

**MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS CON
POLITETRAFLUOROETILENO SULFONADO Y ESTIRENO BUTADIENO
COPOLIMERO CARBOXILADO:
SU EFECTO EN LA ELECTORREDUCCION DEL OXIGENO**

JORGE DANIEL BORJA JAYK

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2004

**MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS CON
POLITETRAFLUOROETILENO SULFONADO Y ESTIRENO BUTADIENO
COPOLIMERO CARBOXILADO:
SU EFECTO EN LA ELECTORREDUCCION DEL OXIGENO**

JORGE DANIEL BORJA JAYK

**Trabajo de Grado para optar al título
de Ingeniero Químico**

Director:

**DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO
Ph.D. en Ciencia de Materiales**

Codirector:

**RUBEN DE JESÚS CAMARGO AMADO
Ph. D. en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2004

A mi mamá, Yadira Isabel
Jayk, por su amor y apoyo
incondicional en los momentos
más difíciles.

A toda mi familia.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento a las siguientes personas:

A los Doctores Dionisio Laverde y Rubén Camargo por su valioso apoyo en el desarrollo del presente trabajo de grado.

A mi amigo Edgar Javier Patiño Reyes por su constante motivación para obtener este logro.

Al grupo de Corrosión de la UIS por facilitar sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Al grupo de Biohidrometalurgia de la UIS por facilitar equipo de instrumentación analítica para la caracterización de electrodos porosos.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	13
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1 GENERALIDADES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	16
1.2 CINÉTICA DE LOS ELECTRODOS	19
1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	24
1.4 COMPONENTES FUNDAMENTALES DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO ÁCIDO	26
1.5 ELECTRODOS POROSOS DE DIFUSIÓN GASEOSA	27
1.6 ELECTROCATALIZADOR SOPORTADO Y CAPA ACTIVA DE LOS ELECTRODOS POROSOS	33
1.7 AGENTES HIDRÓFOBOS Y AGLOMERANTES	39
1.8 ELECTROLITOS POLÍMEROS	41
1.9 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS	47
1.9.1 Voltametría Cíclica	47
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	52
2.1 SOPORTE DEL ELECTROCATALIZADOR E IMPREGNACIÓN IN SITU	52
2.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS	53
2.5 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA	59
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62

3.1 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR SOBRE UN ELECTRODO DE PLATINO SÓLIDO	62
3.2 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR SOBRE ELECTRODOS POROSOS.	69
3.3 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS.	71
CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	82

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de las Celdas de Combustible según el Tipo de Electrolito	24
Tabla 2. Condiciones de la Impregnación <i>in situ</i> del electrocatalizador.	52
Tabla 3. Composiciones de las Tintas Activas por Electrodo (Parte 1 de 2)	54
Tabla 3. Composiciones de las Tintas Activas por Electrodo (Parte 2 de 2)	55
Tabla 4. Nomenclatura de los Electrodo Porosos	55
Tabla 5. Condiciones Experimentales de la Voltametría Cíclica.	61

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Curva de Potencial de Celda versus Corriente para Celdas de Combustible.	19
Figura 2. Principio de Operación de Celdas de Combustible de Electrolito Acido.	25
Figura 3. Vista Transversal de un EPDG.	28
Figura 4. Niveles de Permeabilidad en Electrodo Poroso.	41
Figura 5. Representación Esquemática del Mecanismo de Conducción Iónica en Electrolitos Polímeros.	43
Figura 6. Estructura Molecular Propuesta para el Nafion™.	44
Figura 7. Modelo de la Conducción de Protones a Través del Nafion.	45
Figura 8. Voltametría Cíclica	48
Figura 9. Grafica de Voltaje vs. Tiempo	49
Figura 10. Diagrama de un Electrodo Poroso.	59
Figura 11. Montaje Experimental para las Pruebas de Voltametría Cíclica.	60
Figura 12. Voltametría Cíclica del Electrodo de Platino Sólido	63
Figura 13. Voltametría Cíclica sobre el Electrodo de Platino Sólido a Tres Velocidades de Barrido 100, 60 y 20 mV/s entre 1000 y 1500 mV	65
Figura 14. Análisis de la Reversibilidad de la Reacción de Reducción del Oxígeno..	66
Figura 15. Densidad de Corriente Catódica versus tiempo en Electrodo	68
Figura 16. Voltametrías Cíclicas Comparadas de los Electrodo Poroso a 100 mV/s entre 0 y 1600 mV.	70

