicado mayor es la corriente, entonces mayor es la rapidez de polimerización (900 y 1000 mV). No obstante, pasando poco más de 1 minuto, la corriente a 800 mV comienza a sobrepasar a la generada a 900 mV; ya para los 3 minutos la corriente que brindan los 800 mV es superior que la síntesis a 1000 mV, y así se mantiene por los 15 minutos de la prueba. De prolongar el tiempo síntesis, nuevamente se observará un pico de máximo de corriente en la meseta y un nuevo incremento de corriente. Pero, para entonces ya se tratará de un depósito demasiado irregular y desbordado del electrodo, lo que ya no es requerido para los fines de este trabajo.

3.1.2. Síntesis potenciodinámica

A lo largo del ciclado de esta experiencia se intentó medir el aumento del espesor de la película PANI- PO_4^{3-} por etapa (*Tabla 2.3.2*) mediante SEM, micrografías que se muestran en la *Figura 3.1.5*. El avance de recubrimiento al primer ciclo de síntesis (etapa 1) aún muestra claros del sustrato de acero inoxidable (*Figura 3.1.5a*) y da cuenta de las primeras islas de polímero que se forman. Para la segunda etapa - ciclo 4 (*Figura 3.1.5b*), se consiguió una película que en promedio alcanzó 4.73 μm . El espesor siguió en aumento, en promedio 84.44 μm para la tercera etapa (*Figura 3.1.5c*) y 178.2 μm para la cuarta etapa (*Figura 3.1.5d*).

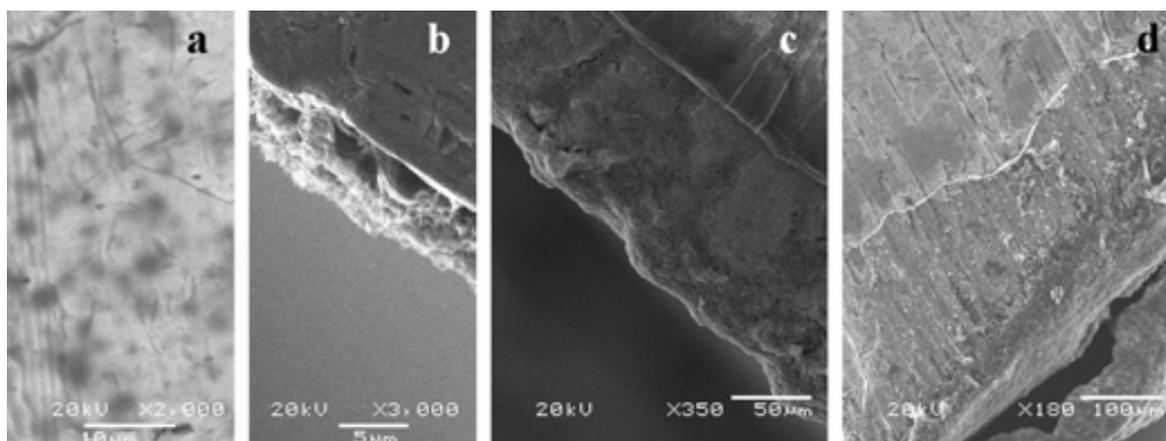


Figura 3.1.5. Imagen SEM de PANI- PO_4^{3-} obtenida potenciodinámicamente al:
a).Ciclo 1, b). Ciclo 4, c). Ciclo 7, d). Ciclo 13.

Las formaciones principales en la etapa 2 son muy parecidas a las mostradas en la *Figura 3.1.2c*, pero de menor tamaño y más fusionadas, semejantes a ramificaciones (*Figura 3.1.6*). En la etapa 3 ya se percibe lo ocurrido en la síntesis potencioestática a 700 mV / 45 minutos, donde los intersticios de la película ya se encuentran llenos por el polímero y la superficie se nota muy irregular con

prominencias visibles que asemejan burbujas, lo que se constata en la *Figura 3.1.5d* (etapa 4), donde el polímero se fractura mostrando grandes huecos y parte de la película se separó del recubrimiento primario.

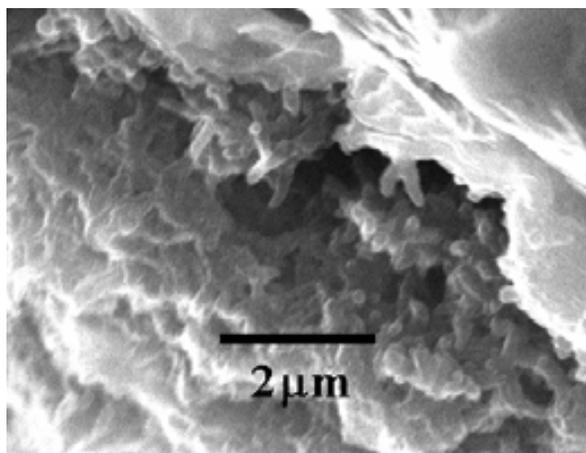


Figura 3.1.6. Imagen SEM, etapa 2.

El conjunto de voltamperogramas cíclicos en la *Figura 3.1.7* muestra parte del ciclado de esta experiencia. El primer ciclo (línea en rojo) es parecido a los que a menudo se observan en la deposición de metales (con la salvedad que los depósitos metálicos se obtienen por reducción, mientras que en este caso la formación de una nueva fase se debe a una oxidación). Se puede observar un sobrepotencial asociado con la nucleación (E_e) aproximadamente en 625 mV / ECS al cruzar en el barrido de regreso [129].

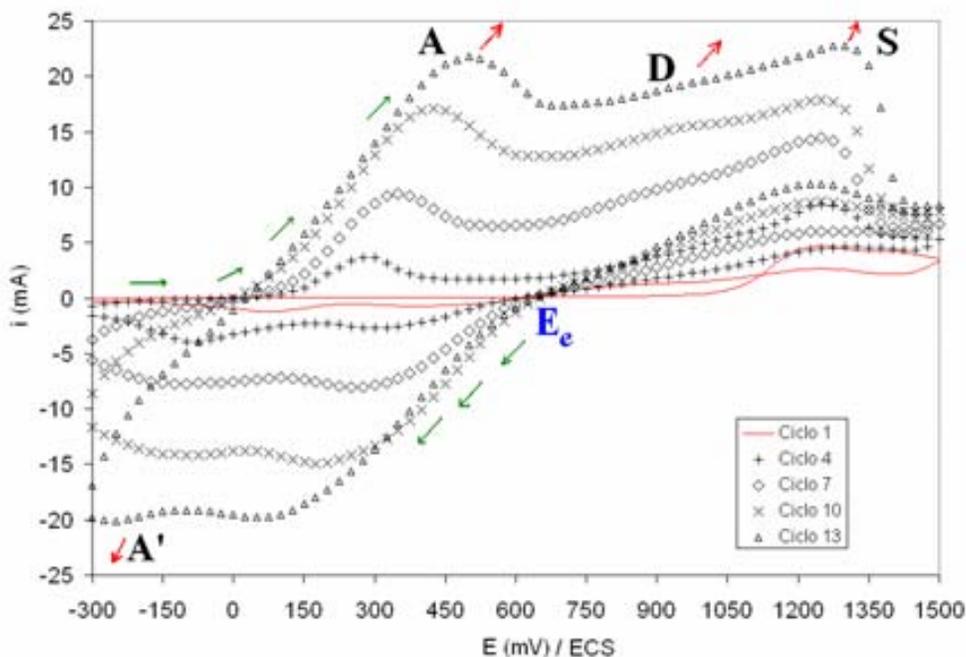


Figura 3.1.7. Curvas potencial-corriente de la síntesis potenciodinámica PANI- PO_4^{3-} .

La síntesis por ciclos de potencial de esta experiencia (Figura 3.1.7) muestra los picos característicos de la PANI (Figura 1.3.7, página 25), con excepción del pico *D'*. Conforme avanza el ciclado, la brecha entre los potenciales de pico anódico y catódico de ambos pares redox se abre cada vez más disminuyendo la reversibilidad con el paso del ciclado. Dentro de esta ventana de potencial aparece un pico catódico aproximadamente en 1250 mV / ECS que no pertenece al polímero sino al sustrato de acero y que en el ciclado puede mezclarse con la señal de oxidación de la anilina. Esto es evidente cuando se compara con los voltamperogramas de acero en H₃PO₄ libre de monómero, donde este pico se encuentra aproximadamente en 1400 mV / ECS pero ya en la solución de síntesis y habiendo polímero en el sustrato, dicho pico se mueve a potenciales menos positivos 1200–1300 mV / ECS.

La relación que guarda el incremento de la corriente del pico “A” con respecto del espesor de la película es cercano a un comportamiento lineal (Figura 3.1.8 b), al igual que la carga del pico. Por lo que, como mencionan D.E. Stilwell *et al.* [73], la corriente de pico puede emplearse como medio alternativo para estimar el espesor de la película.

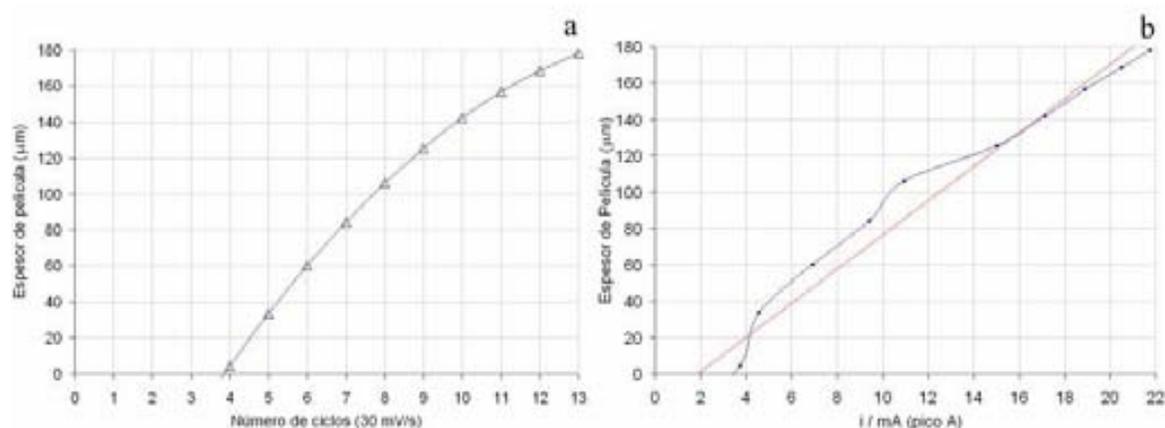


Figura 3.1.8. Dependencia del a). Número de ciclos vs. espesor de película y b). Corriente del pico anódico “A” vs. espesor de película

Tabla 3.1.1. Síntesis por ciclos de potencial (preliminar)				
Etapa	Número de ciclos por etapa	Q_A mC	Espesor SEM μm	Espesor Ec. 36 μm
1	1			
2	3	17.5	4.73	0.44
3	3	67.7	84.44	1.71
4	6	253.6	178.2	6.41

Sin embargo se debe tener presente el método de síntesis, ya que en este caso, entre cada etapa de síntesis se tuvo un receso, en el que además de tiempo de espera también se tuvo secado de la película previo a la siguiente etapa; combinación a la cual se atribuye el mayor crecimiento del espesor de la película, pues en un ciclado continuo no se alcanzan tales espesores. La Tabla 3.1.1 muestra los espesores de película PANI obtenidos con microscopía SEM comparados con los

espesores estimados con la [ecuación 36](#) para diferentes etapas y en esta experiencia, se aprecia que el valor real sobrepasa totalmente a la estimación. Pero, el estimado de la [ecuación 36](#) se continuó usando más adelante debido a que el tiempo de pausa entre cada conjunto de ciclos de síntesis no fue tan prolongada y en ningún momento el electrodo fue retirado de la solución de síntesis.

La tendencia de alcanzar un máximo en la [Figura 3.1.8 a](#), puede deberse al agotamiento del monómero o bien a que previo a continuar con el crecimiento, el polímero debe llenar los intersticios en la película.

La rapidez de barrido es otro punto importante, pues si bien el aumento de la rapidez de barrido incrementa la rapidez de polimerización, también puede alejarnos de esas formaciones fibrosas que garantizarían gran área aprovechable para el soporte de la fase activa que se está buscando. Como es el caso de las estructuras escamosas que se consiguieron a 300 mV/s, a lo largo de 12 ciclos, igualmente en el electrodo de trabajo tipo b ([Figura 3.1.9 b](#)). O todo lo contrario como en el escaso depósito logrado a 1000 mV/s ([Figura 3.1.9 a](#)), donde apenas se nota crecimiento de la película.

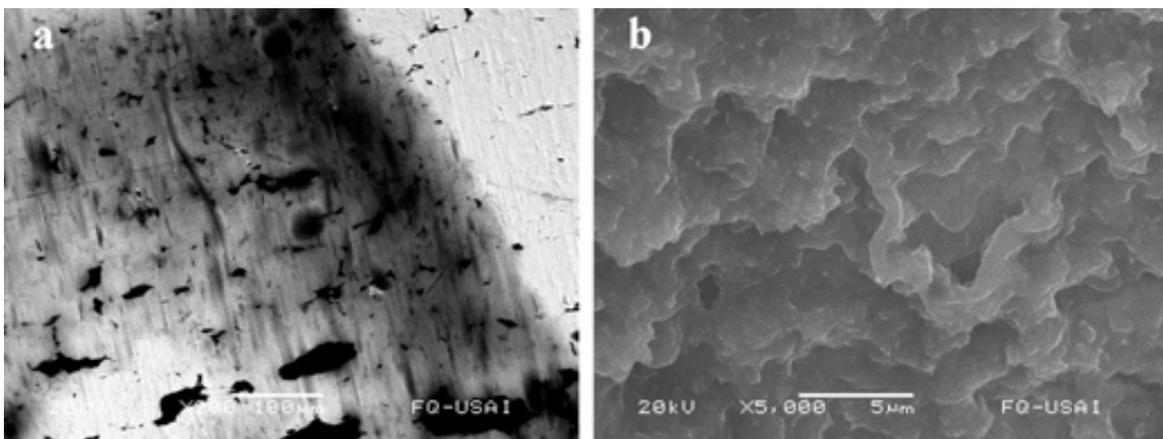


Figura 3.1.9. Imagen SEM, síntesis potenciodinámica, 12 ciclos a). 1000 mV/s y b). 300 mV/s.

La [Figura 3.1.9 a](#) también da un panorama primario de la preferencia del polímero por anclarse físicamente de las imperfecciones del sustrato. Detalle del que se percataron S. Joseph *et al.* [134], pues al trabajar con electrodos pulidos a espejo tienen dificultades de adhesión para lograr la formación de películas PANI.

3.1.3. Espectroscopía RAMAN y conductividad eléctrica (DEA)

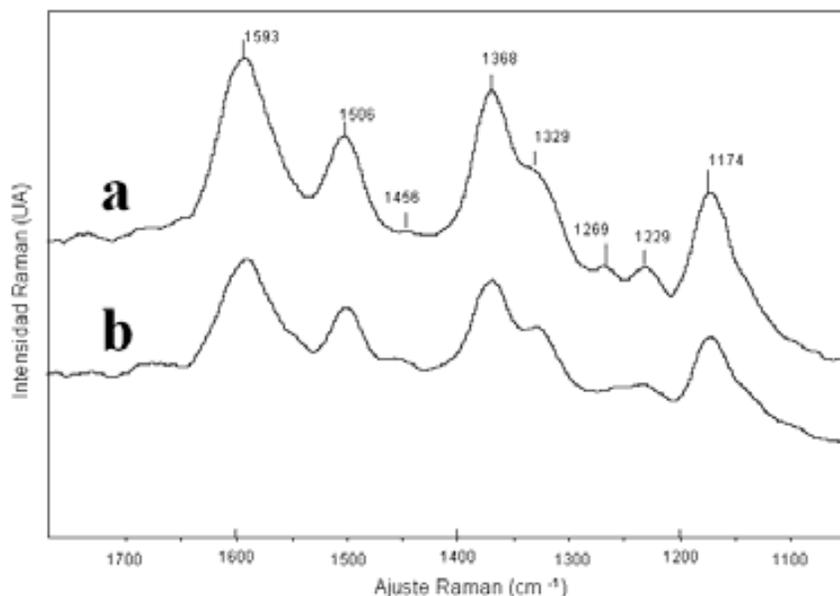


Figura 3.1.10. Espectro RAMAN de PANI- PO_4^{3-} : a). Método potenciostático, b). Método potenciodinámico.

En la [Figura 3.1.10](#) se presentan los espectros RAMAN de las muestras obtenidas con la solución H_3PO_4 2 M + anilina 0.5 M, obtenidas a potencial constante ([Figura 3.1.10 a](#)) y por ciclos de potencial ([Figura 3.1.10 b](#)). La banda en 1368 cm^{-1} es característica de la forma PANI esmeraldina sal, e indica la presencia del polarón [135,136]; el hombro en 1329 cm^{-1} es comúnmente relacionado a la presencia del polarón [135-139], aunque T. Lindfors *et al.* [135] lo encuentran en sus estudios como un pico de intensidad menor en la esmeraldina base. Las bandas a 1456 y 1229 cm^{-1} son características de las elongaciones $C=N-$ y $C-N-$ en los anillos quinoides [135,136] y bencenoides [135-137,139] respectivamente, lo que indica la coexistencia de ambas especies (anillos quinoides y bencenoides), por lo que se podría afirmar que el polímero que se está consiguiendo es la esmeraldina sal.

La muestra obtenida a potencial constante ([Figura 3.1.10 a](#)) alcanza una conductividad de 1.2×10^9 pmho/cm en un rango de temperatura entre 30 y $40\text{ }^\circ\text{C}$:

$$\frac{1.2 \times 10^9 \text{ pmho}}{\text{cm}} \left| \frac{10^{-12} \text{ mho}}{1 \text{ pmho}} \right| \frac{1 \text{ S}}{1 \text{ mho}} = 12 \times 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

La muestra obtenida con ciclos de potencial ([Figura 3.1.10 b](#)) logra una conductividad de 7.571×10^8 pmho/cm = 7.571×10^{-4} S/cm. Ambos en el rango de un semiconductor.

3.1.4. Ventana de ciclos de potencial

Es necesario que al menos un ciclo inicial llegue más allá de 1000 mV / ECS, ya que aproximadamente en este potencial ocurre la oxidación de la anilina. Pero en los ciclos siguientes esto ya no es necesario, incluso sería perjudicial para el depósito, pues como se observa en la *Figura 3.1.11 c*, la corriente del pico “A” es menor que la ventana a 1000 y 1100 mV / ECS y los potenciales de los picos del par redox *A/A'* se separan conforme avanza el ciclado y sus corrientes comienzan a disminuir; incluso el pico *A'* y el *D'* desaparecen, además de que los pares de picos Intermedios alcanzan corrientes altas. Con la ventana abierta hasta 1100 mV / ECS (*Figura 3.1.11 b*), los picos *A'* y *D'* pueden apreciarse. Incluso aquí es donde el pico “A” alcanza la mayor corriente. Pero con la ventana de potencial abierta hasta 1000 mV / ECS (*Figura 3.1.11 a*), los picos intermedios son menos notorios, y en el juego de curvas se nota que en una ventana hasta 900 mV es suficiente para abarcar ambos pares redox de la PANI y por lo tanto suficiente para que dentro de esta ventana electroquímica se lleve a cabo la síntesis sin oxidar el sustrato de acero.

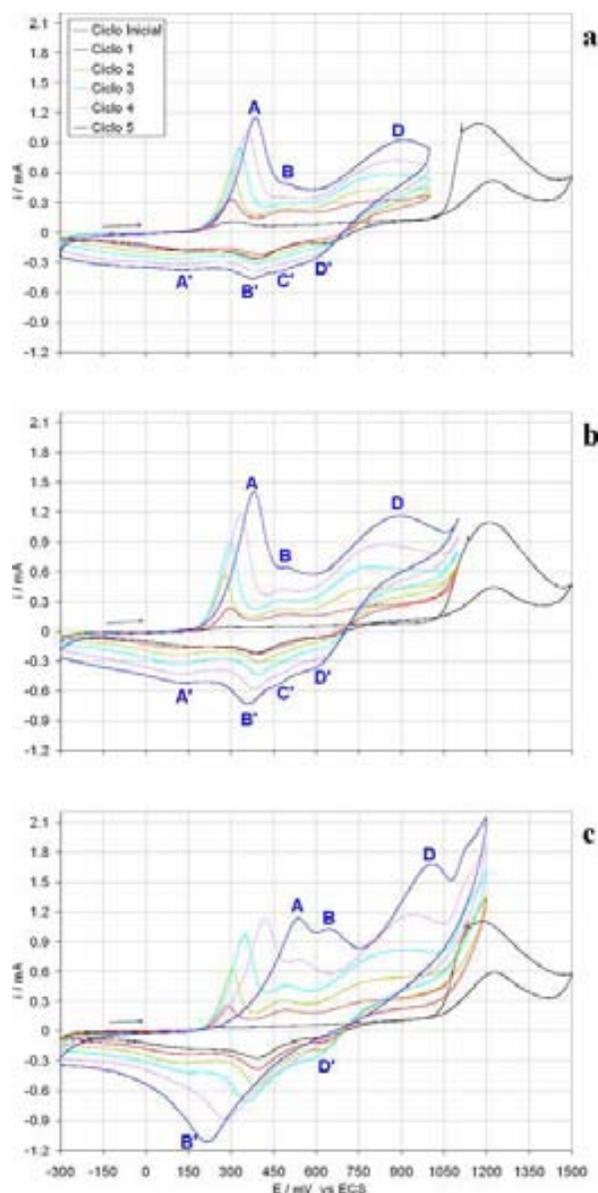


Figura 3.1.11. Un ciclo inicial de -300 a 1500 V más ciclado consecutivo de -300 a: a). 1000 mV, b). 1100 mV y c). 1200 mV.

3.1.5. Ciclado continuo vs ciclado en bloques

La *Figura 3.1.12* muestra tres voltamperogramas cíclicos de la síntesis PANI-SO₄²⁻, cuyo ciclado está entre -244 y 900 mV; dos son continuos (*Figura 3.1.12 a y c*), comparados con un ciclado en bloques (*Figura 3.1.12 b*) siguiendo la secuencia de la *sección 2.3.1.2*. El ciclado va de izquierda a derecha como lo indican las flechas negras. Tanto en ciclado continuo como en bloques la

secuencia se inició con un barrido de potencial lineal de 650 a 1100 mV / ECS a 30 mV/s. (no mostrado). En la mayoría de las veces, como lo muestran los voltamperogramas en la [Figura 3.1.12](#), se consiguió mayor corriente tanto anódica como catódica con el ciclado en bloques.

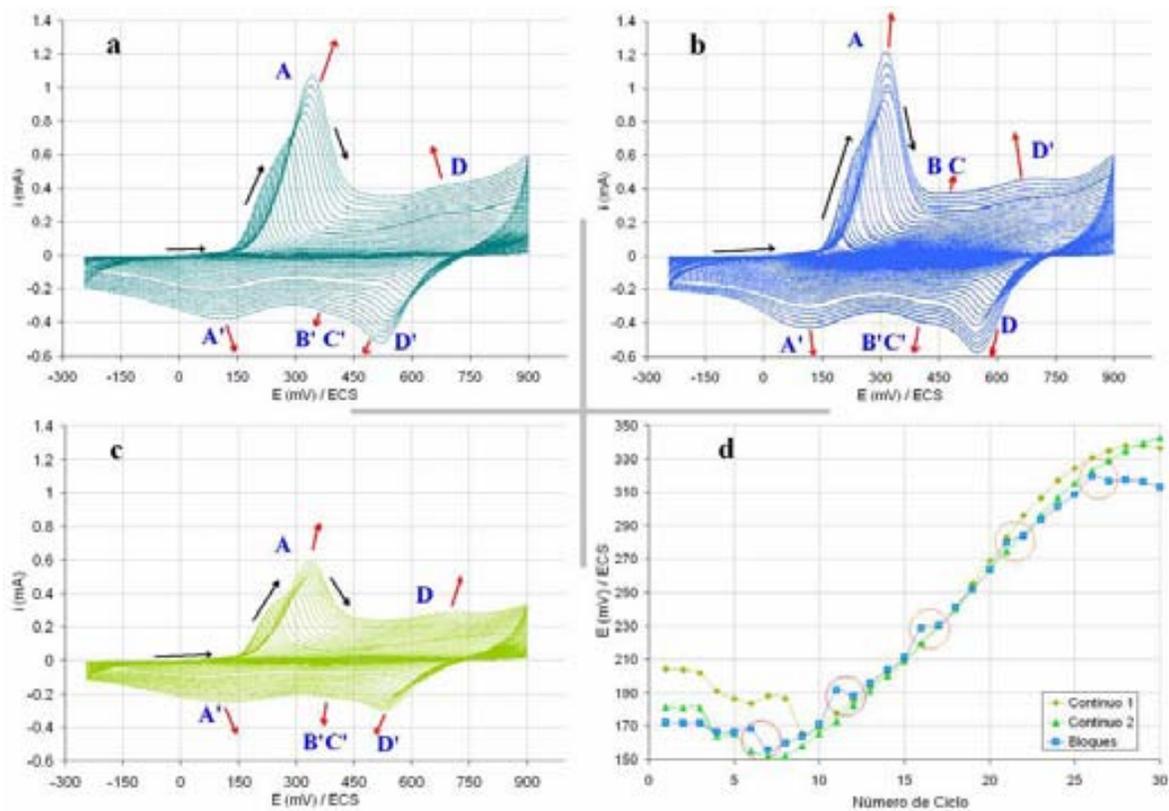


Figura 3.1.12. Depósito PANI- SO_4^{2-} : a). Ciclado continuo 2, b). Ciclado en bloques, c). Ciclado continuo 2, d). Número de ciclo vs. potencial de pico "A".

NOTA: Tomando en cuenta que en el pulido no se pudo haber generado una misma área inicial sobre el electrodo de trabajo de disco, en cada corrida se tomó la corriente catódica máxima alcanzada en el barrido de limpieza de cada electrodo (voltamperometrias); así el electrodo que arrojará la menor corriente sería nuestra base, retirándose el porcentaje de exceso de corriente, que comparada a la base tuvieron el resto de los electrodos en la corrida. Por lo que este exceso se retiró en las comparativas.

Dentro de esta ventana de síntesis, los pares de picos principales A/A' y B/B' son claros y se diferencian fácilmente de los picos menores B/B' y C/C' . Existe una tendencia al inicio de la síntesis, en que el potencial de pico "A", se mueve hacia potenciales menos positivos, para después cambiar de dirección tendiendo casi linealmente hacia potenciales más positivos [Figura 3.1.12 d](#). Pero también, en el ciclado en bloques hay un claro retroceso hacia potenciales menos positivos al inicio de cada bloque, lo que se encuentra marcado dentro de círculos rojos en la [Figura 3.1.12 d](#) para la curva en cuadros azules, y que indica que el ciclado en bloques de alguna manera hace que los potenciales de pico "A" y A' aminoren su desplazamiento de separación,

retrasando la pasivación y pérdida de reversibilidad del par redox A/A' , diferenciándose de lo que sucede en la *Figura 3.1.12 c*.

3.2. Selección del medio de síntesis

De entre los tres electrolitos soporte que, por polimerización electroquímica proporcionan el anión dopante, se eligió el mejor medio acuoso de síntesis combinando el ácido a diferentes concentraciones con una concentración fija de anilina 0.1 M para todas las soluciones. El medio y su concentración óptima se determinó mediante voltamperometría cíclica que resulta de la síntesis y los voltamperogramas en solución acuosa de H_2SO_4 0.5 M, siendo el dato principal la intensidad de corriente que arrojará el pico "A"; y observando el recubrimiento alcanzado mediante microscopía SEM. Las muestras obtenidas sobre electrodo de disco se emplearon para los análisis FTIR y SEM. Para facilitar la obtención de muestra para el análisis TGA y de conductividad fue necesario el electrodo de *trabajo b*. El electrodo de disco mostró la comodidad de retirarse del recubrimiento de teflón para un muestreo favorable dentro de la cámara del microscopio.

3.2.1. Síntesis PANI, en ácido H_2SO_4 , $HClO_4$ y H_3PO_4

En la *Figura 3.2.1* los gráficos *a*, *b* y *c* representan el ciclo 30 de síntesis por bloques, al emplear ácido H_2SO_4 , $HClO_4$ y H_3PO_4 (respectivamente) en solución para las tres concentraciones de ácido que se describieron anteriormente. Con excepción de la PANI- ClO_4^- que no muestra una señal característica de rastro de polímero, los gráficos *b* y *c* sí muestran picos característicos en los voltamperogramas del polímero; pero es con el H_2SO_4 con el que se pueden ver los dos pares redox principales en cualquiera de sus concentraciones.

Los gráficos *d*, *e* y *f* de la *Figura 3.2.1* muestran la respuesta de los 9 depósitos PANI en una solución acuosa de H_2SO_4 0.5 M. En esta solución, todos los electrodos de trabajo dan señal de que poseen el recubrimiento PANI. En la mayoría de los casos la corriente de pico "A" es superior a la alcanzada en la síntesis, pero en general cada grupo mantiene la relación de corriente de pico que tenía en la síntesis. Los 4 picos principales de la PANI son claros para los polímeros obtenidos en H_2SO_4 . No así para los obtenidos en $HClO_4$, donde el pico "A" está desplazado hacia potenciales más positivos, tanto que aunque es muy claro, se combina con la señal de los picos Intermedios "B" y "C". Lo mismo sucede con el pico *D'* que ya está combinado con *B'* y *C'*; lo que puede ser indicativo de que el polímero se ha degradado por sobre-oxidación. Quizá para este caso la solución sea aumentar la concentración de anilina, pues los voltamperogramas de síntesis indican una respuesta nula a simple vista, reflejo de una polimerización lenta. Incluso la

polimerización a la mayor concentración de HClO_4 es la que reporta la menor corriente (5:1) y la señal a 0.1 y 0.25 M (Figura 3.2.1 e) no es muy diferente.

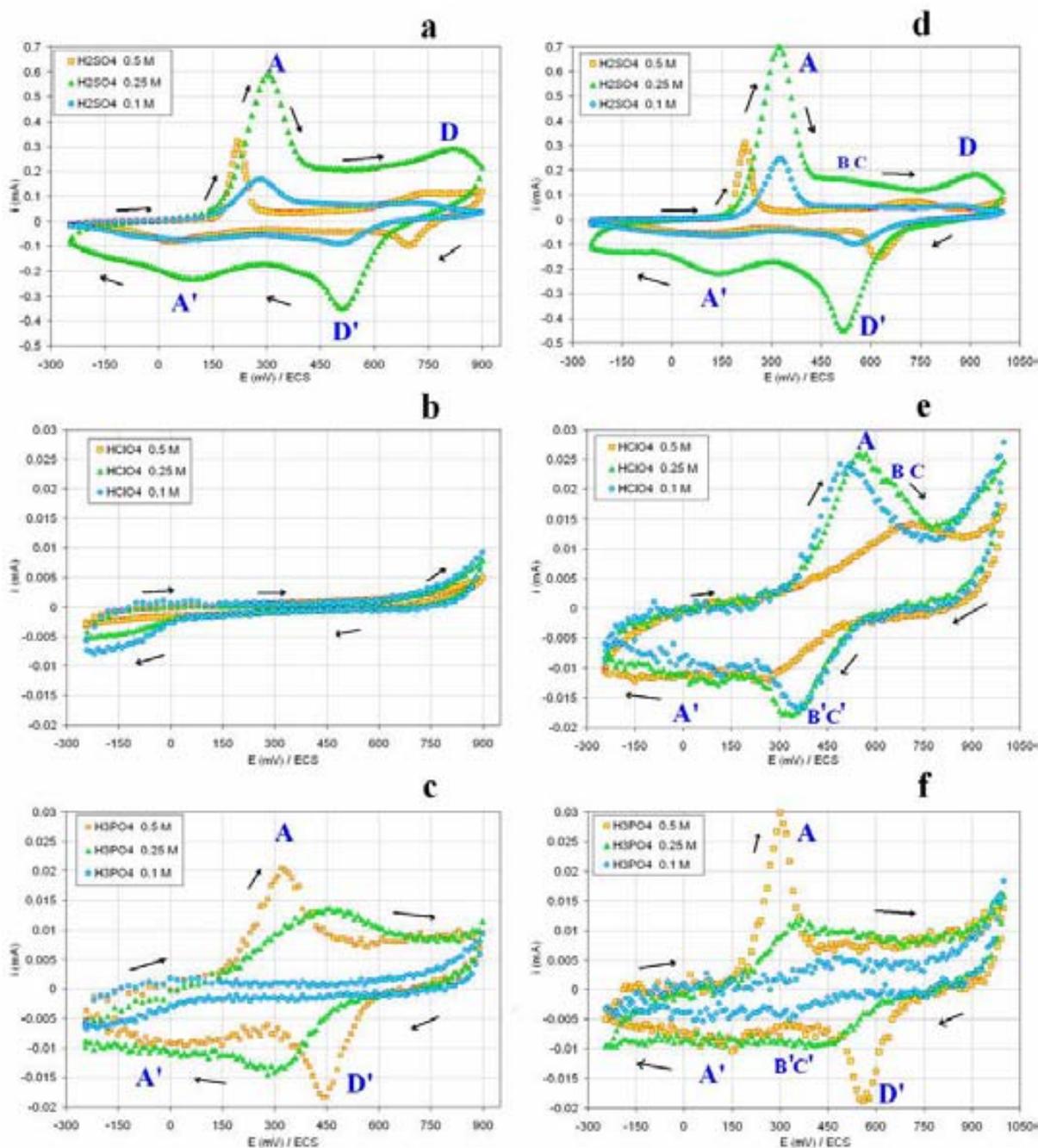


Figura 3.2.1. Último ciclo de síntesis PANI en a). H_2SO_4 , b). HClO_4 y c). H_3PO_4 .
d), e) y f). Voltamperogramas cíclicos de la respuesta de estos depósitos en H_2SO_4 0.5 M

Caso contrario al HClO_4 , es el polímero sintetizado en H_3PO_4 donde la señal y corriente mejora cuanto mayor es la concentración de ácido (5:1). Ya que en la polimerización electroquímica el

depósito queda dopado como parte del proceso de síntesis, la respuesta del aumento de corriente que se observa por parte de los 9 polímeros al realizar las pruebas de voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M, se debe a que los aniones dopantes en el polímero pueden entrar y salir conforme el barrido avanza a lo largo del ciclado en la zona anódica o catódica respectivamente (al igual que sucede en el ciclado de síntesis), es decir, los aniones perclorato y fosfato pueden ser parcialmente remplazados por aniones sulfato. Y ahora que se somete nuevamente a un ciclado de potencial en una solución libre de monómero, los iones SO_4^{2-} del ácido H_2SO_4 dopan el polímero ya formado, pudiendo compartir el dopado con el anión que dopó al polímero en su síntesis.

De entre los 3 ácidos en las concentraciones empleadas, las soluciones de polimerización con H_2SO_4 fueron las que reportaron mayor corriente, tanto anódica como catódica; tanto en síntesis como en las voltamperometrías de caracterización en H_2SO_4 0.5 M, La [Figura 3.2.2](#) representa, en un grafico de barras, la corriente de pico "A" alcanzada por los 9 polímeros en H_2SO_4 0.5 M. Es claro que el mejor polímero, en cuanto a corriente se refiere es la PANI- SO_4^{2-} polimerizada en H_2SO_4 0.25 M, pues a mayor corriente mayor área superficial disponible para la carga catalítica.

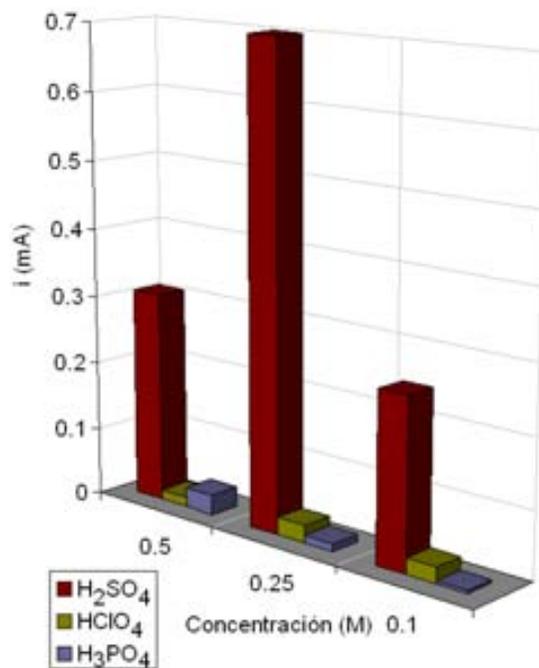


Figura 3.2.2. Corriente de pico "A", para los 9 depósitos PANI en H_2SO_4 0.5M

La [Figura 3.2.3](#) muestra las imágenes SEM de los diferentes depósitos PANI obtenidos con los tres ácidos. Las micrografías muestran una magnificación a X3000 suficiente para ver el grado de recubrimiento que puede alcanzar cada depósito PANI sobre la superficie de acero con cada uno de los ácidos en las concentraciones empleadas. Si bien todos los recubrimientos muestran blancos por donde aún se puede apreciar la superficie de acero, es sólo porque el pulido manual

dejó imperfecciones que no estarían en una superficie de fábrica; entonces la PANI se deposita preferencialmente en las imperfecciones superficiales en el acero y de los núcleos formados creció para recubrir el resto del electrodo.

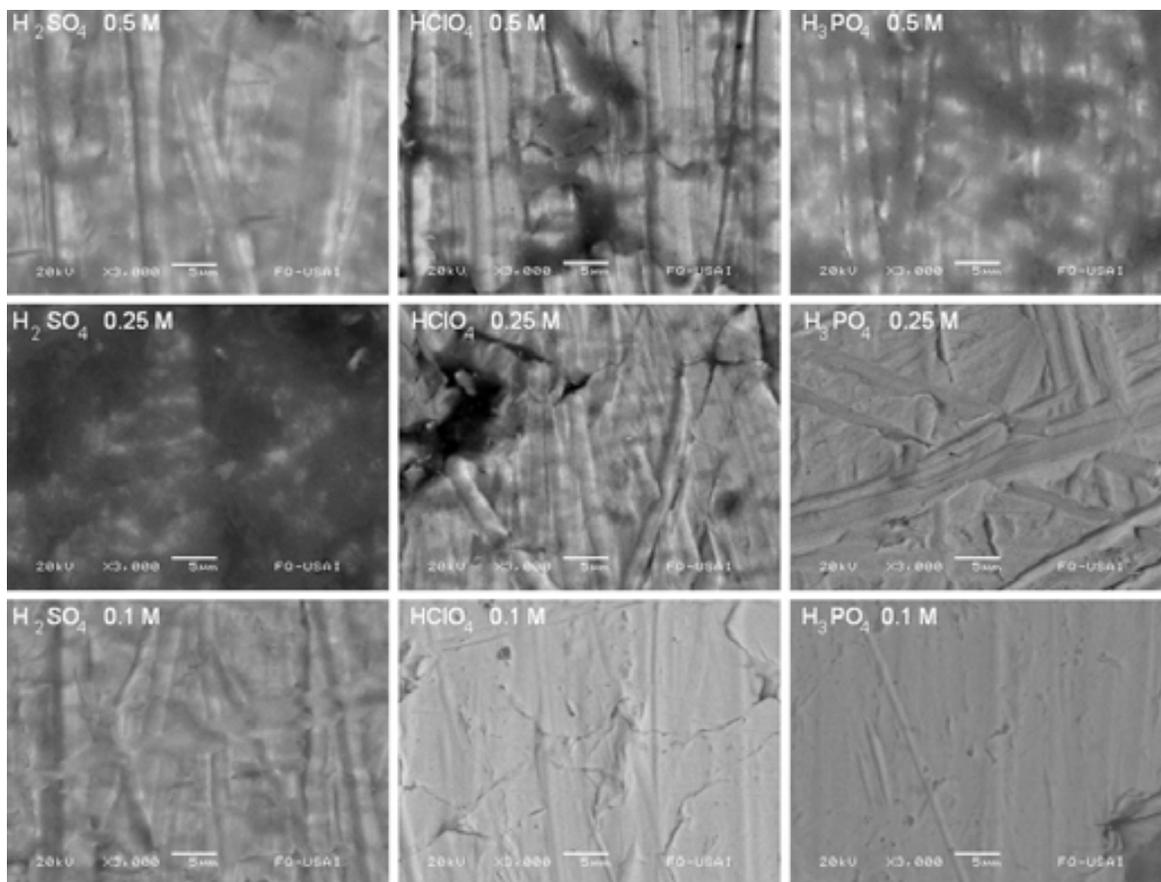


Figura 3.2.3. Imagen SEM de los 9 polímeros de PANI obtenidos, magnificación X3000.

Tabla 3.2.1. Espesor de película calculado con la ecuación 36 para los diferentes medios de síntesis

Electrolito soporte	Carga Q_A (mC/cm ²)	Espesor estimado "d" (µm)
H_2SO_4 0.5M	3.062	0.325
H_2SO_4 0.25M	4.698	0.499
H_2SO_4 0.1M	2.018	0.214
$HClO_4$ 0.5M	0.774	0.082
$HClO_4$ 0.25M	0.631	0.067
$HClO_4$ 0.1M	0.327	0.035
H_3PO_4 0.5M	0.127	0.013
H_3PO_4 0.25M	0.108	0.011
H_3PO_4 0.1M	0.047	0.005

El grado de recubrimiento en las micrografías concuerda con la variación de corriente del pico “A” que se representa en el gráfico de barras y con el estimado de espesor de película (*Tabla 3.2.1*): El electrodo con un recubrimiento casi total y con un espesor de película ya apreciable se logró con la solución de H_2SO_4 0.25 M + anilina 0.1 M. que sugiere el gráfico de barras. Casos especiales fueron los depósitos en que se emplearon HClO_4 0.1 M y H_3PO_4 a 0.1 y 0.25 M, pues en las micrografías no se aprecian núcleos del depósito en parte alguna, pero en la caracterización con voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M (*Figura 3.2.1 e y f*) se confirma la presencia del polímero, no así en la síntesis (*Figura 3.2.1 b y c*) donde no se apreció corriente anódica o catódica considerable para las muestras obtenidas en HClO_4 . Lo mismo sucedió en esta magnificación a X3000 en la *Figura 3.2.3*, donde no hay rastro de depósito, sin embargo a simple vista se observó un recubrimiento muy transparente, uniforme y bien adherido; de tonos brillantes en azul para el HClO_4 y un color amarillento para el H_3PO_4 , colores que irían de acuerdo con esmeraldina base y leucoesmeraldina respectivamente. En una magnificación a X10000 (*Figura 3.2.4*) ya se aprecia una película muy delgada y lisa que cubre en su totalidad al electrodo.

3.2.2. Caracterización adicional de los grupos H_2SO_4 , HClO_4 y H_3PO_4

3.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido

En la *Figura 3.2.4* (micrografías X10000), se aprecia el crecimiento y morfología que se logró con las diferentes soluciones de síntesis, con las que también se puede explicar el comportamiento de la respuesta de corriente de cada depósito. En el fondo de la micrografía que representa la concentración de H_2SO_4 0.1 M, se aprecia un recubrimiento liso, sobre el que ya hay formación de cúmulos de PANI, aproximadamente de 1-6 μm y sobre éstos, aglomeraciones con ramificaciones de alrededor 1 μm de longitud. Para la solución con H_2SO_4 0.25 M, se aprecian ramificaciones de 1 μm de espesor y sobre estas nuevas ramas de 0.25 μm de espesor pero aún se observan intersticios en el fondo del recubrimiento, es por eso que se logra mayor corriente, ya que en el depósito realizado con H_2SO_4 0.5 M sí existen las ramificaciones de 0.25 μm de espesor, pero bajo estas las formaciones grumosas de PANI ya rellenaron gran parte del área aprovechable en los intersticios, resultando un área menor. Para el polímero sintetizado en HClO_4 , en los sitios donde crecieron los núcleos de polímero, la formación predominante es de grumos cerrados con delgados filamentos de aproximadamente 1/8 μm , pero los grumos se notan de mayor tamaño en la solución con HClO_4 0.5 M. Esto y que el polímero cubra más área del electrodo (*Figura 3.2.3*) dan la mayor respuesta de corriente de las polimerizaciones en HClO_4 .

Las formaciones en la solución H_3PO_4 0.5 M + anilina 0.1 M, es muy curiosa ya que no se asemeja a los primeros depósitos potenciodinámicos de la *sección 3.1.2*, quizá un poco a la micrografía b en

la *Figura 3.2.3*. Aquí en la *Figura 3.2.4*, asemejan tiras de tela sobrepuestas. Comparando este depósito con el realizado en la *sección 3.1.2*, se confirmó que el crecimiento excesivo de la película en la primera experiencia se logró con el aireado en el reposo que se le dio al recubrimiento.

Para este punto ya se considera que el mejor recubrimiento dentro de las concentraciones empleadas, es el que se obtiene con la solución H_2SO_4 0.25 M + anilina 0.1 M. No obstante, se realizaron pruebas adicionales a los recubrimientos de esta sección.

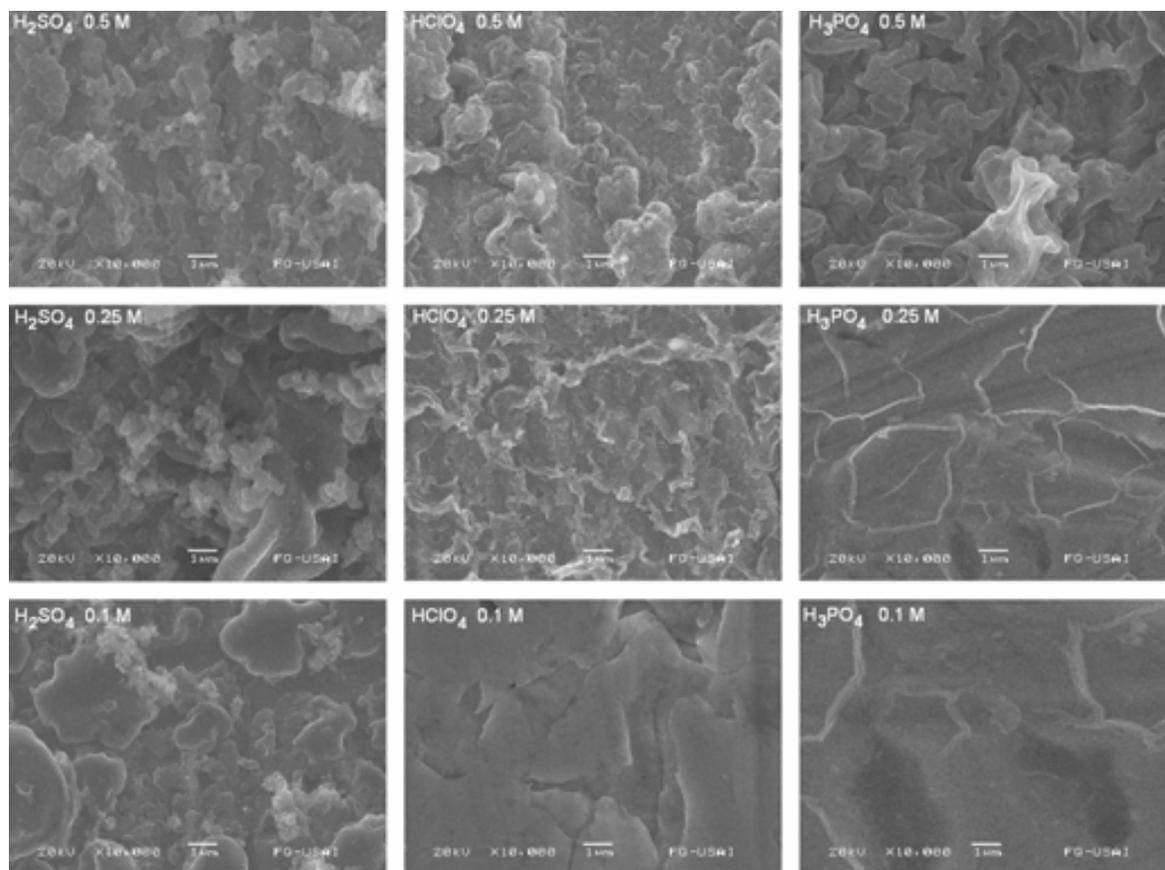


Figura 3.2.4. Imagen SEM de los 9 polímeros PANI obtenidos, magnificación a X10000.