Figura 17. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo N51 (5%w de Nafión) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.	72
Figura 18. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo N101 (10%w de Nafión) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.	72
Figura 19. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo X51 (5%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.	73
Figura 20. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo X101 (10%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.	73
Figura 21. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo NX51 (5%w de Nafión más 5%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.	74
Figura 22. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo NX101 (10%w de Nafión más 10%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.	74
Figura 23. Densidad de Corriente Como Función del Tiempo en Electroodos Porosos Modificados con Electrolitos Polímeros.	75
Figura 24. Respuesta de Corriente a Potencial Constante para los Electroodos Porosos Modificados con Electrolito Polímero.	75
Figura 25. Potencial de Semicelda como una Función de la Composición de los Electroodos a Diferentes Densidades de Corriente.	78

RESUMEN

TITULO: MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS CON POLITETRAFLUROETILENO SULFONADO Y ESTIRENO BUTADIENO COPOLIMERO CARBOXILADO. SU EFECTO EN LA ELECTORREDUCCION DEL OXIGENO *

AUTOR: Jorge Daniel Borja Jayk**

PALABRAS CLAVES: Celda de Combustible, Electrodo Poroso, Electrolito Polímero, Voltametría Cíclica

DESCRIPCIÓN: Las celdas de combustible de electrolito polímero han permitido desde su desarrollo la superación de los principales problemas asociados con las celdas de combustible de electrolito ácido líquido. Sin embargo, han traído nuevos problemas con su aplicación. Entre estos se encuentra las altas pérdidas de eficiencia por la alta resistencia a la transferencia de masa entre el electrolito y el electrocatalizador.

Una forma de resolver ese problema es la modificación de electrodos porosos incorporando electrolitos polímeros en su estructura. Esta solución desde el punto de vista económico presenta problemas debido al alto costo de los electrolitos polímeros usados, tal como el Nafión.

El objetivo del presente trabajo de grado fue el de ensayar un electrolito polímero de bajo costo en la estructura de los electrodos porosos de celdas de combustible. El electrolito polímero usado fue el estireno butadieno copolímero carboxilado (XSBR). Se fabricaron electrodos porosos con mezclas variables de Nafión y XSBR con el fin determinar cuál era la de mejor desempeño. La variable de respuesta fue la densidad de corriente de la reacción de reducción del oxígeno hasta formación de agua. Se usó una celda de tres electrodos con ácido sulfúrico 0,5 M como electrolito. La temperatura de operación fue de 80° C y la presión atmosférica. Se usó como técnica de caracterización la voltametría cíclica. Se realizaron barridos de potencial a varias velocidades en un rango amplio de potenciales (0-1600 mV y 800-1400 mV).

Los electrodos de mejor desempeño fueron los modificados con Nafión. Sólo el electrodo modificado con 10% w de XSBR obtuvo un resultado de interés.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Dionisio Laverde

ABSTRACT

TITLE: MODIFICATION OF POROUS ELECTRODES USING SULPHONATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND CARBOXYLATED STYRENE BUTADIENE COPOLYMER. ITS EFFECTS OVER THE ELECTROCATALYTIC OXYGEN REDUCTION REACTION *

AUTOR: Jorge Daniel Borja Jayk **

KEYWORDS: Fuel Cell, Porous Electrode, Polymer Electrolyte, Cyclic Voltammetry

DESCRIPTION: Solid polymer electrolyte fuel cells overcome the mayor difficulties concerned with phosphoric acid fuel cells. However, it brings with it's own technological challenges. One of the most important technological challenges of solid polymer fuel cells is the poor ionic contact between the electrolyte and the electrocatalyst.

One way to address this problem is to modify the porous electrodes with polymer electrolytes. This procedure enhances the ionic contact between the electrolyte matrix and the porous net in the electrode. However, there's a principal difficulty with this solution; the polymer electrolyte used in the essays (Nafion) is too expensive to be considered as a practical solution to the problem.

The main objective of this work was to test a cheap polymer electrolyte in order to replace, at least in part, the Nafion in the structure of the porous electrodes. The chosen polymer electrolyte was carboxylated styrene butadiene copolymer (XSBR). Porous electrode with variable composition of the two polymer electrolytes were fabricated with the aim to determine the best mix. The response variable in the essays was the current density in the cathodic oxygen electroreduction reaction to water formation. A conventional three-electrode cell was used, filled with 0,5 M sulphuric acid as electrolyte at 80° C and normal pressure. The analytic technique chosen was cyclic voltammetry. Wide spectrum scans between 0 - 1600 mV and 800 - 1400 were made.

As a result, it was determined that Nafion was the best polymer electrolyte and the electrodes modified with 10% w XSBR exhibits the only interesting current density, considering practical applications.

* Bachelor Degree Project

** Physicochemical Sciences Faculty, Chemical Engineering Department, Dionisio Laverde

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible son hoy por hoy una de las mayores promesas en el mundo de la energía limpia tanto para generación estática de energía como para generación móvil.