3.2.2.2. Espectroscopía FTIR

La *Tabla 3.2.2* resume la asignación de las bandas en los espectros FTIR de PANI-SO_4^{2-} , PANI-ClO_4^- y PANI-PO_4^{3-} (*Figura 3.2.5, página 66*). Todas las muestras de PANI poseen una sola banda ancha en la región $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, la cual se asigna al estiramiento **N-H** y es característica de aminas secundarias (región no mostrada en la figura). La región de huella dactilar FTIR se encuentra entre 1700 y 700 cm^{-1} , donde se presentan bandas de PANI-SO_4^{2-} y PANI-PO_4^{3-}

representativas del ion dopante mismas que pueden traslaparse con la banda asignada a la unidad quinoide dopada ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) [96,141]. En el caso de PANI-SO₄²⁻ y PANI-CIO₄⁻ las bandas características de la presencia cada ion dopante se encuentran a menores números de onda lo que hace más fácil su identificación [96,105,141].

Tabla 3.2.2. Asignación de bandas características del espectro de PANI obtenida con las diferentes muestras [94-105,141]

PANI	[Anilina]	[Ácido]	Estiramiento <i>N-H</i>	Estiramiento Anillo Quinoide <i>C=C</i>	Estiramiento Anillo Bencenoide <i>C=C</i>	Estiramiento <i>C-N</i>	Deformación fuera del plano <i>C-H</i>	PANI esmeraldina sal <i>B-NH⁺=Q</i>	Ion Dopante
	<i>M</i>		Numero de Onda (cm^{-1})						
PANI-SO ₄ ²⁻		0.5	3435	1559	1472	1297 y 1239	783	1106	594
	0.1	0.25	3435	1558	1477	1296 y 1238	796	1106	599
		0.1	3435	1560	1482	1299 y 1245	797	1129	989 y 595
PANI-CIO ₄ ⁻		0.5	3420	1580	1475	1300 y 1251	800	1090	628
	0.1	0.25	3420	1600	1494	1301 y 1247	793	1095	-
		0.1	3435	1637	1511	1312 y 1261	800	1080	-
PANI-PO ₄ ³⁻		0.5	3535	1632	1467	1297 y 1259	800	1100	1085
	0.1	0.25	3535	1583	1467	1297 y 1246	800	1113	1065

De entre todas las muestras, los espectros FTIR más definidos pertenecen al grupo de PANI-SO₄²⁻ (Figura 3.2.5 I), en el grupo de PANI-SO₄²⁻ no se observó variación significativa en el número de onda de las bandas características. La intensidad entre las bandas de estiramiento **C=C** correspondientes a los anillos quinoide y bencenoide favorece a los anillos bencenoide, esta relación de intensidad aumenta cuando la concentración del electrolito soporte en la solución de síntesis (H₂SO₄) disminuye. Los espectros de PANI-SO₄²⁻ pueden presentar dos bandas que denotan la presencia del ion dopante [96,141], pero es en especial es el espectro con H₂SO₄ 0.1 M (Figura 3.2.5 I c) donde se aprecian claramente ambas bandas, una en 989 cm^{-1} y la otra $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ (en todos los espectros). La banda asignada a **B-NH⁺=Q** aumenta ligeramente su intensidad cuando la concentración de H₂SO₄ disminuye en la solución de síntesis, indicando un incremento del grado de dopado.

Para la serie de PANI-CIO₄⁻, los espectros FTIR presentan desplazamiento hacia el rojo en la banda asignada al estiramiento **C=C** para el anillo quinoide, esto es conforme la concentración de HClO₄ fue incrementada. O.P. Dimitriev [142] menciona que la posición de esta banda puede tomarse como indicativo del grado de oxidación del polímero, él relaciona el desplazamiento hacia el rojo de esta banda con el aumento del número relativo de grupos quinoide en la cadena del polímero.

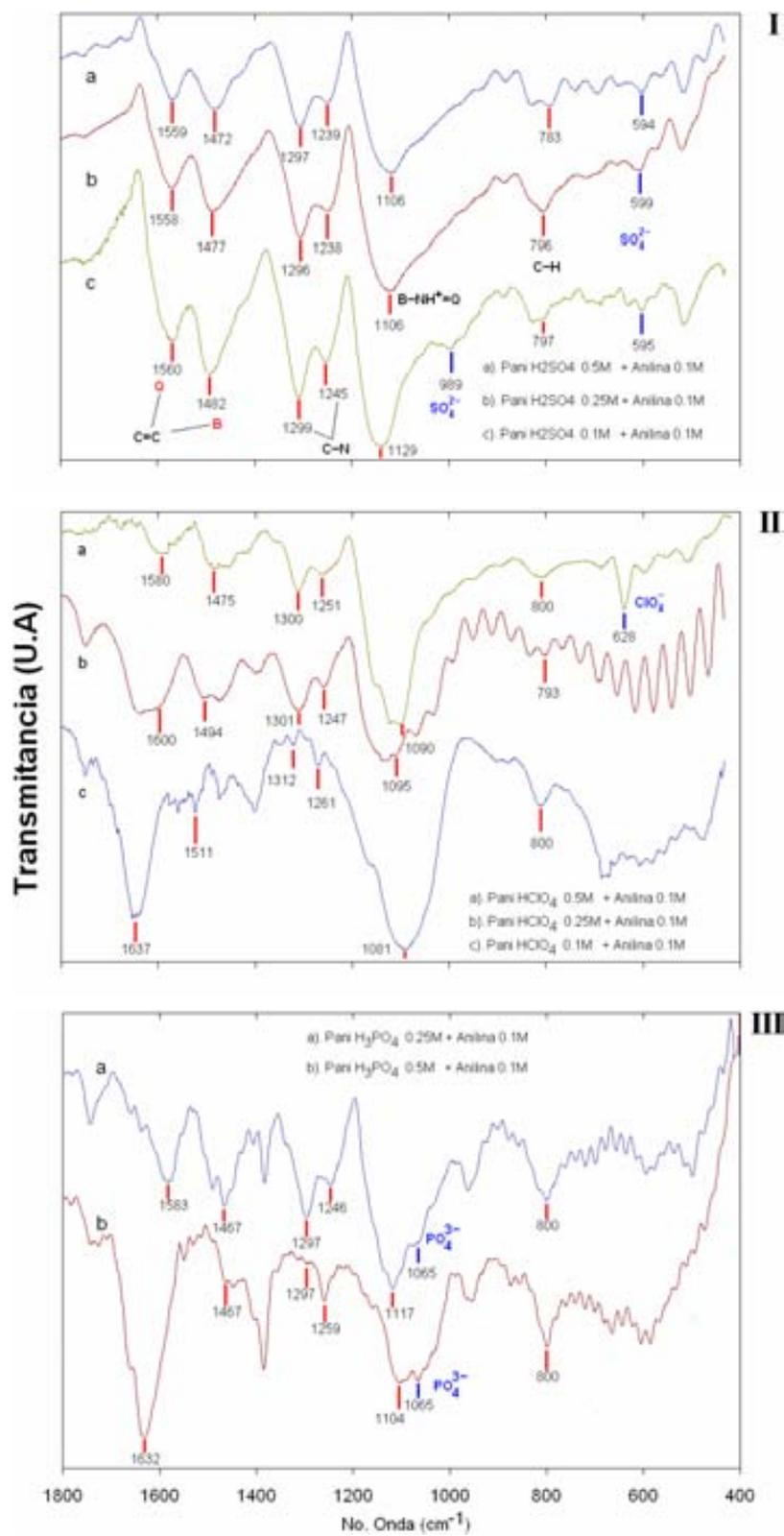


Figura 3.2.5. Espectros FTIR de I). PANI- SO₄²⁻, II). PANI- ClO₄⁻, III). PANI- PO₄³⁻ en una pastilla de KBr a temperatura ambiente.

Por otro lado S. Quillard *et al.* [143], comentan que la relación de intensidad de las bandas asignadas al estiramiento $C=C$ en los anillos quinoide ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) y bencenoide ($\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) pueden proveer información del grado de oxidación del polímero. De acuerdo a los espectros FTIR en la *Figura 3.2.5 II* con 0.1M de $HClO_4$ en la solución de síntesis, se obtuvo el polímero más oxidado “c”, después con 0.25 M de $HClO_4$ ya hay presencia de anillos bencenoide (polímero reducido) “b” y con 0.5 M la relación de intensidad de dichos picos es a favor de los anillos bencenoide “a”, y sin que la presencia de los anillos quinoide desaparezca. Por lo tanto con $HClO_4$ 0.5 M + anilina 0.1 se consiguió PANI- ClO_4^- en un estado de oxidación intermedio, que encaja con la *esmeraldina sal*, y que se confirma con la intensidad del pico en 1090 cm^{-1} asignada a la deslocalización de la carga en la cadena del polímero, la cual es la más intensa de los picos característicos de esta muestra [102].

Al contrario de los espectros FTIR de PANI- ClO_4^- , en la serie de PANI- PO_4^{3-} , se aprecia desplazamiento hacia el azul de la banda asignada al estiramiento $C=C$ de los anillos quinoide (*Figura 3.2.5 III*), conforme la concentración de electrolito soporte en la solución síntesis aumenta (H_3PO_4). El espectro FTIR “b” muestra que los anillos quinoide son los predominantes, por lo que con la H_3PO_4 0.5 M se consiguió la forma de PANI pernigranilina. En el espectro FTIR “a”, la banda asignada al estiramiento $C=C$ de los anillos quinoide se ubicó en 1583 cm^{-1} ; la banda asignada a la tensión $C=C$ en anillos bencenoide (en 1467 cm^{-1}) ya se encuentra definida, es más intensa que la de los anillos quinoide y la banda en 1117 cm^{-1} (característica de la esmeraldina sal) sobrepasa en intensidad a todas las bandas en el espectro PANI, aunado a que se observa un hombro en 1065 cm^{-1} indicando la presencia del ion dopante.

De todos los medios (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$) y en los intervalos de concentración empleados, la banda ancha asociada al polímero dopado que aparece alrededor de 1100 cm^{-1} es más intensa en el grupo PANI- SO_4^{2-} . Además, en la región de huella digital el espectro permanece perfectamente visible y definido, por lo que se puede afirmar que con este anión dopante se está obteniendo en su mayoría un polímero no sobreoxidado y dopado, dentro del rango de concentración que se está manejando para electrolito soporte.

3.2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Cada muestra para TGA (*Figura 3.2.6*) es un promedio de toda la PANI para cada concentración de ácido, pues la suma de todos los depósitos separados del sustrato de acero, para cada concentración de ácido, formaron la muestra para TGA. Dentro del Análisis termogravimétrico en el grupo PANI- SO_4^{2-} el polímero sintetizado con H_2SO_4 0.5 M es el que presenta menos pérdida de

peso dentro del rango de temperatura de operación de una CC tipo PEM o una CCMD, pues en 110.84 °C aún conserva el 95% de su peso; mientras que con H₂SO₄ 0.1 y 0.25 M el 95% en peso se alcanza a los 63.5 y 57.18 °C respectivamente. Para los 600 °C el remanente en las tres muestras del grupo PANI–SO₄²⁻ no es muy diferente entre sí, pues se encuentran cercanos al 60%.

De entre todas las muestras presentadas en el grafico, la que menos variación en peso tiene es la PANI–ClO₄⁻ sintetizada en HClO₄ 0.1 M que, a 246 y 600 °C aún conserva el 95 y 81.7% del peso original, respectivamente, por lo que tiene una mayor estabilidad térmica. Hay que mencionar que esta muestra no se recolectó desprendiendo el polímero del electrodo como en los casos anteriores, sino que se trata del polímero no adherido al electrodo que se recogió al filtrar la solución de síntesis, ya que como se muestra en las Figuras 3.2.3 y 3.2.4 el depósito es muy pobre para lograr muestra suficiente para análisis DEA o TGA (no así para FTIR). Por lo que, es posible que esta muestra no se sobreoxidara o degradara, tal como se piensa que le ocurrió a la película sobre el electrodo de acero en la síntesis (Figuras 3.2.5 I c).

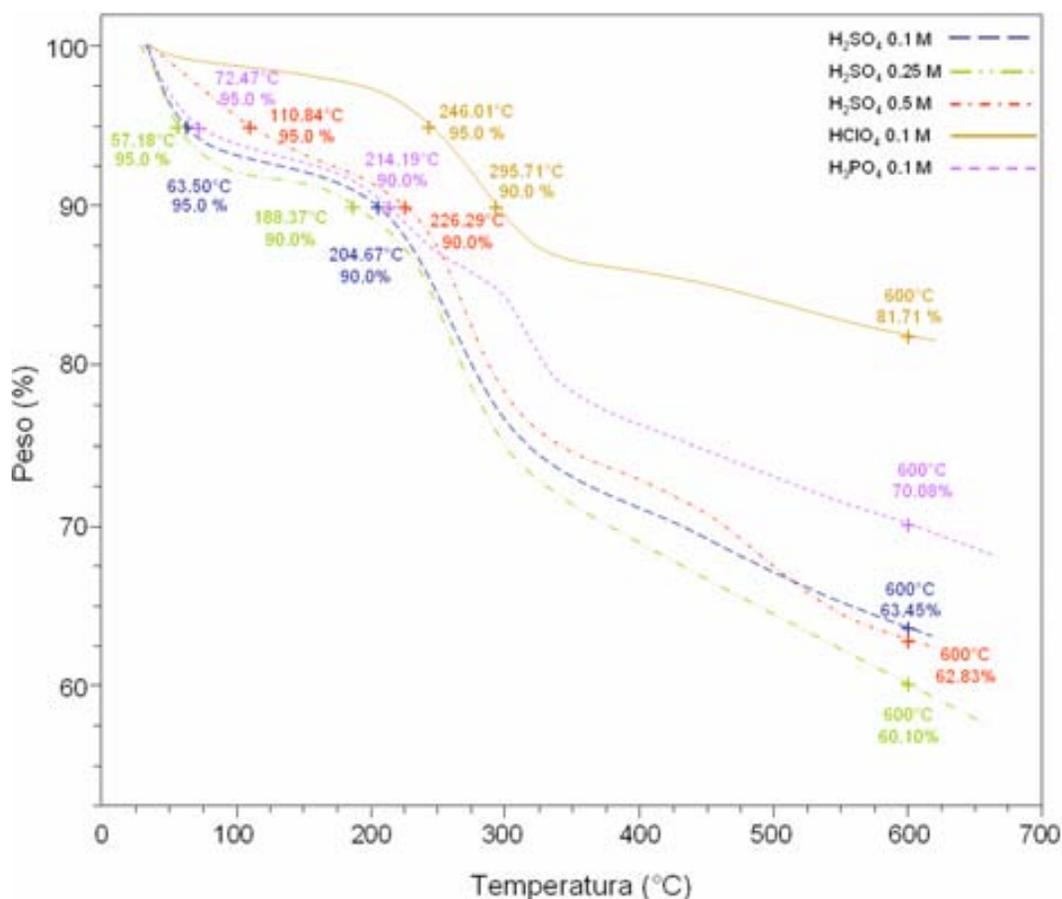


Figura 3.2.6. Análisis termogravimétrico del grupo PANI–SO₄²⁻ y muestras PANI–ClO₄⁻ y PO₄³⁻ obtenido a 0.1M de ácido, en atmósfera de N₂, rapidez de calentamiento 10 °C/min.

3.2.2.4. Espectrometría dispersiva de Rayos-X característicos

En la *Figura 3.2.7* se confirma la presencia del ion dopante en el polímero mediante la señal del elemento principal del ion (S, Cl, P). La variación de la intensidad de la señal del elemento da un panorama general (microanálisis semi-cuantitativo) del grado de dopado que se está obteniendo con los diferentes medios de síntesis, el cual está de acuerdo con el grado de recubrimiento en las micrografías (*Figuras 3.2.3* y *3.2.4*) al disminuir la intensidad de la señal de Fe. El mejor recubrimiento es la PANI- SO_4^{2-} depositada en H_2SO_4 0.25 M.

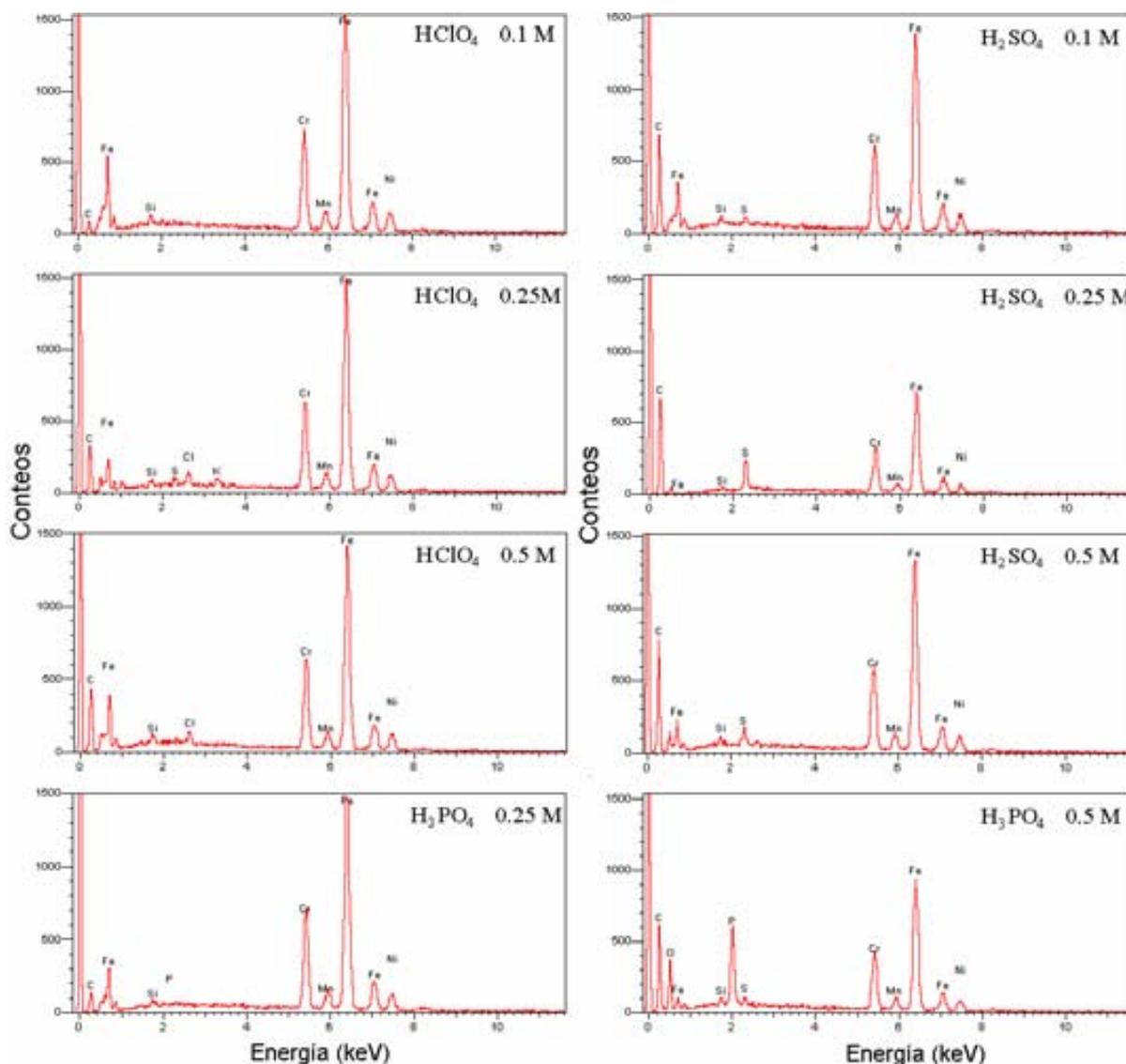


Figura 3.2.7. Espectrometría dispersiva de Rayos-X característicos de los grupos PANI- SO_4^{2-} , PANI- ClO_4^- y PANI- PO_4^{3-} .

3.3. Películas PANI-SO₄²⁻, H₂SO₄ 0.25 M

3.3.1. Voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.5M

Las voltamperometrías cíclicas de la PANI en H₂SO₄, muestran ciclos semejantes a los obtenidos en la síntesis de PANI (*Figura 3.1.13*). En los voltamperogramas la corriente de pico anódico o catódico aumenta tanto como la rapidez de barrido se eleva, pero también el potencial de pico de los pares redox *A/A'* y *D/D'* se desplazan separándose, aumentando la irreversibilidad. A una rapidez de barrido de 10 mV/s el potencial del pico "A" se encuentra en 250 mV y la corriente en 0.5 mA; mientras que a una rapidez de barrido de 200 mV/s, el potencial de pico anódico "A" se encuentra en 450 mV y la corriente en 3.5 mA (*Figura 3.3.1*). Para el ciclo a 200 mV/s, los picos intermedios *B'* y *C'* ya se confunden con el pico *A'*, el cual se desplazó a potenciales menos positivos; el pico *D'* aun es notorio. De hecho, junto con el pico anódico "A", el pico catódico *D'* siempre está presente y es el segundo en magnitud de corriente después del pico "A". El pico anódico "D" no tiene la notoriedad que tiene en la síntesis debido a que el monómero no está presente en solución; y éste va desplazándose hacia potenciales más positivos conforme aumenta la rapidez de barrido. En 200 mV/s este pico fue desplazado fuera de la ventana electroquímica.

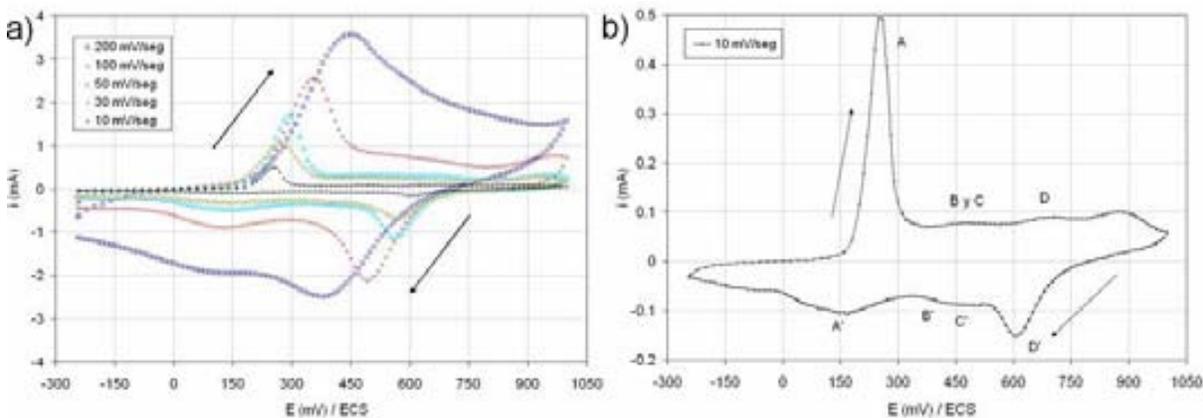


Figura 3.3.1. Voltamperometrías cíclicas de PANI-SO₄²⁻, en H₂SO₄ 0.5M. a). A diferente rapidez de barrido

b). A 10 mV/s. A temperatura ambiente y con burbujeo de N₂.

La película PANI sobre el sustrato de acero inoxidable tiene relativa estabilidad dentro de la ventana electroquímica de -244 a 550 mV / ECS (*Figura 3.3.2a*) en una solución de H₂SO₄ 0.5 M, ventana que cubre el rango de operación de una CC tipo PEM de hidrógeno o en una CCMD, aproximadamente -244 a 456 mV / ECS (0 a 700 mV vs. ENH). Dentro de este rango de potencial se encuentra el par redox *A/A'* que representa la forma conductora esmeraldina sal.

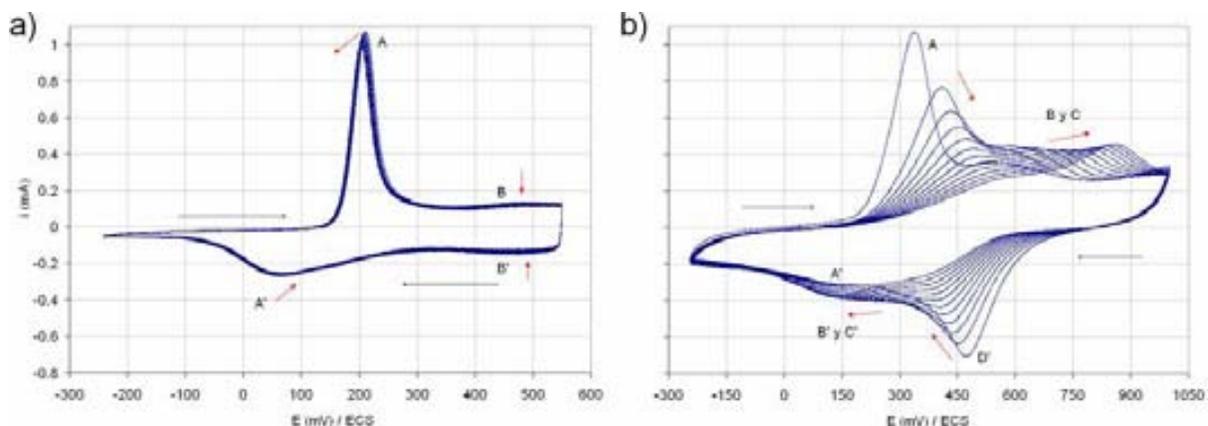


Figura 3.3.2. Voltamperometría cíclica de PANI- SO_4^{2-} , en H_2SO_4 0.5M. a). Par redox A/A' y b). Ventana electroquímica que cubre ambos pares redox, rapidez de barrido 30 mV/s. A temperatura ambiente y burbujeo de N_2 .

Contrario al caso anterior, en una ventana que cubre los dos pares redox principales (-244 a 1000 mV / ECS, *Figura 3.3.2 b*), el polímero pierde estabilidad a las mismas condiciones del ejemplo anterior (30 mV/s y temperatura ambiente). Donde para una prueba de 12 ciclos el pico anódico “A”, comenzó para el primer ciclo con un potencial de pico de 339 mV / ECS y corriente de 1 mA, potencial y corriente que para el doceavo ciclo se desplazaron a 580 mV / ECS y 0.28 mA, hasta casi desaparecer al igual que el pico D' ; a diferencia de los pares redox intermedios B/B' y C/C' , que, aunque su corriente se incrementa, el potencial entre los picos de cada par redox se hace cada vez mayor. En la figura anterior las flechas negras representan la dirección del barrido de potencial y las flechas rojas indican la dirección de desplazamiento de los picos anódicos o catódicos.

3.3.2. Voltamperometría cíclica en metanol 1M + H_2SO_4 0.5M

La película PANI se comporta de forma similar en una solución de metanol 1M + H_2SO_4 0.5 M que en la solución que sólo contiene H_2SO_4 0.5 M. El potencial del pico anódico “A” se desplaza hacia potenciales más positivos conforme la rapidez de barrido aumenta (*Figura 3.3.3a*). La película no parece tener ningún efecto que fomente la oxidación del metanol o que tenga alguna diferencia con la experiencia en la solución de H_2SO_4 , por lo menos entre 10 y 100 mV / ECS. Sin embargo, en el ciclado a 200 mV/s sobresale un pico en 830 mV / ECS, que bien podría confundirse con la señal de oxidación de metanol (M_1) o con el pico anódico “D” del la PANI, pero al compararlo con la voltamperometría en la *Figura 3.3.3b* se advierte que es más probable que sean la combinación de los picos anódicos intermedios “B” y “C” de la PANI, lo que se confirma con un ciclado continuo en este medio ácido con metanol (*Figura 3.3.3c*) y al igual que sólo en H_2SO_4 , los pares redox intermedios B/B' y C/C' ganan notoriedad frente a los picos característicos del la PANI. Por lo

anterior puede decirse que, es remoto que la PANI participe en la reacción de electro oxidación de metanol.

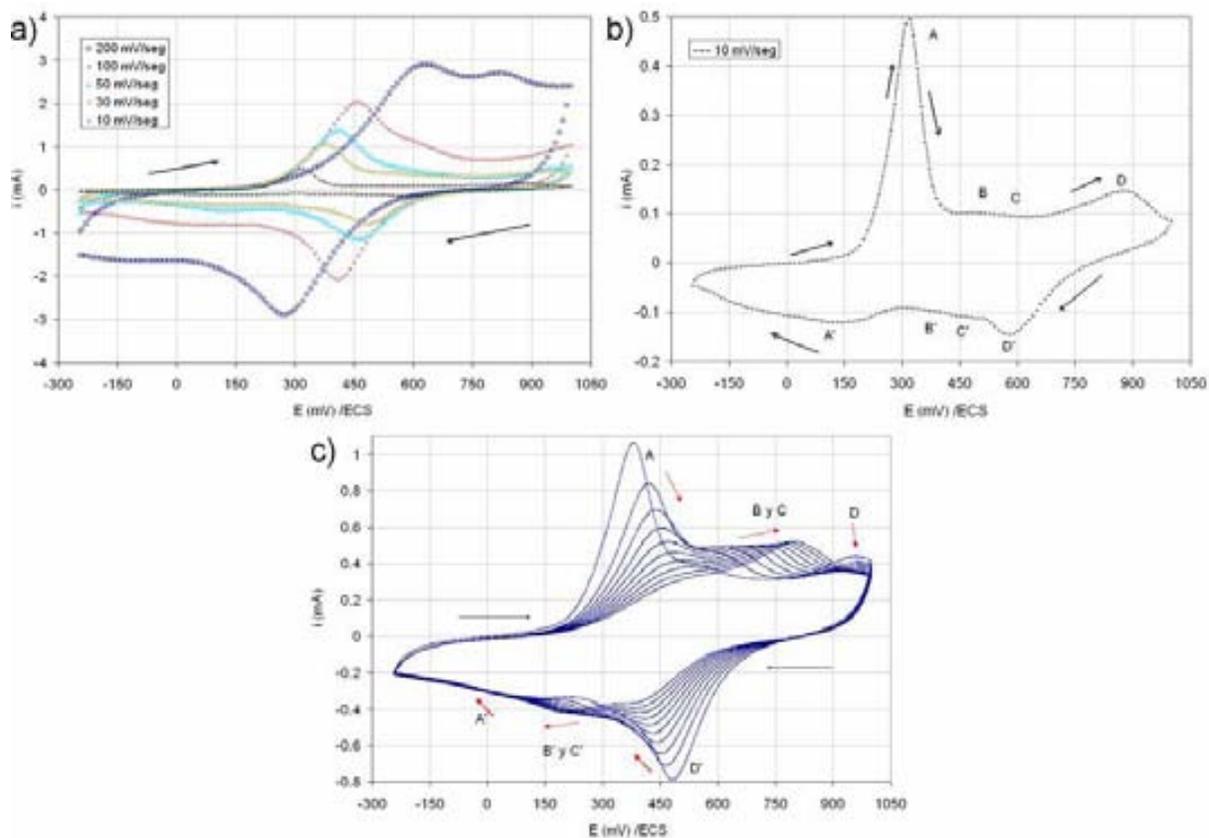


Figura 3.3.3. Voltamperometría cíclica de PANI- SO_4^{2-} , en metanol 1M + H_2SO_4 0.5M; a).Diferente rapidez de barrido, b). A 10 mV/s, c). 10 ciclos a 30 mV/s. A temperatura ambiente y con burbujeo de N_2 .

3.3.3. Voltamperometría cíclica en ácido fórmico 1M + H_2SO_4 0.5M

El caso en ácido fórmico es muy semejante a lo que ocurre en metanol, la presencia de uno de los picos anódicos intermedios también es visible en la voltamperometría cíclica a 200 mV/s (Figura 3.3.4a) aproximadamente en 850 mV / ECS. Pero en este caso es seguro que el pico anódico observado es el "B", pues el "C" disminuye (Figura 3.3.4c). Al igual que con metanol, en ácido fórmico el pico "A" se desplaza a potenciales más positivos y su corriente disminuye. El pico "B" aumenta ligeramente desplazándose también hacia potenciales más positivos cubriendo al pico "C". El pico "D" disminuye hasta desaparecer. Por el lado catódico los picos A' y B' se desplazan a potenciales menos positivos disminuyendo en corriente, C' desaparece y es cubierto por el pico D'.

En el mismo caso que con el metanol, la película PANI sobre el sustrato de acero inoxidable no tendría participación en la oxidación de este posible intermediario de reacción en la electrooxidación del metanol.

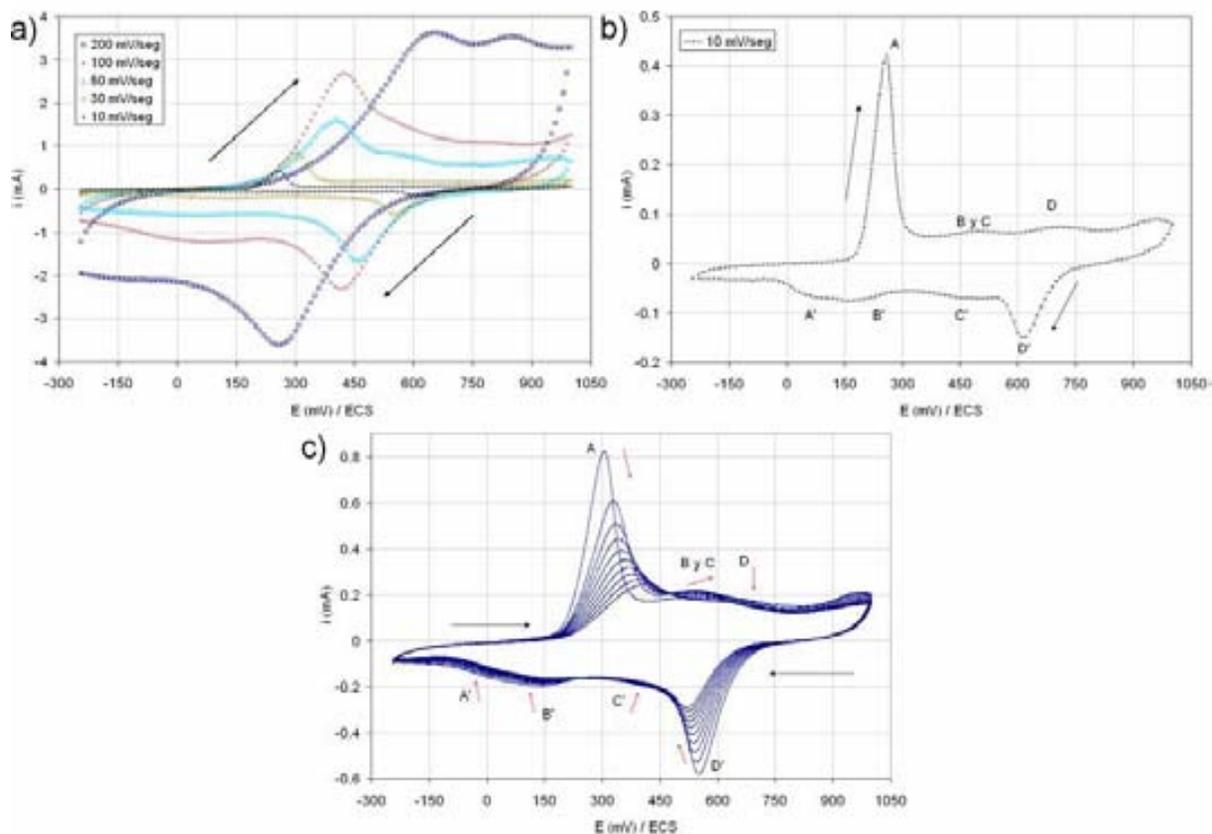


Figura 3.3.4. Voltamperometría cíclica de PANI-SO_4^{2-} , en ácido fórmico 1M + H_2SO_4 0.5M; a). Diferente rapidez de barrido, b). A 10 mV/s., c). 10 ciclos a 30 mV/s. A temperatura ambiente y con burbujeo de N_2 .

3.3.4. Voltamperometría cíclica en formaldehído 1M + H_2SO_4 0.5M

El potencial de pico anódico “A” se desplaza hacia potenciales más positivos y aumenta su corriente conforme se aumenta la rapidez de barrido (Figura 3.3.5a). La señal del pico anódico “D” no es clara, “B” y “C” no se observan, pues parecen estar cubiertos o combinados con la señal del pico “A”; al igual que B' y C' cubiertos o combinados con D' (Figura 3.3.5b). A diferencia de los otros medios donde el pico anódico “A” se encuentra entre 200 y 300 mV / ECS, con el formaldehído el pico “A” se encuentra entre 450 y 600 mV / ECS y su corriente decae rápidamente (Figura 3.3.5c). Conforme el ciclado avanza el pico “A” se desplaza a potenciales más positivos hasta que pasando de aproximadamente 750 mV / ECS, comienza a aumentar de nuevo su corriente (aparentemente), pero comparándolo con los casos anteriores es posible percatarse que después de 750 mV la señal que se está observando es la del pico anódico intermedio “B”. Por el lado catódico, A' y D' se desplazan a potenciales menos positivos conforme el número de ciclos avanza o la rapidez de barrido se incrementa.

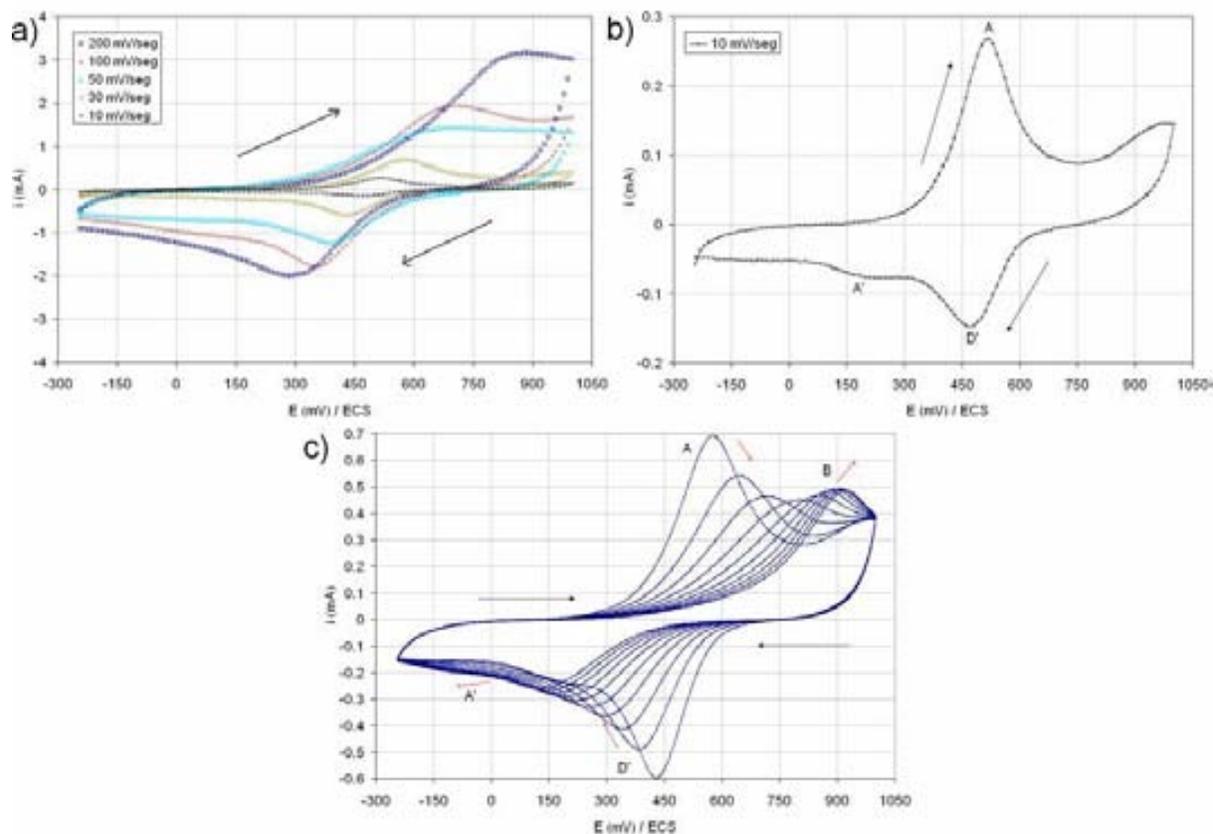


Figura 3.3.5. Voltamperometría cíclica de PANI- SO_4^{2-} , en formaldehído 1M + H_2SO_4 0.5M; a). Diferente rapidez de barrido, b). A 10 mV/s., c). 10 ciclos a 30 mV/s. A temperatura ambiente y con burbujeo de N_2 .

3.3.5. Efecto de la temperatura de síntesis

La [Figura 3.3.6](#) da cuenta de la importancia de tener control de la temperatura en la síntesis de películas PANI, pues la variación en unos cuantos grados centígrados contribuye al espesor y área que proporciona la película PANI, reflejada en el aumento o disminución de la corriente de los picos característicos PANI, principalmente el pico anódico "A". Tan sólo con los primeros 10 °C (0-10 °C) la corriente aumentó en un 1664%, a los 20 °C la corriente se incrementó 7300% y a los 30 °C la corriente se incrementó 16186% con respecto de los 0 °C. Con tales incrementos la variación de 1 °C en la temperatura de síntesis podría manifestarse fácilmente como un crecimiento que se puede ajustar a un comportamiento exponencial. Con el aumento de la temperatura de síntesis se acelera el crecimiento de la película PANI. Al aumentar la rapidez de crecimiento el potencial se desplaza hacia potenciales más positivos. En las tres primeras temperaturas de síntesis ([Figura 3.3.6b](#)), el potencial de pico para el ciclo 30 de síntesis se ajusta aproximadamente en 190 mV / ECS. En la síntesis a 15 y 20 °C se ajusta aproximadamente en 290 mV / ECS y a los 30 °C el potencial se coloca cercano a 400 mV / ECS.

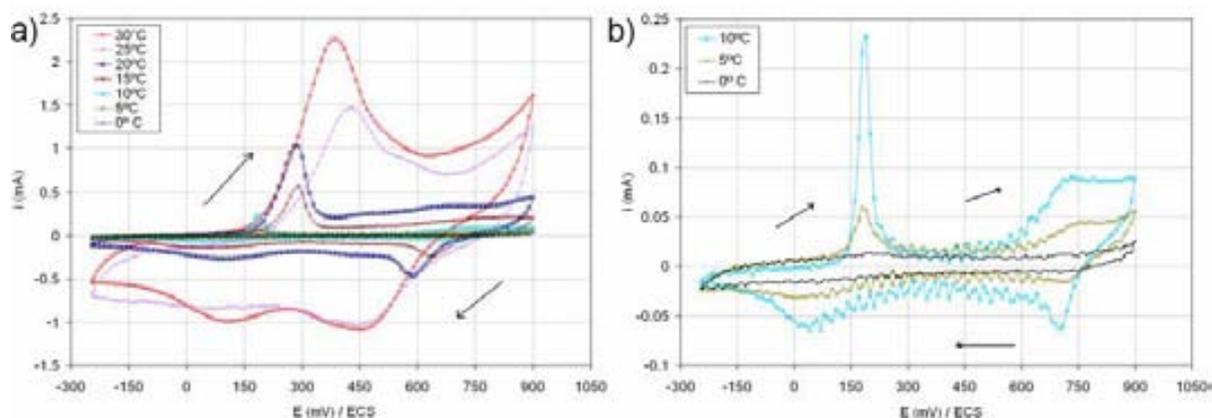


Figura 3.3.6. Ciclo 30 de síntesis PANI- SO_4^{2-} por ciclos de potencial, a). Diferente temperatura (0 a 30 °C), b). Detalle a 0, 5 y 10 °C. A 30 mV/s.

Como lo indica la variación de corriente del pico "A" (Figura 3.3.6), el cambio en la temperatura de síntesis repercute directamente en el espesor de la película de PANI. La Tabla 3.3.1 muestra la estimación de variación del espesor de película en función de la temperatura de síntesis.

Tabla 3.3.1. Estimación del espesor de la película PANI en función de la temperatura de síntesis.

Temperatura de síntesis (°C)	Carga Q_A (mC/cm ²)	Espesor estimado ec. 36 "d" (μm)
0	0.094	0.010
5	0.180	0.020
10	0.291	0.031
15	1.662	0.176
20	5.138	0.514
25	11.87	1.260
30	13.99	1.485

Con la estimación de espesor se tiene un aproximado de grosor de película que se está consiguiendo a las condiciones empleadas, 20 °C, burbujeo de N_2 , 30 ciclos de potencial a una rapidez de barrido de 30 mV/s, con agitación de 30 rpm. Ésta es de aproximadamente entre 0.2 y 0.5 μm.

3.4. Electrodo acero inoxidable / PANI- SO_4^{2-} , H_2SO_4 0.25 M / Platino

Se depositaron diferentes cantidades de platino sobre las películas PANI. Las curvas de cronocoulombimetría correspondientes se presentan en la Figura 3.4.1Q. La cantidad de platino depositado se calculó a partir de la carga eléctrica asociada al depósito (Q_{Pt}), asumiendo una eficiencia coulombimétrica del 100%. El pulso de potencial en todos los depósitos fue de 100 mV / ECS.

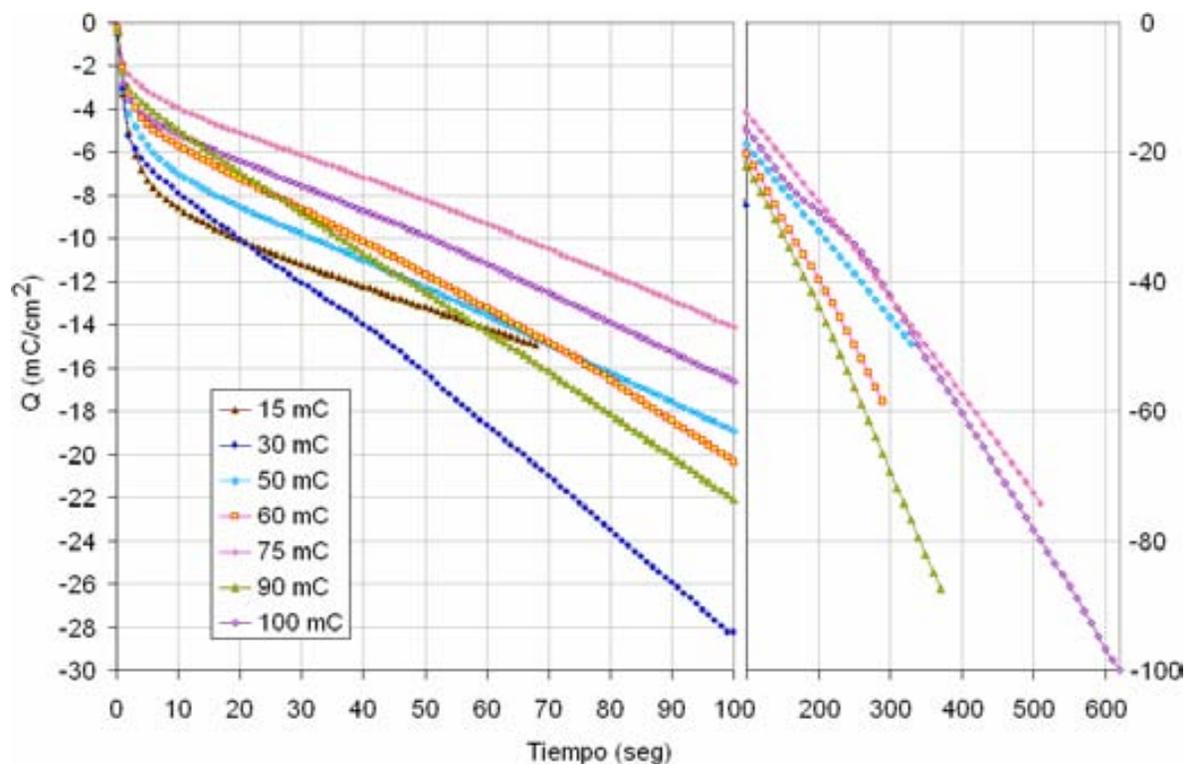


Figura 3.4.1Q. Pulsos de potencial para los principales depósitos de Pt (Coulombimetría) sobre las películas PANI.

De entre todas las muestras, las que se encuentran anotadas en la [Tabla 3.4.1](#) son las más representativas. El parámetro principal tomado en cuenta para indicar la conveniencia de una carga de Pt en particular, fue la intensidad de corriente del pico de electrooxidación de metanol i_{M1} .

Tabla 3.4.1. Corrientes de pico "A" de la PANI y metanol (M_1 y M_2)

Q_{Pt} (mC/cm ²)	m_{Pt} (mg/cm ²)	i_{AE} (mA)	A_M		M_1		M_2	
			E_{AM} (mV)	i_{AM} (mA)	E_{M1} (mV)	i_{M1} (mA)	E_{M2} (mV)	i_{M2} (mA)
15	0.0076	0.883	275.2	0.522	657.0	0.258	-----	-----
30	0.0152	0.811	272.5	0.452	630.5	0.630	766.0	0.180
50	0.0253	0.869	229.2	0.559	671.0	1.246	596.0	0.298
60	0.0303	0.692	235.7	0.449	693.2	1.089	634.3	0.560
70	0.0354	0.677	214.8	0.188	680.8	1.163	604.3	0.639
75	0.0379	0.461	203.3	0.451	689.3	1.613	581.7	0.926
90	0.0455	0.932	244.6	0.629	706.2	1.756	623.5	0.993
100	0.0504	0.962	190.2	0.444	684.1	3.450	555.5	2.299
200	0.1011	0.310	212.3	0.242	696.8	7.662	504.8	3.933
400	0.2022	0.684	200	----	749.7	12.925	579.1	10.0

La intensidad de corriente del pico “A” en el último ciclo de síntesis “ i_s ” es igual y en ocasiones menor cuando el medio es solamente el electrolito soporte “ i_{AE} ”, en este caso H_2SO_4 , $i_s \approx i_{AE}$. Después de la adición de platino a la matriz de polímetro, la intensidad de corriente en el pico “A” de la PANI disminuye, por lo que en medio acuoso de metanol y ácido (i_{AM}), $i_{AE} > i_{AM}$. Y como se observa en la tabla anterior y en la *Figura 3.4.1* al aumentar la cantidad de platino en la PANI, i_{AM} disminuye, mientras que la corriente de oxidación de metanol “ i_{MI} ” va en aumento y desplazándose “ M_1 ” ligeramente hacia potenciales más positivos; siendo la presencia de “ i_{AM} ” una forma de limitar la adición de Platino como se mencionará más adelante El pico de reducción “D’” va en decremento al tiempo en que la carga de platino aumenta en la película PANI, hasta que el pico de oxidación de los intermediarios adsorbidos “ M_2 ” lo cubre totalmente.

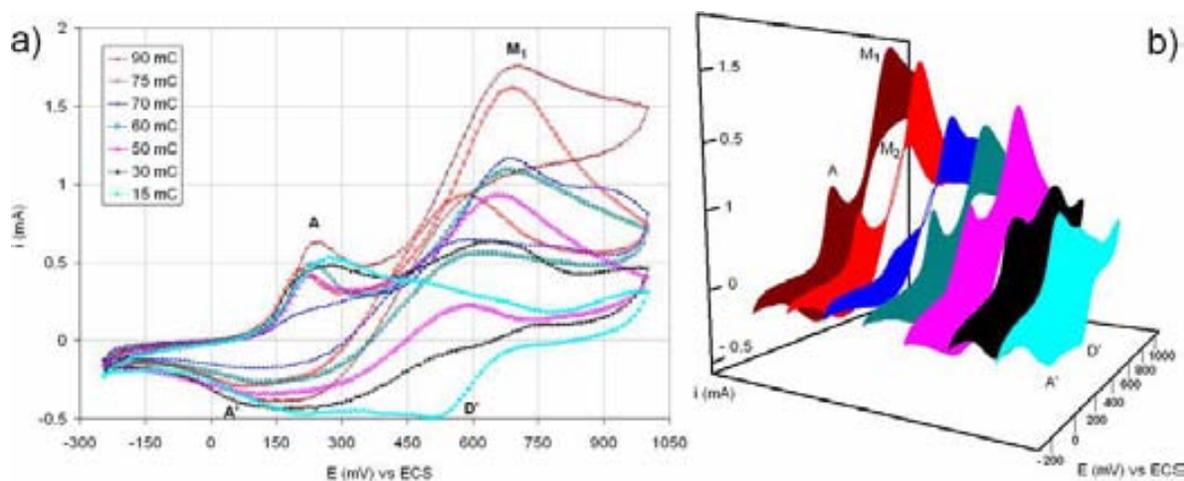


Figura 3.4.1. Voltamperometrias cíclicas de SS / PANI- SO_4^{2-} / Pt. Carga de Pt entre 0.152 a 0.0455 mg, rapidez de barrido 30 mV/s, burbujeo de N_2 y temperatura ambiente.

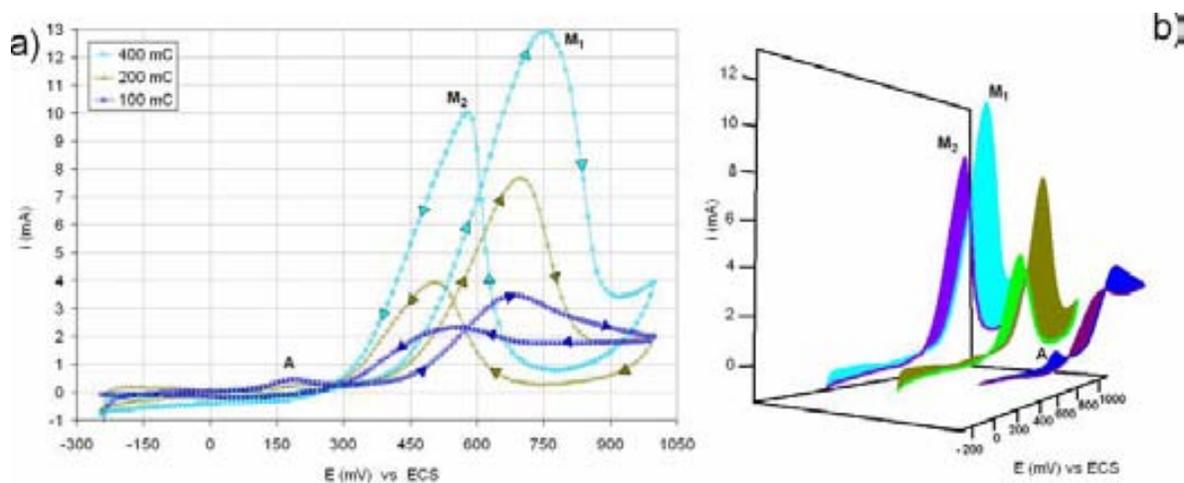
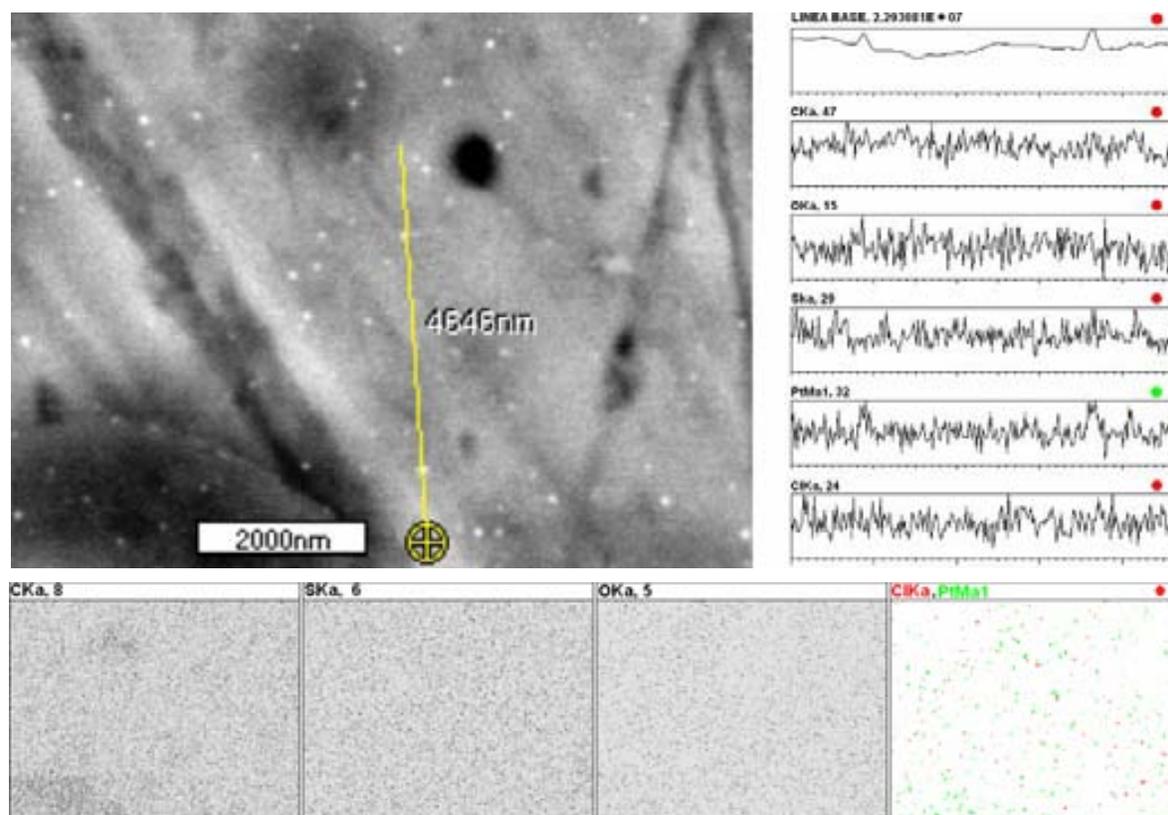


Figura 3.4.2. Voltamperometría cíclica SS / PANI- SO_4^{2-} / Pt, carga de Pt entre 0.0504 a 0.2022 mg, rapidez de barrido 30 mV/s, burbujeo de N_2 y temperatura ambiente.

Dentro del rango manejado en la *Tabla 3.4.1* no se consiguió un máximo de corriente en la señal de oxidación de metanol, pues como se puede observar i_{AM} siguió en aumento. La diferencia de los depósitos entre 100 y 400 mC (*Figura 3.4.2*), fue que aunque a 100 mC aún se observa el pico “A”, a 200 y 400 mC (0.1011 y 0.2022 mg) ya se aprecia la adsorción de protones como si se tratase de Pt masivo, y el pico “A” desaparece totalmente; lo que significaría que la mayor parte de la superficie del polímero está cubierta de Pt, lo que se confirma en la siguiente sección de Microscopía SEM.

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Desde las primeras muestras con la carga mínima de Pt (6 mC / 0.00030 mg) se detectó la presencia de Pt mediante el análisis elemental (EDX) asociado con la técnica SEM. Sin embargo, hasta alcanzar cargas de 0.0066 mg (12 mC) fue posible visualizar las partículas Pt. A pesar de esto, la señal de oxidación de metanol en los voltamperogramas se percibió inclusive con una carga de 0.0076 mg (15 mC), pero no fue hasta 0.0152 mg (30 mC) que se diferenció totalmente la señal electroquímica de oxidación de metanol, del pico anódico “D” de la PANI (*Figura 3.4.1*).



*Figura 3.4.3. SEM y mapeo EDX de película PANI- SO_4^{2-} con 0.0066 mg de Pt.
(Mapeo de los elementos principales presentes en PANI- SO_4^{2-} /Pt).*

La [Figura 3.4.3](#) muestra la imagen SEM y mapeo EDX de la película $PANI-SO_4^{2-}$ a la cual se le adicionaron 0.0066 mg de Pt, con los elementos representativos de esta película. El carbono presente en toda la cadena de la matriz polimérica parece tener una buena distribución a lo largo del sustrato de acero, al igual que los átomos presentes del anión dopante SO_4^{2-} . En la imagen SEM se aprecian las partículas de Pt, pero del análisis elemental también se nota la presencia del Cl residual proveniente del H_2PtCl_6 empleado para el depósito; y en el empalme del mapeo de Cl/Pt se notan átomos de Cl muy cercanos al Pt, pero también Pt en su mayoría libre de la presencia de Cl.

Las voltamperometrías cíclicas en las [Figuras 3.4.1](#) y [3.4.2](#) muestran que la corriente del pico de oxidación de metanol (M_I) sigue en aumento y que no se está consiguiendo una cantidad adecuada de Pt en las condiciones en que se está trabajando, lo que se debe principalmente a que con la técnica electroquímica empleada al adicionar el Pt a la matriz polimérica, se están consiguiendo partículas de Pt relativamente grandes (μm) como se aumenta la carga Q_{Pt} , perdiendo las ventajas que se obtienen con un tamaño nanométrico. Igualmente los espectros EDX ([Figura 3.4.4](#)) también muestran un incremento en la señal de presencia del Pt, pero no informan de cuándo disminuir la carga Pt. Pero las voltamperometrías de oxidación de metanol sí brindan información para afirmar que no se debe avanzar más allá de 0.05 mg, puesto que más allá de este punto se estaría trabajando sobre una superficie principalmente de Pt másico.

Nota: Del análisis elemental se tiene un aproximado del 29% (elemento) como Pt en la superficie del electrodo y 26 % (elemento) para PANI (C, N, S, O) para 0.05 mg de carga de Pt; el resto pertenece al sustrato de acero (45 % - elemento). Aproximadamente una relación 1:1.1 (PANI:Pt).

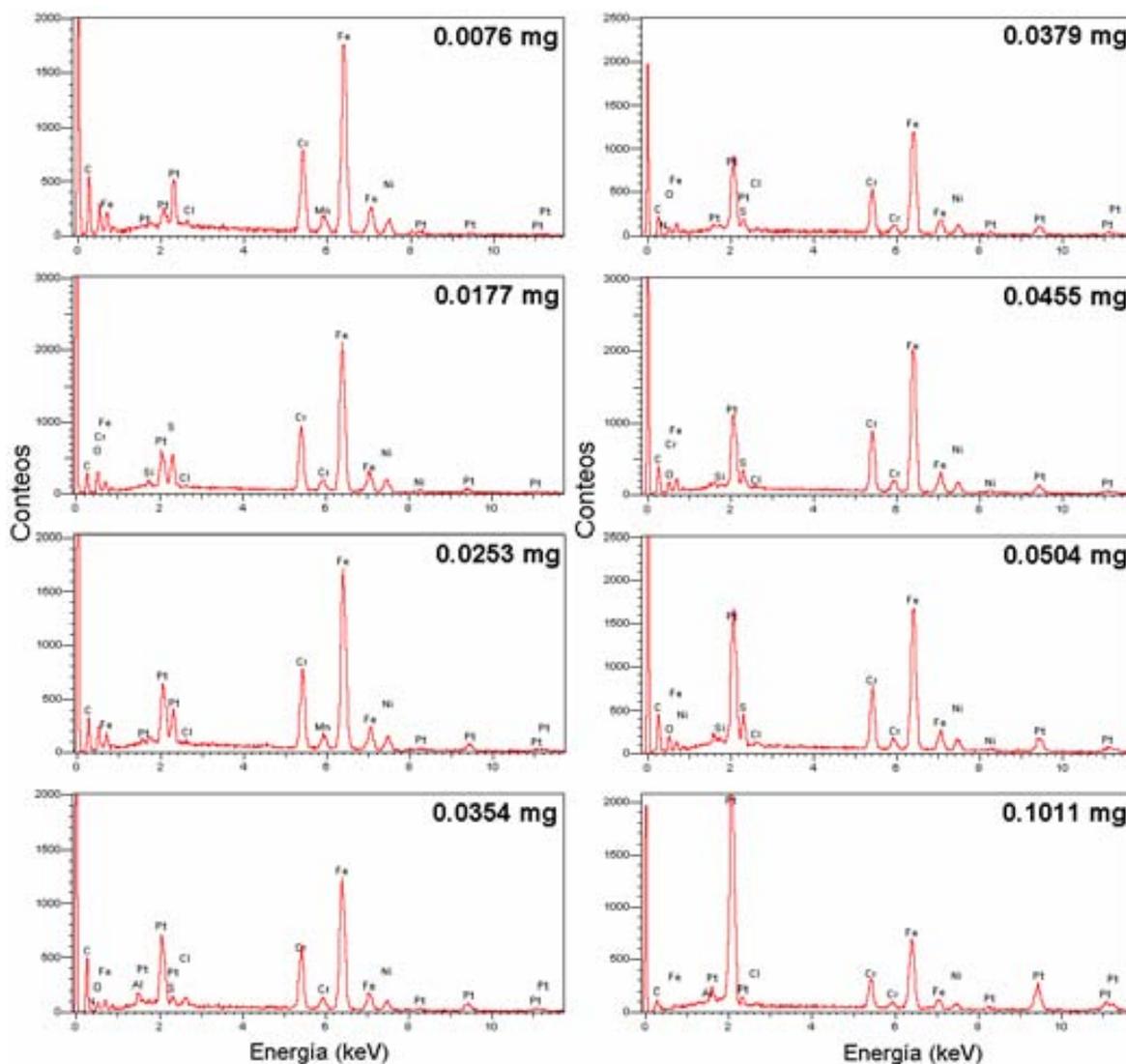


Figura 3.4.4. Espectrometría dispersiva de Rayos -X características de diferentes cargas Pt sobre PANI- SO_4^{2-} .

La muestra $Q_{\text{Pt}} = 15 \text{ mC}$, es la primera en que la señal de oxidación de metanol se percibió en las voltamperometrías cíclicas. Las formas fibulares son la constante en la superficie PANI, sobre estas están presentes partículas de Pt entre $0.1\text{-}0.17 \mu\text{m}$ (Figura 3.4.5a), las cuales parecen tener una dispersión uniforme sobre el área geométrica PANI (Figura 3.4.5b)

La microscopía SEM resulta ser un gran apoyo dentro del rango de tamaño de partícula de Pt que se está obteniendo, en promedio $0.5 \mu\text{m}$ para los depósitos de 0.0076 a 0.1011 mg (25 a 200mC). Como se puede ver en las micrograffías siguientes, el Pt sigue teniendo buena dispersión, parece ser que el Pt comienza a adherirse sobre las puntas de las pequeñas ramificaciones del polímero (Figura 3.4.7b), a partir de estos puntos incrementa su tamaño.

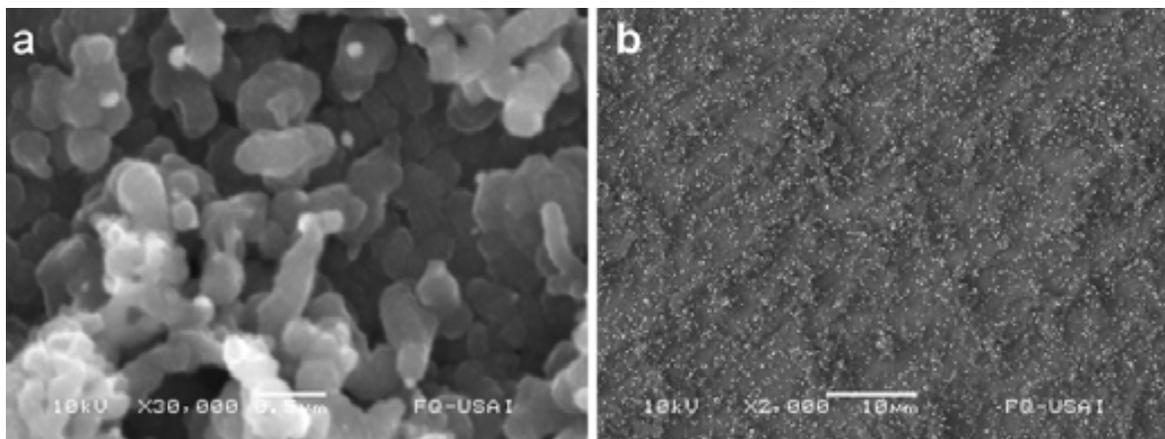


Figura 3.4.5. Imágenes SEM de $m_{Pt} = 0.0076$ mg (15 mC)

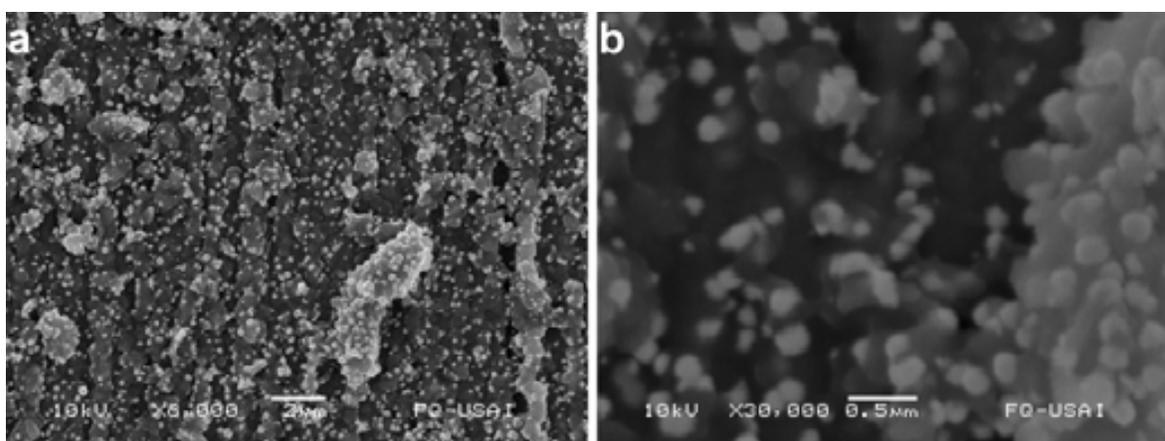


Figura 3.4.6. Imágenes SEM de $m_{Pt} = 0.0126$ mg (25 mC)

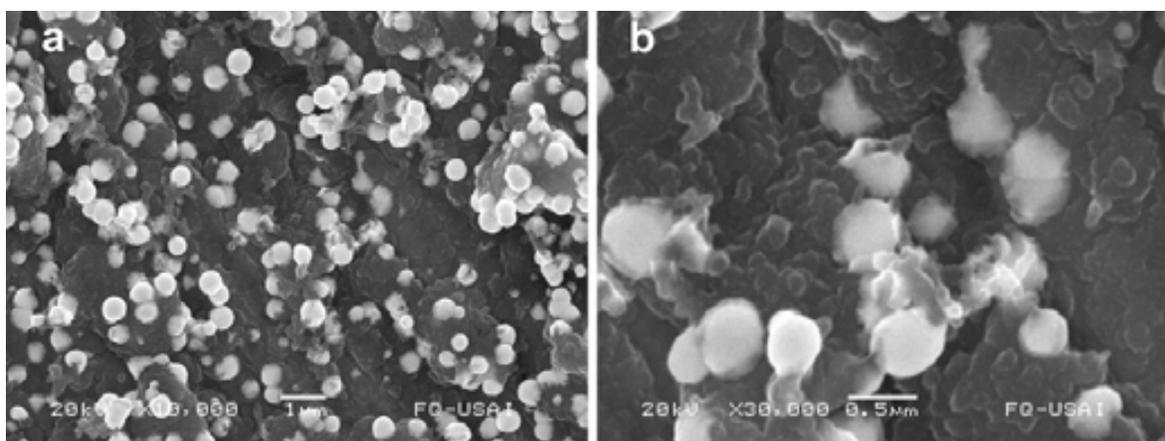


Figura 3.4.7. Imágenes SEM de $m_{Pt} = 0.0354$ mg (70 mC)

Para las muestras con 25 y 70 mC (*Figuras 3.4.6 y 3.4.7*) la PANI aún es ciertamente visible, así como es posible apreciar la dispersión de las partículas de Pt. En la micrografía “b” de la muestra con 70 mC (*Figura 3.4.7*) las partículas de Pt formaron un guante en la punta los filamentos de la

PANI, pero el inicio de la aglomeración de Pt ocurre próxima a 0.0455 mg de Pt (90 mC), donde varias ramificaciones del polímero ya cuentan con una película de Pt, pero aún así se sigue contando con PANI al descubierto. Para 100 mC (0.0504 mg), en concordancia con las voltamperometrías cíclicas de oxidación de metanol (*Figura 3.4.2*), la superficie PANI está recubierta aparentemente en su totalidad por Pt (*Figura 3.4.9a*). Donde no cabe duda que en la película PANI está totalmente cubierta es al alcanzar 0.1011 mg (200 mC), donde una segunda capa Pt parece haberse formado ya, no dejando rastro del polímero en la superficie del electrodo.

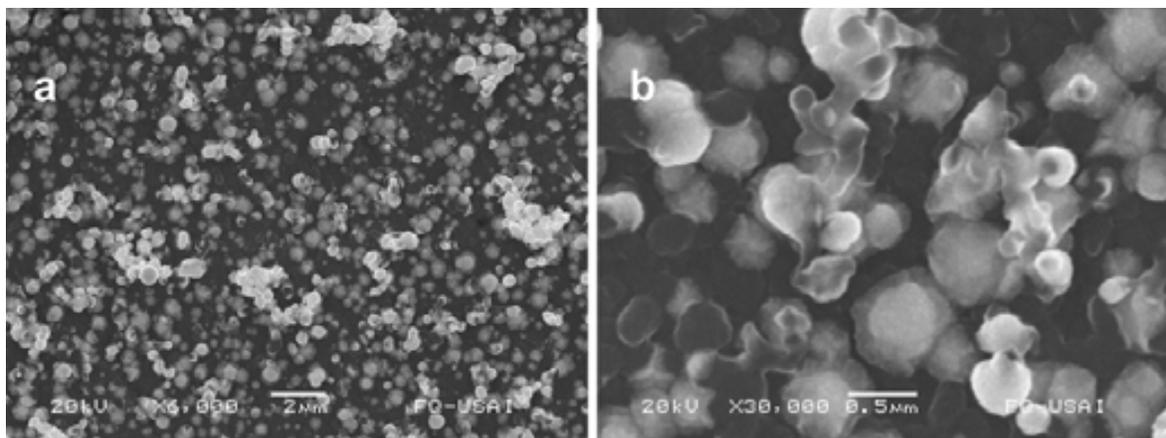


Figura 3.4.8. Imágenes SEM de $m_{Pt} = 0.0455$ mg (90 mC)

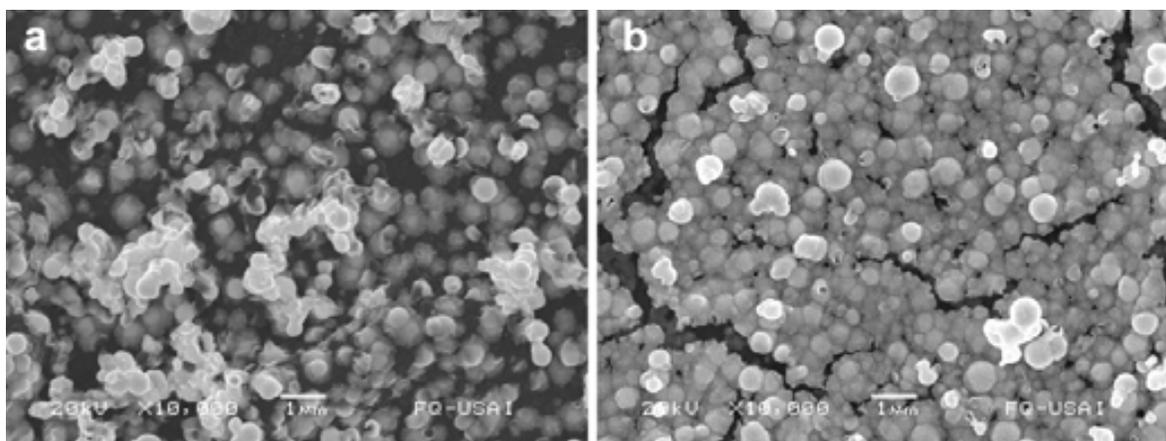


Figura 3.4.9. Imágenes SEM de a). $m_{Pt} = 0.0504$ mg (100 mC), b). $m_{Pt} = 0.1011$ mg (200 mC).

A partir de la microscopía SEM se decidió elegir un punto previo antes de la saturación de Pt, esto fue en 0.0404 mg (80 mC) ya que entre 70 y 90 mC, aún se aprecia la señal del polímero como parte de la voltamperometría cíclica en la solución acuosa con metanol. Por lo que en las siguientes secciones se utiliza la carga de 0.0404 mg de Pt.

Nota: Recordar que las cantidades de masa (m) y carga (Q) están normalizadas por unidad de área.

3.4.2. Voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M

Como en el caso equivalente en la [sección 3.3.1](#) pero ahora con Pt sobre la matriz polimérica, en la voltamperometría cíclica sólo se observa la presencia del polímero, con la diferencia, como se mencionó con anterioridad que la corriente de los picos característicos PANI disminuye después de la adición de la carga catalítica. Por lo que en principio no se apreciará ni la adsorción/desorción de protones, ni la formación y reducción de los óxidos de Pt como en la [Figura 3.4.10c](#).

Como se mencionó al final de la sección anterior, la cantidad de Pt adherido para las siguientes pruebas es la de la serie de muestras denominada $Q_{Pt} = 80$ mC (0.0404 mg). De acuerdo con el análisis elemental, la microscopía SEM y las voltamperometrías en la [Figura 3.4.1](#) se estaría contando con una carga catalítica que no satura la superficie PANI pero sí con la cantidad de Pt suficientemente para mostrar la señal de oxidación al adicionar metanol a la solución de prueba.

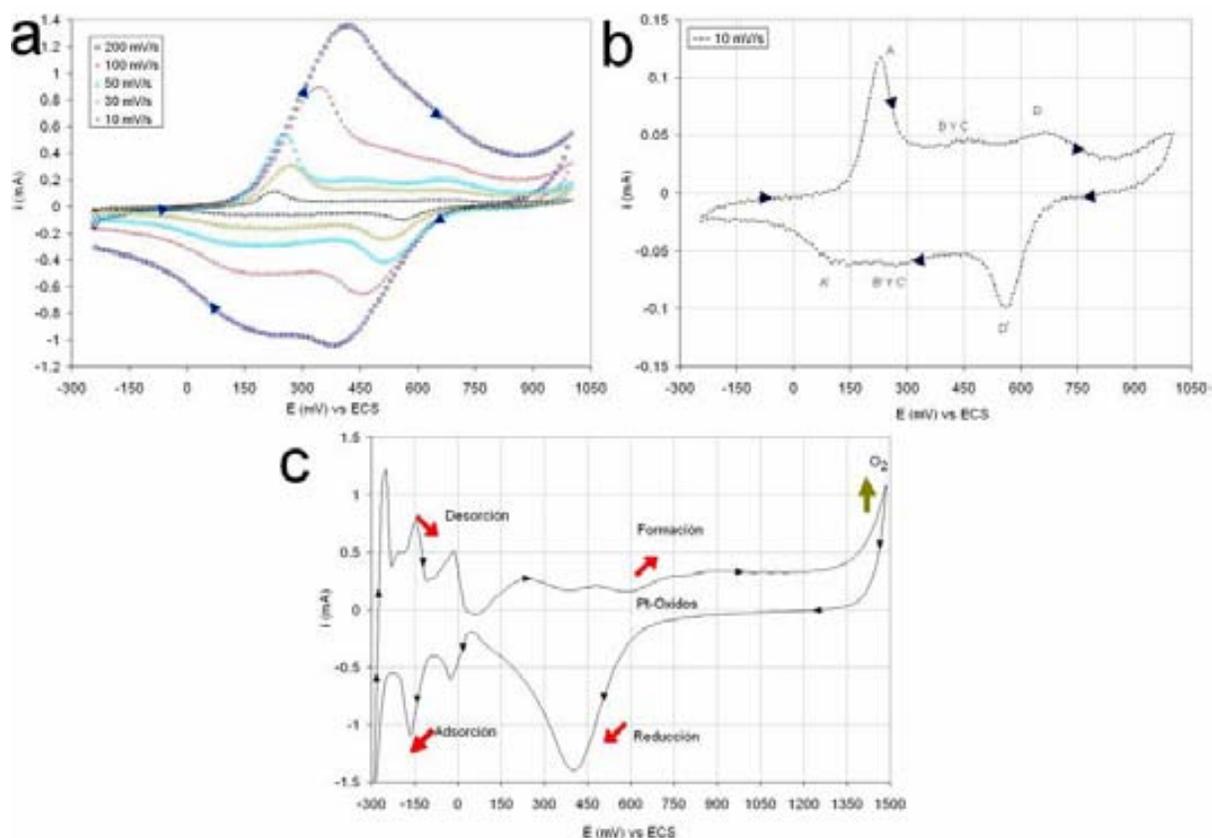


Figura 3.4.10. Voltamperometría cíclica de a) y b). SS/PANI- SO_4^{2-} /Pt en H_2SO_4 0.5 M a diferente rapidez de barrido, c). Voltamperograma cíclico de alambre de Pt en H_2SO_4 0.5 M.

3.4.3. Voltamperometría cíclica en metanol 1M + H₂SO₄ 0.5 M

La oxidación de metanol en el alambre de Pt inicia aproximadamente en 250 mV / ECS (*Figura 3.4.11c*), en el electrodo PANI-Pt, el pico "A" se sobrepone a ese punto de potencial en que la oxidación de metanol inicia en Pt másico (*Figura 3.4.11 a y b*); después del máximo de corriente del pico "A", la corriente comienza a incrementarse por la oxidación de metanol aproximadamente en 350 mV / ECS, aumentando la rapidez de oxidación a potenciales más positivos, alcanzando su máximo aproximadamente entre 700 y 750 mV / ECS. Pasando de este punto la superficie del Pt comienza cubrirse por una capa de óxidos de Pt que participan en la oxidación de las especies adsorbidas. Los sitios Pt se conservan bloqueados hasta que la capa de óxidos de Pt se reduce aproximadamente en 450 mV (*Figura 3.4.10c*).

Tabla 3.4.2. Variación del potencial de pico PANI-Pt con respecto de la rapidez de barrido

Pico	E (mV) / ECS				
	10 mV/s	30 mV/s	50 mV/s	100 mV/s	200 mV/s
A	210	240	250	260	340
A'	100	100	100	100	100
M ₁	700	710	720	730	750

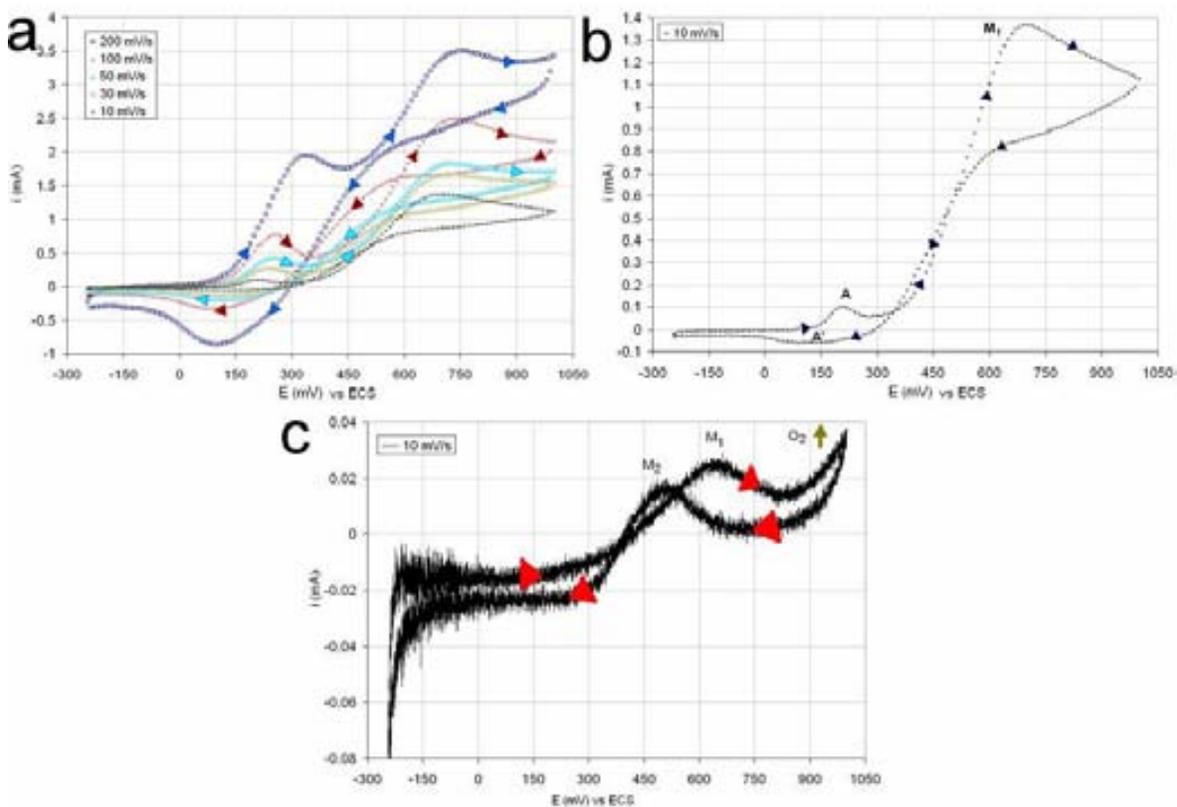


Figura 3.4.11. Voltamperometría cíclica en solución de metanol 1M + H₂SO₄ 0.5 M de:

a) y b). SS /PANI- SO₄²⁻ /Pt a diferente rapidez de barrido, c). Alambre de Pt.

Con el aumento de la rapidez de barrido se incrementa la corriente de pico tanto del par redox A/A' PANI, como del pico de oxidación de metanol M_1 . El pico M_1 del electrodo PANI-Pt (700 mV / ECS) se encuentra cercano al M_1 del de alambre de Pt (660 mV / ECS) y a diferencia de Pt másico, éste se desplaza ligeramente hacia potenciales más positivos llegando a 750 mV / ECS para la rapidez de barrido de 200 mV/s. En el barrido de regreso se observa ligeramente la oxidación de metanol e intermediarios adsorbidos en la superficie (M_2) por la reducción de los óxidos de Pt, la corriente para este pico comenzaría a incrementar aproximadamente en 660 mV/ ECS, alcanzando el máximo aproximadamente en 600 mV; pero como se observa en la [Figura 3.4.1](#), incrementa su corriente y aumenta su notoriedad conforme la carga de Pt aumenta. El barrido de vuelta hacia potenciales menos positivos es más débil o incierto de lo que es en Pt másico, las especies que se quimisorben y envenenan al Pt no se forman en la combinación PANI-Pt; en trabajos reportados se menciona que algunos arreglos de los sitios activos son más susceptibles al envenenamiento [120,122,140], por lo que es posible que esas superficies susceptibles no se estén presentando en los depósitos.

3.4.4. Voltamperometría cíclica en ácido fórmico 1 M + H₂SO₄ 0.5 M

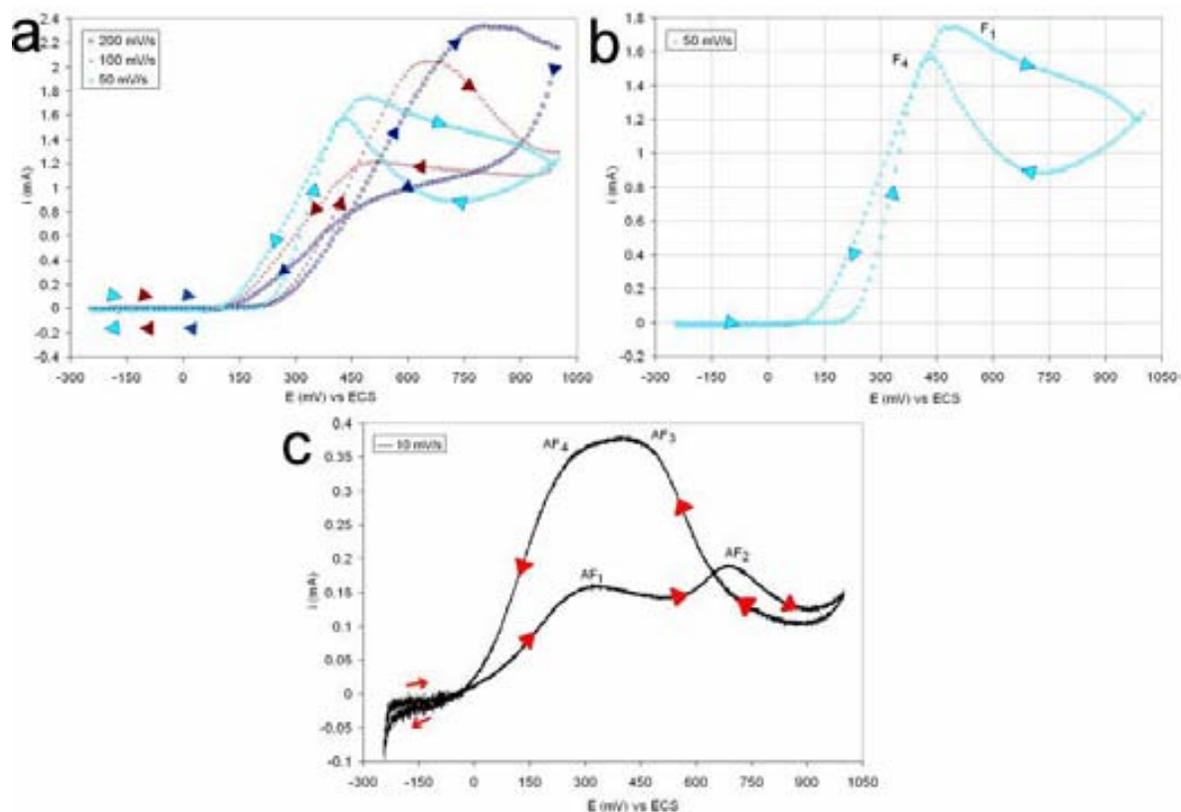


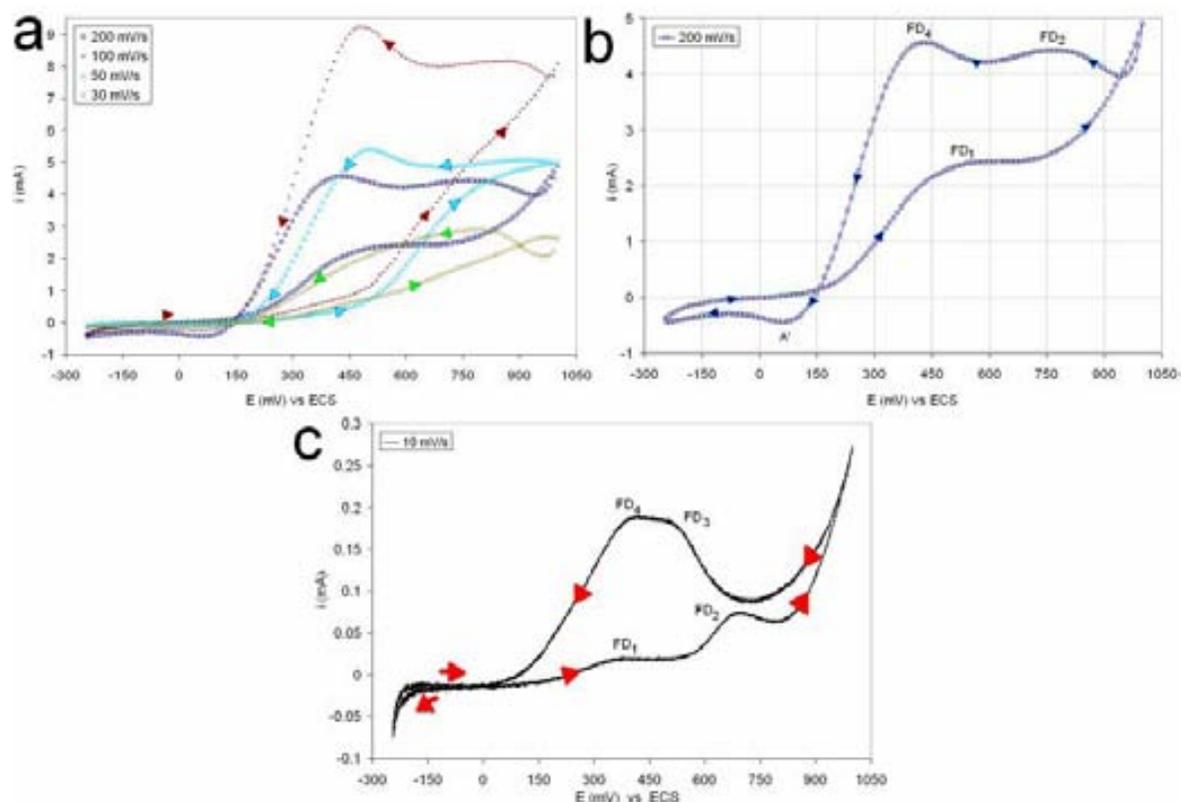
Figura 3.4.12. Voltamperometría cíclica en solución de ácido fórmico 1M + H₂SO₄ 0.5 M de:

a) y b). SS /PANI- SO₄²⁻ /Pt a diferente rapidez de barrido, c). Alambre de platino.

Al igual que en los voltamperogramas de metanol en la sección anterior, con el formaldehído no se observaron corrientes de desorción de protones, pero tampoco se observó el par redox A/A' de la PANI. La corriente de oxidación comienza su incremento en 200 mV / ECS, debido a la formación de especies intermediarias como $(\text{HCOOH})_{\text{ad}}$, $-\text{COOH}$ o CO ; la corriente de pico aumenta con el incremento la rapidez de barrido; como la rapidez de barrido se incrementa, el potencial de pico se desplaza hacia potenciales más positivos. A diferencia de las voltamperometrías en alambre de Pt (*Figura 3.4.12c*), en el electrodo PANI–Pt la oxidación de ácido fórmico muestra sólo 2 picos de oxidación y el barrido hacia potenciales más positivos es mayor que el retorno.

3.4.5. Voltamperometría cíclica en formaldehído 1 M + H_2SO_4 0.5 M

Como en el caso de metanol y ácido fórmico, no se observa la desorción de protones, pero sí se aprecia un pico de reducción que bien podría ser el pico anódico A' de la PANI. Por el lado catódico, la corriente de oxidación comienza su incremento a partir de 180 mV / ECS (*Figura 3.4.13a*). Hasta 100 mV/s la corriente de pico FD_2 y FD_4 se incrementa con la rapidez de barrido pero a 200 mV/s la corriente de pico disminuye y se define un hombro FD_1 en el barrido hacia potenciales más positivos, aproximadamente 450 mV / ECS (*Figura 3.4.13b*); en todas las voltamperometrías, el retorno sobrepasa al barrido de idea como con Pt másico.



3.4.13. Voltamperometría cíclica en solución de formaldehído 1M + H_2SO_4 0.5 M de:

a) y b). SS /PANI- SO_4^{2-} /Pt a diferente rapidez de barrido, c). Alambre de Pt.

3.4.6. Conductividad

Se consiguieron 2 tipos de muestras para esta experiencia, ambas obtenidas de la solución H_2SO_4 0.25 M + anilina 0.1 M. Los datos representan el resultado de determinación de la conductividad a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 14 minutos de muestras PANI- SO_4^{2-} . La muestra "a" contiene PANI libre de Pt, alcanzó 5.102×10^9 pmho/cm lo que equivale a 51.02×10^{-4} S/cm y la muestra "b" con PANI-Pt (electroquímicamente depositado) reportó 5.308×10^9 pmho/cm = 53.08×10^{-4} S/cm. La PANI con platino es ligeramente más conductora que la PANI sin carga de platino y ambas poseen mayor conductividad que las muestras fosfatadas sinetizadas en la [sección 3.1.3](#). Ambas muestras se consiguieron con 30 ciclos de síntesis en bloques sobre una placa de acero inoxidable 304 de 10 cm^2 , lo que facilitó enormemente el tiempo de obtención de la muestra.

3.5. Evaluación del MEA en prototipo de CCMD

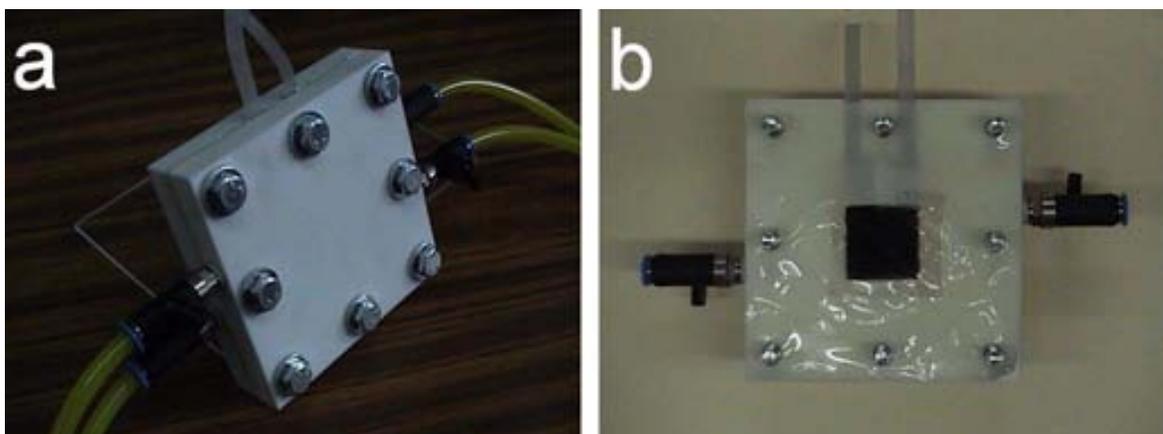


Figura 3.5.1. Prototipo de CCMD, a). Celda con herraje y conexiones, b). MEA en celda antes del cierre.

Generar el campo de flujo en un material con mayor manejabilidad y resistencia mecánica como lo es el teflón[®], en lugar de en una placa de grafito resulta bastante provechoso. Además que no se cuenta con grandes porciones conductoras expuestas, lo que le permite maniobrabilidad y hace menor su peso; la celda construida es 50% más ligera (0.7 Kg) comparada con su equivalente comercial (1.4 kg). Aunque si bien se tiene camino por delante para mejorar el desempeño que se consigue con una celda comercial, lo más importante es que el prototipo de celda proporcionó una fuerza electromotriz positiva al momento de ser evaluada.

3.5.1. MEA con acero inoxidable

Debido a que la superficie de la malla no está pulida al espejo, como en el caso de los electrodos de disco, su superficie accidentada favorece al anclaje y crecimiento de la película PANI, así es de esperarse que en la estimación del espesor de película se obtenga un espesor un tanto mayor, pero dentro del mismo orden de magnitud. La [ecuación 36](#) requiere del área del electrodo, por lo que se hizo una estimación para la malla, tomando de referencia al electrodo de disco pulido a espejo. La metodología fue, relacionar la corriente del pico anódico “A” del último ciclo de síntesis PANI de la malla con la corriente del pico anódico “A” del último ciclo de síntesis de un electrodo de disco pulido a espejo, y sus respectivas áreas geométricas. Esto es:

$$A_M = \frac{A_D \cdot i_{AM}}{i_{AD}} = \frac{0.178 \text{ cm}^2 \cdot 128.095 \text{ mA}}{0.9 \text{ mA}} = 25.35 \text{ cm}^2$$

Donde A_M es el área geométrica de la malla de acero, A_D es el área geométrica del electrodo de disco, i_{AM} es la corriente del pico anódico “A” en el último ciclo de síntesis de PANI en la malla de acero y i_{AD} es la corriente del pico anódico “A” del último ciclo de síntesis de PANI pero en el electrodo de disco. Ahora utilizando la [ecuación 36](#):

$$d_M = \frac{1.003 \text{ C} \cdot 93.13 \text{ g} \cdot \text{mol}}{\text{mol} \cdot 0.5 \cdot 96485.3 \text{ C} \cdot 25.35 \text{ cm}^2 \cdot 1.021 \text{ g} \cdot 10000 \text{ } \mu\text{m}} = 0.748 \text{ } \mu\text{m}$$

Espesor de película que esta en el orden de magnitud y cercano a la película generada en electrodo de disco a las mismas condiciones, en especial la temperatura de síntesis, 20°C ([Tabla 3.3.1, página 75](#)). Y a partir de la Ley de Faraday se obtiene la masa de Pt en la película PANI sobre la malla de acero:

$$m_{Pt} = \frac{1003 \text{ mC} \cdot 195.08 \text{ g} \cdot \text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{mol} \cdot 4 \cdot 96485.3 \text{ C} \cdot 1000 \text{ mC} \cdot 1 \text{ g}} = 0.507 \text{ mg/cm}^2$$

En malla, siendo una superficie no pulida al espejo, la película PANI resulta ser más rugosa y con espesor de película en el orden de magnitud de los obtenidos en electrodo de disco. La estructura no es tan cerrada y se conservan los intersticios generados por las ramificaciones del polímero; lo que presenta la oportunidad que el Pt entre a la película PANI, no permitiendo que el Pt se aglomere únicamente en la superficie visible de la película. De esta forma las partículas de Pt permanecen en un tamaño de partícula aproximado de 71.5 nm, tamaño de partícula por mucho menor al obtenido en electrodo de disco (0.5 μm). Adecuar la cantidad de Pt ahora a malla, indica que se tendría que gastar una cantidad excesiva de platino para alcanzar el tamaño de partícula obtenido en disco. Pero si se comparan las voltamperometrías cíclicas de la malla ([Figura 3.5.3](#))

con PANI–Pt, con las de disco en la oxidación de metanol (*Figura 3.4.1*) esta carga en malla se encuentra aproximadamente cercana a la actividad lograda entre 30 y 50 mC en disco, donde ya es notable la presencia del pico de oxidación de metanol M_1 .

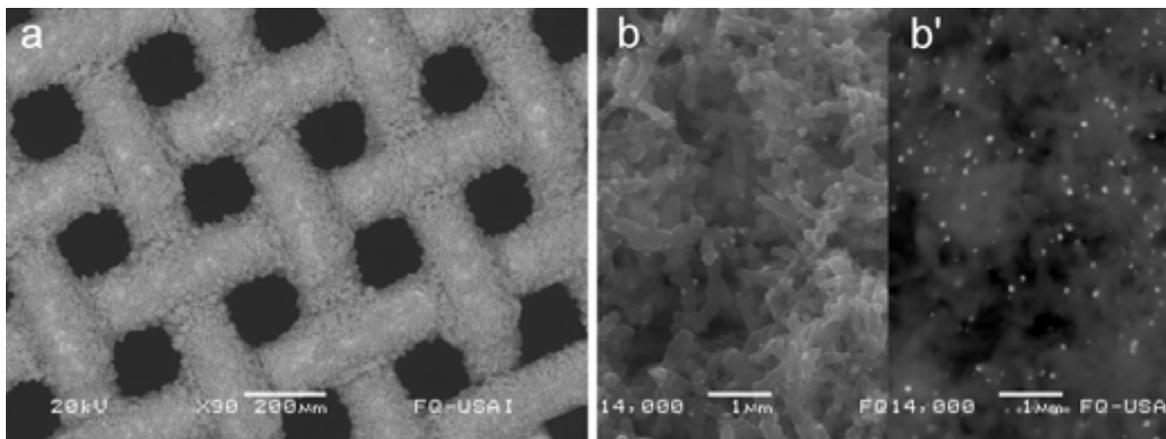


Figura 3.5.2. Depósito PANI en malla de acero inoxidable 304. a). Imagen SEM de detalle de la película PANI sobre malla de acero, b). Magnificación SEM de la malla con carga de Pt, b'). Imagen SEM de electrones retrodispersados de (b)

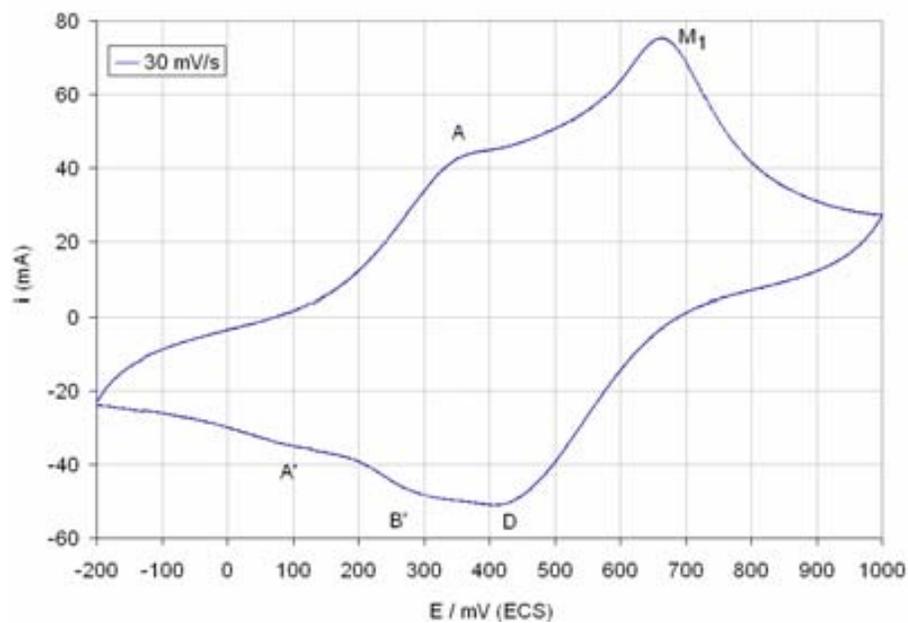


Figura 3.5.3. Voltamperometría cíclica de la oxidación de metanol sobre malla SS/PANI– SO_4^{2-} /Pt.

Pico	A	M_1	A'	B'	C'
E (mV) / ECS	360	663	100	300	415

La *Figura 3.5.3* muestra un voltamperograma cíclico de la oxidación de metanol en una solución de metanol 1M + H₂SO₄ 0.5 M, empleando como electrodo de trabajo la malla de acero inoxidable con las mismas características que los empleados en los MEA de la CCMD prototipo. La corriente de oxidación de metanol comienza aproximadamente en 430 mV, inmediatamente después del pico “A”. Esta carga de Pt permite que aún sean visibles los picos B’ y D’, por lo que M₂ en el retorno hacia potenciales menos positivos no se presenta.

La cantidad de Pt para la celda prototipo se fijó en 1003 mC (0.507 mg), siguiendo la secuencia de síntesis establecida, así como la metodología mencionada en la *sección 2.6.1*. El paso siguiente, después de tener preparados ánodo y cátodo (dos mallas) listos con la matriz PANI y la carga catalítica, fue unir las tres partes. Se optó por posicionar los dos electrodos Malla SS/PANI-SO₄²⁻/Pt y membrana de Nafion® en un clip de acrílico bajo el agua. Al deshidratarse la membrana, ésta comienza a contraerse lo que ocasiona posibles bolsas de aire entre los componentes; y como se mencionó en la *sección 2.6.1*, se está optando por no hacer empleo del prensado en caliente, aprovechando la posible unión que puede ofrecer la síntesis PANI en contacto con la membrana de Nafion® (*Figura 2.6.4c*). Por lo que la membrana de Nafion® siempre se encontró humectada.

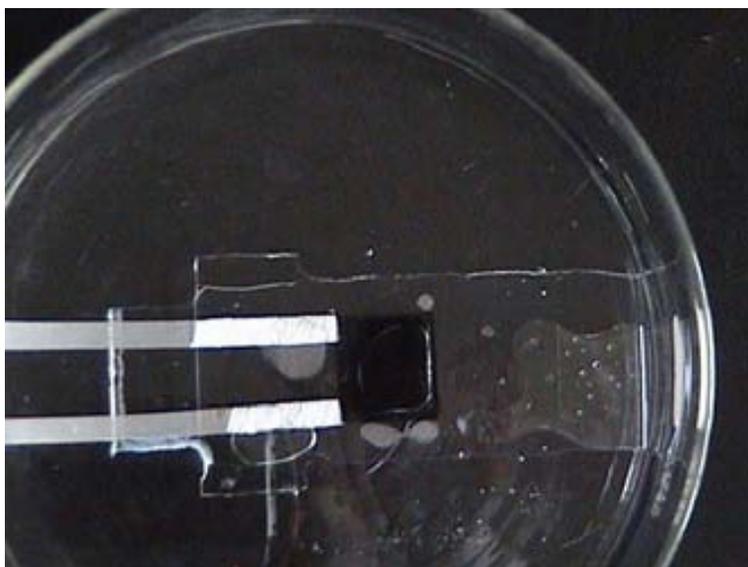


Figura 3.5.4. Posicionamiento de la partes del MEA en el clip de acrílico.

Así se mantuvo el MEA dentro del clip de acrílico, al momento de aplicar la carga de Pt. Después el MEA se sumergió con el clip en una solución acuosa de H₂SO₄ 0.5 M para retirar el exceso de solución de Pt por espacio de 5 minutos, para después retirar el exceso de H₂SO₄ sumergiendo los componentes en agua desionizada con agitación por espacio de 5 minutos. Se sintetizó una nueva capa de PANI para unir los elementos en la malla con el Nafion®. Igualmente después se lavó el

MEA con H_2SO_4 0.5 M y se enjuagó con agua desionizada. El MEA se retiró cuidadosamente del clip de acrílico y se colocó dentro de la celda de teflón[®] como en la (*Figura 3.5.1b*). Los electrodos efectivamente quedaron adheridos a la membrana de Nafion[®], pero es susceptible de separarse fácilmente.

3.5.2. Curva de descarga de la CCMD

El descargar una batería normal, tanto como una CC es una parte crucial. A falta de una estación de descarga comercial, la curva de descarga se puede obtener con un potencióstato/galvanostato. La celda aquí desarrollada, no cuenta con un electrodo de referencia, pero bien puede solucionarse mediante una conexión típica a dos electrodos como se muestra en la *Figura 2.6.2* (*página 46*) esto es, las tomas del potencióstato a referencia y a electrodo auxiliar ambas, van al cátodo (lado del oxidante, aire) y lógicamente electrodo de trabajo al ánodo (lado del combustible, metanol).

El oxidante se suministró directamente de un tanque de aire, la dosificación no fue rigurosa y sólo se reguló con el fino del regulador en el tanque. El metanol a la celda se trata de una solución acuosa de metanol/agua (metanol 1M), alimentado directamente de un equipo de venocllisis, con el cual es posible la dosificación del reactivo a la celda, manejando un flujo de 8 mL/s.

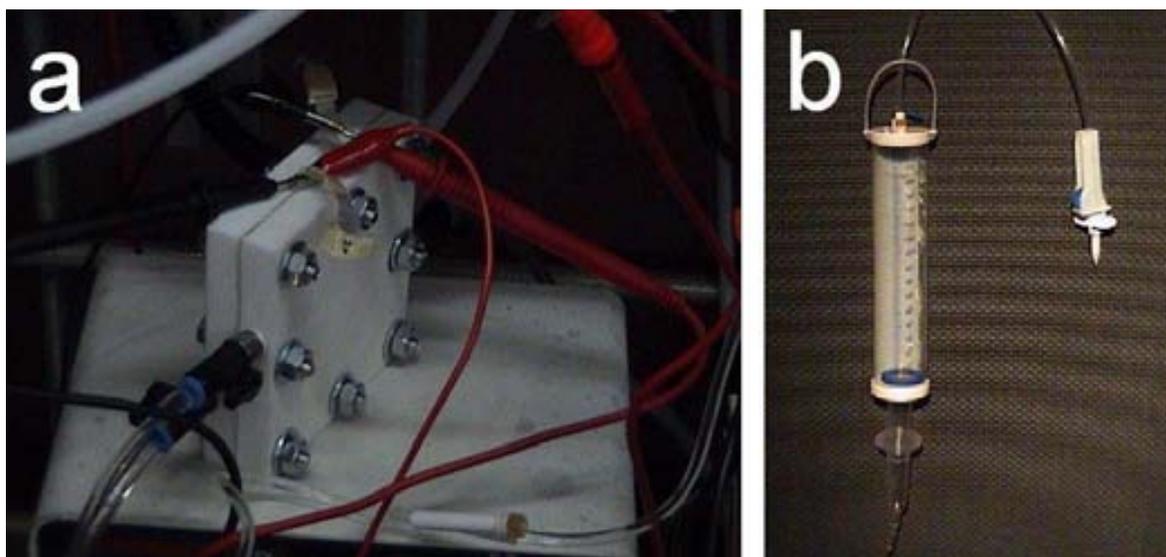


Figura 3.5.5. a) Celda en descarga, b). Equipo de venocllisis para alimentación del metanol.

La curva de de polarización de la celda prototipo *Figura 3.5.6a*, demuestra que se puede obtener una corriente positiva a partir de la cadena SS/PANI-SO₄²⁻/Pt al oxidar metanol. Pero también

demuestra que el sistema es excesivamente resistivo, existiendo 3 posibles razones por las cuales el rendimiento sea pobre:

1. El contacto electrodo – electrolito es débil. Como se mencionó anteriormente, tiene mayor susceptibilidad de romperse la unión que en un normal, donde el electrodo es adherido directamente como una tinta sobre la membrana de Nafion®.
2. El vástago que sale de los electrodos está perdiendo contacto con puntos en el entramado del acero y/o el polímero. Lo que haría necesario un colector como en las celdas comerciales, los cuales tienen contacto físico a lo largo y ancho del área geométrica del difusor.
3. Como en el caso de los electrodos comerciales en las celdas de combustible, el 100% del material catalítico no participa en la interfaz *catalizador–electrolito–metanol*. El electrodo es tridimensional por lo que el Pt en el interior de la película PANI no hace contacto con el Nafion®, no consiguiéndose el transporte de los protones al cátodo.

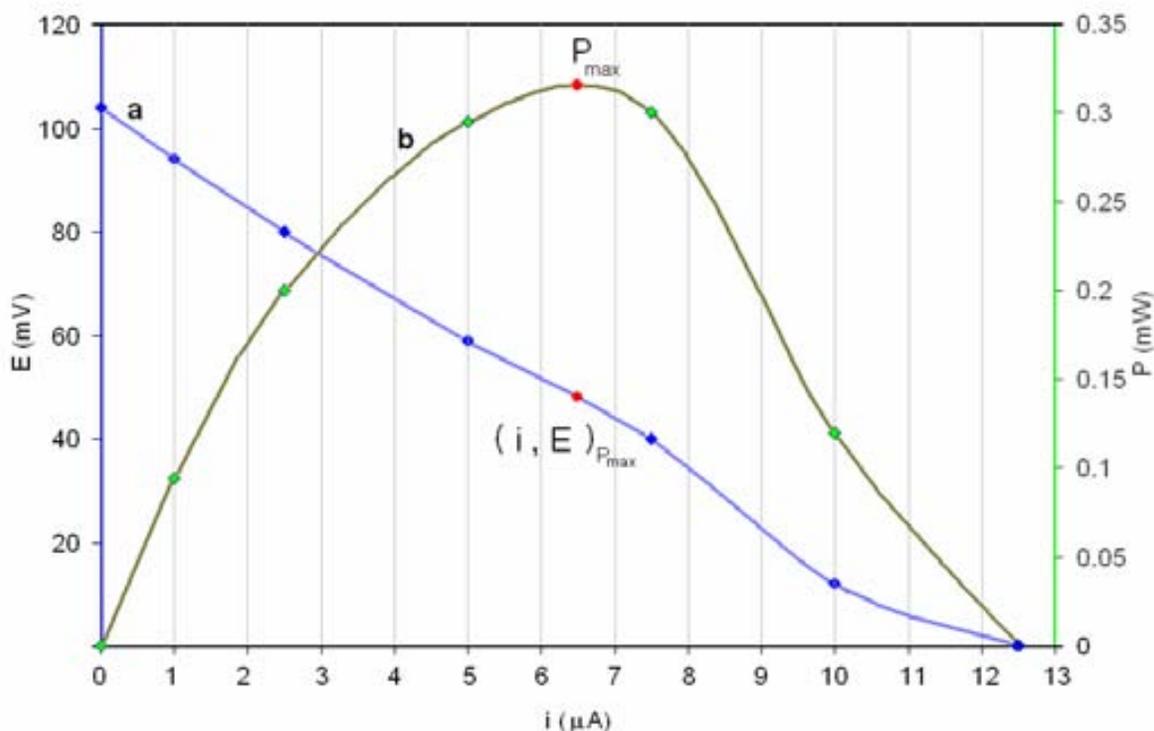


Figura 3.5.6. a). Curva de polarización (descarga), b) Curva corriente-potencia de la CCMD prototipo.

La eficiencia de la celda se obtiene de los datos en la curva de descarga. Tomando el punto de potencial donde la potencia es máxima $E_{P_{\max}}$ y resolviendo la [ecuación 30](#) para este valor:

$$\eta_{fc} = \frac{P_{fc} \text{ (V)}}{1.256 \text{ V}} = \frac{0.05 \text{ V}}{1.256 \text{ V}} = 0.04$$

Resultado que representa una eficiencia del 4%.

Los puntos i vs E experimentalmente obtenidos al descargar la celda son suficientes para ajustar la curva obtenida a uno de los modelos más sencillos que existen como es la ecuación empírica propuesta por S. Srinivasan [24]:

$$E = E_0 - b[\log(i)] - R(i) \dots\dots\dots(40)$$

$$E_0 = E_r + b[\log(i_0)] \dots\dots\dots(41)$$

Donde E es el potencial de celda a la corriente i , E_0 es el potencial a circuito abierto, b la pendiente de Tafel, R la resistencia (contribución de las tres zonas), E_r es el potencial reversible de la celda e i_0 es la corriente de intercambio. b e i_0 pertenecen a la reacción de reducción de oxígeno.

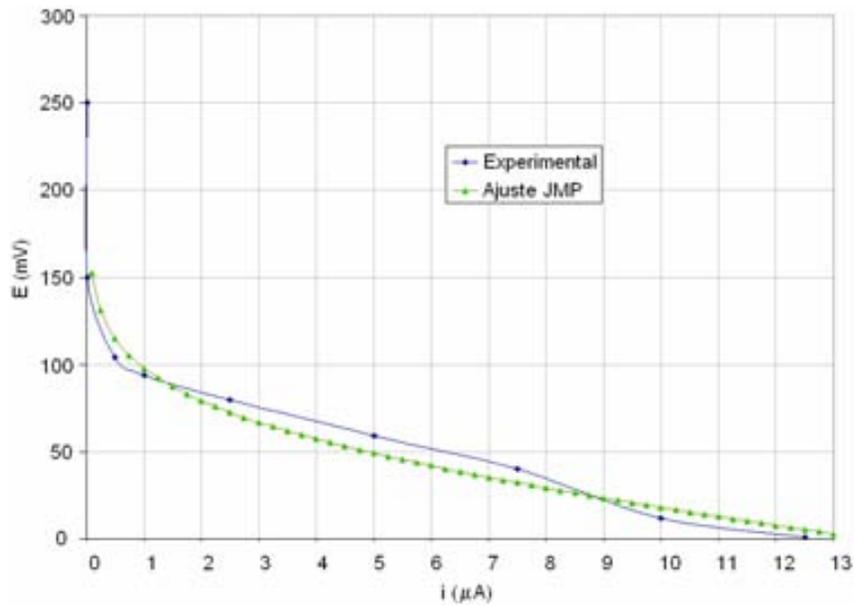


Figura 3.5.7. Ajuste de los datos experimentales de la descarga de la CCMD prototipo con la ecuación 40.

Los datos experimentales se alimentaron al paquete estadístico JMP® 6.0 en la [ecuación 40](#). Del ajuste se obtuvo la curva en la [Figura 3.5.7](#) y el la estimación: $E_0 = 0.209 \text{ V}$, $b = 0.022 \text{ V/A}$ y $R = 3117\Omega$.

Con estos datos y la *ecuación 41* puede calcularse i_0 , que es un parámetro de gran importancia debido a que es una medida de la transferencia de electrones al potencial de equilibrio y de las propiedades electrocatalíticas de cada material. Así a partir de la *ecuación 41*:

$$i_0 = e^{-\frac{0.209-1.256}{0.022}} = 2.145 \times 10^{-21} \text{ A}$$

Valor muy bajo y que confirma que uno de los problemas más grandes se encuentra en el inicio de la curva en la zona de activación. El valor original experimental del potencial a circuito abierto al inicio de la toma de datos en la descarga de la celda fue de 0.4 V, pero inmediatamente bajo a 0.250 V y se ajustó en 0.104 V, valor del cual no aumento de nuevo. Lo que indica pérdida del material catalítico en la interfase con el electrolito y acentuó la caída de potencial en la región Ohmica.

La curva de descarga obtenida de la celda comercial muestra que su potencial a circuito abierto esta entre 0.7 y 0.8 V, el cual decae inmediatamente fijándose en 0.4 V al iniciar la descarga, alcanzando la eficiencia de 20% a las mismas condiciones.

3.6. Régimen de mojado

La *Figura 3.6.1* muestra una comparación del régimen de mojado que ofrece un electrodo de grafito (a) contra una película PANI sobre acero inoxidable 304 (b). Ambos poseen un θ que indica un mojado parcial, en vista del ángulo que forma la gota de metanol-agua sobre la superficie del grafito $\theta_a = 49^\circ$ y el de la película PANI $\theta_b = 8^\circ$. El mojado sobre la película PANI debió ser total, pero la naturaleza hidrófoba del teflón[®] que recubre al electrodo frenó el avance del líquido, restringiendo la gota a lo largo y ancho del área geométrica del electrodo.

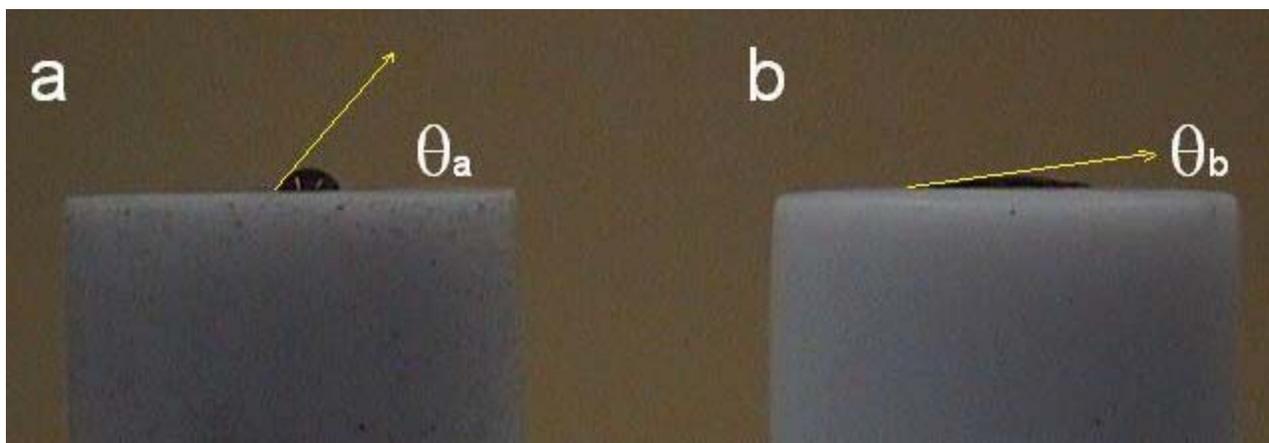


Figura 3.6.1. Régimen de mojado a). Electrodo de grafito, b) Electrodo de acero inoxidable recubierto con una película PANI.

4. CONCLUSIONES

- En este trabajo se desarrolló y estudió un novedoso tipo de electrodo con posibles aplicaciones en diferentes tecnologías electroquímicas. En particular, los materiales obtenidos fueron probados en una CCMD con resultados prometedores.
- La PANI permite un mojado total, lo que en teoría evita problemas de mala percolación del metanol hacia el interior del MEA donde se encuentra la capa catalítica.
- El estudio preliminar surge el empleo de la síntesis por bloques de ciclos de potencial y las condiciones de síntesis (agitación, burbujeo de N_2 , control de la temperatura, tiempo de reposo entre bloques). Técnica que permitió la formación de películas PANI con mejor adhesión y control adecuado del estado de oxidación del depósito.
- Las películas PANI con mejor adhesión y recubrimiento del sustrato resultaron al emplear H_2SO_4 como electrolito soporte y proveedor del anión dopante. En especial las logradas con H_2SO_4 0.25 M.
- La información obtenida de la caracterización FTIR, permitió conocer que concentración de ácido podría llegar a ser la más adecuada en caso de que se deseara continuar explorando con cualquiera de los tres ácidos. Con $HClO_4$ parece que sería buena idea aumentar la concentración arriba de 0.5 M, con H_3PO_4 concentraciones menores a 0.5 M y cercanas a 0.25 valdría la pena. Con H_2SO_4 , si bien 0.25 M se tuvieron buenos resultados, sería buena idea explorar la relación 1:1 M de ácido/anilina. Esto tomando en cuenta la relación de intensidad de banda y desplazamiento de número de onda de las bandas asignadas a la tensión C=C en los grupos quinooides y bencenoides.
- Por voltamperometría cíclica se comprobó que en efecto la PANI por si sola no cataliza la oxidación de metanol, ácido fórmico y del formaldehído.
- Las imágenes SEM mostraron que se consiguió buena dispersión y tamaño de partícula de Pt. Pero deben explorarse otras posibilidades para aplicar la carga catalítica sobre la PANI, pues las partículas resultantes aún son de gran tamaño ~50-100 nm. Y aunque 0.5 mg/cm^2 es una carga de Pt aceptable no fue lo suficientemente buena para un funcionamiento rentable en el MEA.

- **Se consiguió adherir los electrodos acero-PANI-Pt con la membrana como se pensaba, pero la unión es débil.**
- **En el futuro será posible mejorar el funcionamiento de esta celda electroquímica mediante la profundización en la técnica de elaboración de los MEA, de posibles mejoras en la conductividad de los electrodos y del uso de catalizadores bimetálicos o trimetálicos elaborados con características específicas para funcionar como ánodo o cátodo. El electrodo Pt-PANI-Acero deberá seguir siendo estudiado con el objetivo de lograr aplicaciones prácticas tanto en celdas de combustible como en sensores electroquímicos. La miniaturización de la CC basada en electrodos modificados con polímero es una posibilidad real que puede tener un impacto importante en el futuro de esta tecnología**

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E.C. Venancio, W.T. Napporn, A.J. Motheo, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1495.
2. A.J. Avila y M.C. Giordano, *Introducción a la Electrocatálisis*, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos – Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C. EE.UU, 1983, 105-129.
3. L. L. Burton, *Electrochemistry with DuPont's Nafion[®] membranes*, DuPont (1995).
4. H.H. Zhou, S.Q. Jiao, J.H. Chen, W.Z. Wei, Y.F. Luang, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 455.
5. H. Tang, J.H. Chen, Z.P. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, L.H. Nie, Y.F. Kuang, S.Z. Yao, *Carbon* 42 (2004) 191-197.
6. S. Thomas & M. Zalowitz, *Fuel Cells – Green power*, Los Alamos National Laboratory, USA, 1999.
7. F.A. Uribe y T. A. Zawodzinski, *Pilas de Combustible Basadas en Membranas de Electrolito Polimérico*, Memorias del XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ), México, 1999.
8. T. Mennola, *Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (Thesis of Licentiate of Technology)*. Tesis de Licenciatura, Helsinki University of Technology – Department of Engineering Physics and Mathematics, 2000.
9. R.W. Reeve, *Update on Status of Direct Methanol Fuel Cells*, Crown, 2002, 1-33.
10. M.A. Folgado Martínez, *Evaluación de los métodos convencionales de quimisorción para la determinación de superficie de metales soportados altamente dispersos*. Memoria de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, 1991.
11. H. Wendt and G. Kreysa, *Electrochemical Engineering-Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer, Germany, 1999.
12. J. Bostaph, *IW DMFC Systema as a Destop Charger*, Motorola Labs – Solid State Reserch Center, Fuel Cell Seminar, 2002
13. D. Palo, *Fuel Processor Development for Small Portable Power Supplies*, Battelle Northwest Division Pacific Northwest National Laboratory, Fuel Cell Seminar, 2002.
14. <http://www.oas.org/dsd/publications>
15. G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams, *Catalysis Today*, 38 (1997) 425.
16. A. Hamnett, *Catalysis Today*, 38 (1997) 445.
17. H. Laborde, J-M. Léger, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 219.
18. L. Niu, Q. Li, F. Wei, X. Chen, H. Wang, *Synthetic Metals*, 139 (2003) 271.
19. F. Barbir & T. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1996) 891.
20. R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, *Perry Manual del Ingeniero Químico*, 6ª Ed, McGraw-Hill, México, Tomo 1, 1995, 3-186.

21. O.A. Hougen, K.M. Watson, R.A. Ragatz, *Principios de los Procesos Químicos (Balance de Materia y Energía*, Editorial Reverté, México, 1980, 310-324.
22. EG&G Services Parsons Inc., *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy, 15^a, 2000, Sección 2, 1-25.
23. P.E. Tippens, *Física Conceptos y Aplicaciones*, McGraw-Hill, México, 1981, 440.
24. Y.W. Rho, O.A. Velev, and S. Srinivasan, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 2084.
25. R. Mosale, S. Srinivasan, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 413.
26. L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio and E. Passalacqua, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3675.
27. G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, F. Lufrano and A. Patti, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 1449.
28. D. Chu, R. Jiang and C. Walker, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 365.
29. K. Dannenberg, P. Ekdunge, and G. Lindbergh, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 1377.
30. D. Thirumalai and R.E. White, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 551.
31. S.D. Thompson, L.R. Jordan, M. Forsyth, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1657.
32. T. Okada, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 4 (2001) 209.
33. R. Jiang, D. Chu, *Journal of Power Sources*, 93 (2001) 25.
34. S. Dutta, S. Shimpalee and J.W. Van Zee, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 135.
35. S. Joseph, J.C. McClure, R. Chianelli, P. Pich, P.J. Sebastian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1339.
36. D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin and S.J. Rowen, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 101.
37. T.J. Yen, N. Fang and X. Zhang, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 4056.
38. M.L. Perry, J. Newman and E.J. Cairns, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 5.
39. A. Lima, C. Countanceau, J.M. Léger & C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 379.
40. T. Kessler & A.M.C. Luna, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 825.
41. K. Bouzek, K.-M. Mangold and K. Jüttner, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 501.
42. H. Voss, *PolyFuel Z! DMFC Membrane to Improve Performance in Portable Applications*, PolyFuel™, Fuel Cell Seminar, 2003.
43. M.G. Roelofs, D.L. Reichert, K. Kourtakis, S. Kumar, & G. Rajendran, *Progress in Membranes and Electrode Assemblies for Direct Methanol Fuel Cells*, DuPont Fuel Cells Wilmington, DE (USA), 2002.
44. E.S. De Castro, L. Cao, C. Hou and Y-M Tsou, *New Catalysts and ELAT® Materiales for Fuel Cell Applications*, De Nora N.A., Inc., E-TEK division, 2003.

45. R. Bashyan, E. Brosha, C. Hamon, Y.S Kim, J-H Choi, M. Neergat, B. Piela, P. Piela, B. Pivovar, G. Purdy, J. Ramsey, M. Wilson, *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program, 2005 Annual Review, Direct Methanol Fuel Cells*, Washington, DC, 2005.
46. http://icc.ucv.cl/materiales/trabajos_investigacion/polimeros/infotut.htm
47. J.A. Pomposo, *Polímeros Conductores de Electricidad*, GAIA, CIDETEC, ACT. España, 2004.
48. T. Fernández Otero, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2003)
49. N. Alonso-Vante (ed), *Electroquímica y Electrocatálisis Vol. 1a -Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*, e-libro.net, Buenos Aires, 2003.
50. http://es.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero_conductor
51. H. Lund, O. Hammerich (ed), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., 4a Ed, 2001, 1309 pág.
52. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/illpres/
53. D. Belionne, J.L. Brédas, J. Cornil, R. Lazzaroni, P. Leclère, *Les Nanotechnologies*, m. Wautelet (editor) Dunod, Paris, 2006.
54. J.G. Gomis, *Textiles Inteligentes para Alfombras "Proyecto Aladin"*, UNIFAN & AITEX, España, 2004.
55. F. Carpi, D. De Rossi, *IEEE Transactions on Information Technology in Medicine*, 9 (2005) 295.
56. B. Nordén, E. Krutmeijer, *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers (Advanced Information)*, The Royal Swedish Academy of Sciences, Information Department, 2000.
57. Wei Di, *Electropolymerization of N-substituted Aniline Derivatives in Organic Media and Their Spectroscopic Characterization*. Tesis de Maestría, Process Chemistry Center, c/o Laboratory of Analytical Chemistry, Abo Akademi University, 2003.
58. M.P. Stevens, *Polymer Chemistry (an introduction)*, 3ª, Oxford University Press, U.S.A., 1999.1309-1333.
59. A.M. Pharhad Hussain, A. Kumar, *Bulletin of Materials Science*, 26 (2003) 329.
60. J.C. Salamone, *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 6, CRC Press, USA, 1996, 4852-4863.
61. H.F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3ª, Wiley Interscience, Vol. 6, USA, 2003, 103-105.
62. J. Stejskal, I. Sapurina, *Pure Appl. Chem.*, Vol 77, 5 (2005) 815.
63. Y. Long, Z. Chen, J.L. Duvail, Z. Zhang, M. Wan, *Physica B*, 370 (2005) 121.
64. S-J. Choi, S-M. Park, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) E26.
65. N. Plesu, G. Ilia, G. Bandur and S. Popa, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70 (2005) 1169.
66. S-J. Choi, S-M. Park, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1547.
67. R. Murugesan, E. Subramanian, *Bulletin of Materials Science*, 26 (2003) 529.
68. A. Gruger, A. Regis, A. El Khalki, Ph. Colomban, *Synthetic Metals*, 139 (2003) 175.
69. M.C. Bernard, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff, P. Phong, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) B12.

70. M. Can, N.Ö. Pekmez, A. Yildiz, *Polymer*, 44 (2003) 2585.
71. M. Campos, B. Bello Jr., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30 (1997) 1531.
72. R. Pauliukaite, C.M.A. Brett, A.P. Monkman, *Electroquímica Acta*, 50 (2004) 159.
73. D.E. Stilwell, S.M. Park, *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (1988) 2491.
74. M. Vilčnik, M. Žigon, M. Zupan, Anton Šebenik, *Acta Chimica Slovenica*, 45 (1998) 173.
75. R. Echeverria, M.C. Miras, C. Barbero, *Jornadas SAM/ CONAMET/ SIMPOSIO MATERIA*, 10-14 (2003) 874.
76. K. Shannon, J.E. Fernandez, *J. Chem., Chem. Commun.*, (1994) 643.
77. S. Li, Y. Cao, ZXue, *Synthetic Metals*, 20 (1987) 141.
78. Y. Kang, M-L. Lee, S.B. Rhee, *Synthetic Metals*, 52 (1992) 319
79. D.E. Stilwell, S.M. Park, *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (1988) 2254.
80. H. Yang, A.J. Bard, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 339 (1992) 423.
81. M.C. Bernard, S. Cordoba de Torresi, A. Hugot-Le Goff, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 1989.
82. D. Sazou, D. Kosseoglou, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2503.
83. R. Mažeikienė, A. Malinauskas, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 1947.
84. S-Y. Hong, Y.M. Jung, S.B. Kim, S-M. Park, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 3844.
85. M. Gholamian, A.Q. Contractor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 252 (1988) 291.
86. N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchova, J. Prokeš, *Polymer*, 47 (2006) 42.
87. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić, *Corrosion Science*, 45 (2003) 181.
88. K.P. Dharmasena, H.N.G. Wadley, *Journal Materials Research*, 17 (2002) 625.
89. R. Bissessur, W. White, D.C. Dahn, *Materials Letters*, 60 (2006) 248.
90. E. Fayad, B. Corraze, G. Louarn, S. Quillard & H. de Santana, *Study of the Relations Structures-Electrical Properties of Polyanilines: A Model Compound Approach*, 2001, 111.
91. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagn%C3%A9tico
92. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopía_infrarroja
93. D.A. Skoog, J.J. Leary, F.J. Holler, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª Ed., McGraw-Hill, 1998, 409-461.
94. http://www.yhteiskunnallinenopisto.fi/myllyviita/ari/gradu_www/IR_tulkintaa.html
95. R. Murugesan, E. Subramanian, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 731.
96. L. Zhang, M. Wan, *Nanotechnology*, 13 (2002) 750.
97. P.C. Rodrigues, M.P. Catão, P. Janissek, P.C.N. Scarpa, A.L. Mathias, L.P. Ramos, M.A.B. Gomes, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 2213.
98. P. Sbaite, D.H-Vilca, C- Barbero, M.C. Miras, A.J. Motheo, *European Polymer Journal*, 40 (2004) 1445.
99. T.K. Rout, G. Jha, A.K. Singh, N. Bandyopadhyay, O.N. Mohanty, *Surface and Coatings Technology*, 167 (2003) 16.
100. M. Nakayama, S. Saeki, K. Ogura, *Analytical Sciences*, 15 (1999) 259.

101. R. Mathew, B.R. Mattes, M.P. Espe, *Synthetic Metals*, 131 (2002) 141.
102. E. Erdem, M. Saçak, M. Karakişla, *Polymer International*, 39 (1996) 153.
103. X. Li, W. Chen, C. Bian, J. He, N. Xu, G. Xue, *Applied Surface Science*, 217 (2003) 16.
104. R. Rajagopalan, J.O. Iroh, *Applied Surface Science*, 218 (2003) 58.
105. G. Bereket, E. Hür, Y. Şahin, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1233.
106. U.S. Sajeev, C.J. Mathai, S. Saravanan, R.R. Ashokan, S. Venkatachalam, M.R. Anantharaman, *Bulletin of Materials Science*, 29 (2006) 159.
107. S.R. Moraes, D.H-Vilca, A.J. Motheo, *European Polymer Journal*, 40 (2004) 2033.
108. D.W. DeBerry, *Journal of The Electrochemical Society*, 132 (1985) 1022.
109. G. Mengoli, M. Munari, P. Bianco, M. Musiani, *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (1981) 4247.
110. M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein, *Synthetic Metals*, 85 (1997) 1323.
111. I.K-Bajer, M. Zagórska, A. Bany, L. Kwiatkowski, *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1385.
112. E. S. de la Blanca, M. A. Raso, M. J. González Tejera, I. Carrillo, M. I. Redondo Yelamos, M. V. García Pérez, *Inhibición de la Corrosión con Polímeros Conductores*, 287-293.
<http://quim.igi.etsii.upm.es/vidacotidiana/DFQParte3.pdf>
113. J.R. Santos, Jr., L.H.C. Mattoso, A.J. Motheo, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 309.
114. M.C. Bernard, A. H-LeGoff, S. Joiret, *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1383.
115. B.B. Damaskin, O.A. Petrii, V.V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Plenum Press, New York-London, 1971, 321pág.
116. A. Aramata, R. Ohnishi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 162 (1984) 153.
117. W. Li, J. Lu, J. Du, D. Lu, H. Chen, H. Li, Y. Wu, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 406.
118. F. Kadirgan, F. Fiçicioğlu, I. Becerik, *Turkish Journal Chemistry*, 22 (1998) 91.
119. I. Becerik, F. Fiçicioğlu, F. Kadirgan, *Turkish Journal Chemistry*, 23 (1999) 353.
120. P.O. Esteban, J.-M. Leger, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 (1989) 462.
121. M. Gholamian, A.Q. Contractor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 289 (1990) 69.
122. F. Fiçicioğlu, F. Kadirgan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 430 (1997) 179.
123. C-H. Yang, T-C. Wen, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 207.
124. M.A. Malik, M.T. Galkowski, H. Bala, B. Grzybowska, P.J. Kulesza, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2157.
125. C. Countanceau, M.J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 579.
126. D.W. Hatchett, R. Wijeratne, J.M. Kinyanjui, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 593 (2006) 203.
127. E.K.W. Lai, P.D. Beattie, F.P. Orfino, E. Simon, S. Holdcroft, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2559.
128. G. Wu, L. Li, J-H. Li, B-Q. Xu, *Journal of Power Sources*, 155 (2006) 118.

129. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, Ed. Ellis Horwood, Great Britain, 1990, 18.
130. P. Roquero, *Propiedades de Superficie de Sistemas Reaccionantes*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, 1992.
131. L.C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramírez. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 46.
132. K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 2255.
133. Z. Mandić, L. Duić, F.Kovačiček, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 1389.
134. S. Joseph, J.C. McClure, R. Chianelli, P. Pich, P.J. Sebastian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1339.
135. T. Lindfors, C. Kvarnström, A. Ivaska, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 518 (2002) 131.
136. G. Niaura, R. Mažeikienė, A. Malinauskas, *Synthetic Metals*, 145 (2004) 105.
137. M.C. Bernard, A.H-L. Goff, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 2682.
138. M.C. Bernard, A.H-L. Goff, S. Joiret, N.N. Dinh, N.N. Toan, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 995.
139. J.E. Pereira. da Silva, D.L.A de Faria, S.I. Córdoba de Rorresi, *Macromolecules*, 33 (2000) 3077.
140. A. Kelaidopoulou, A. Papoutsis, G. Kokkinidis, W.T. Napporn, J.-M. Leger, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 101.
141. John Coates, *Encyclopedia of Analytical Chemistry – Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Jhon Wiley & Sons Ltd, Chichester, EE.UU, 2000, 10815-10837.
142. O.P. Dimitriev, *Synthetic Metals*, 142 (2004) 299.
143. S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A. G. Macdiarmid, *Physical Review B*, 50 (1994) 12 496.