Ha pasado más o menos una década desde que se iniciara el último “boom” de investigación en este campo de la electroquímica (el primero fue en la década de los años sesentas con las misiones espaciales Apolo y Gemini que incorporaban tecnología de celdas de combustible en algunos de sus dispositivos). Este “boom” fue impulsado por las, para entonces, recientes y muy severas regulaciones en materia de emisiones atmosféricas del parque automotor (ley de cero emisiones en el estado de California y disposiciones similares en Japón y Alemania, por ejemplo).

Sin embargo, hoy (2004) diez años después del inicio del “boom”, la tecnología de generación basada en celdas de combustible enfrenta todavía muchos de los problemas de tipo tecnológico que no se han podido superar. Entre ellos está el almacenamiento de hidrógeno, la rápida desactivación de catalizadores, las pérdidas por sobrepotencial, pero sobre todo, el alto costo de los materiales de construcción.

Entre los diversos tipos de celdas de combustible, uno de los más versátiles es la celda de electrolito polímero o celda de combustible de electrolito sólido (SPFC). En este tipo de celda, el electrolito es un polímero sólido que reemplaza al electrolito líquido ácido evitando los problemas derivados de manejar un líquido altamente corrosivo en un dispositivo generador de

potencia. Uno de los polímeros electrolitos de más amplio uso en celdas de combustible es el politetrafluoroetileno sulfonado (Nafión). Este polímero se usa regularmente como electrolito sólido de celdas de combustible de baja temperatura.

Si bien este tipo de celda de combustible resolvió muchos de los problemas de las celdas de combustible de electrolito líquido ácido, también trajo consigo nuevos retos. Una de las desventajas de las celdas de electrolito polímero es el pobre contacto entre el electrolito y los microporos del electrodo donde se encuentran las cristalitas del electrocatalizador platino. Por ello, las SPFC usan una carga de catalizador (1 mg/cm^2) de más del doble de las celdas de electrolito ácido líquido como por ejemplo, las celdas de ácido fosfórico.

Con el objetivo de superar esta deficiencia se fabricaron electrodos porosos en cuya estructura se incorporó electrolito polímero (Lee et al, 1998; Passalacqua et al, 2000). De esta forma se buscaba aumentar el transporte iónico hasta la microestructura del electrodo poroso. El resultado más notable de estos trabajos fue la disminución en la carga de platino de los electrodos la cual llegó a estar entre 0.1 y 0.5 mg/cm^2 con lo que se lograron densidades de corriente entre 10 mA/cm^2 y 700 mA/cm^2 (Passalacqua et al, 2000).

Si bien la incorporación de electrolito polímero en la estructura electródica solucionó el problema de la alta carga de platino, creó un problema adicional: Un mL de solución del electrolito polímero usado (politetrafluoroetileno sulfonado o Nafión) vale más del doble que un mL de solución precursora del electrocatalizador. Ello incorpora una restricción de costo muy alta a la solución técnica propuesta. A pesar de esto, las investigaciones mostraron el camino para reducir la carga de electrocatalizador en las celdas. Ahora la

cuestión consiste en encontrar nuevos polímeros electrolitos más económicos que tengan un desempeño comparable al Nafión, o explorar con electrolitos polímeros conocidos en otros campos pero no aplicados hasta ahora a las celdas de combustible. Con ese objetivo se ha escogido para el presente trabajo el estireno butadieno copolímero carboxilado (XSBR). Un electrolito polímero de bajo costo y amplia disponibilidad en el mercado.

Dado que el sistema compuesto por electrodos porosos modificados con XSBR y Nafión es un nuevo sistema electroquímico, se ha escogido la caracterización cualitativa del mismo en vez de una caracterización cuantitativa. La voltametría cíclica es una técnica electroanalítica de perturbación apropiada para la caracterización cualitativa de sistemas electroquímicos (Bard y Faulkner, 1980).

El presente trabajo resume el proceso de construcción y caracterización de los electrodos porosos para celdas de combustible modificados con Nafión y estireno butadieno copolímero carboxilado. En el primer capítulo se presenta el marco teórico de referencia para el trabajo. El segundo capítulo detalla la fabricación de los electrodos. El tercer capítulo corresponde con el análisis de resultados. El cuarto capítulo hace referencia a las conclusiones más importantes del trabajo.

1. MARCO TEÓRICO

El progreso en la investigación de las celdas de combustible ha dejado atrás muchos de los supuestos teóricos y dificultades a los que se enfrentaron los primeros investigadores en el tema. Sin embargo, se han presentado nuevos problemas y algunas de las viejas controversias aún no han sido superadas. Por ejemplo, parece haber quedado atrás la diferencia que se presentaba entre varios investigadores sobre si la reacción en un electrodo poroso ocurre en una zona trifásica o en una zona bifásica. Ello, a pesar que no se ha aportado evidencia teórica o experimental que demuestre ninguna de las dos posturas. Actualmente se acepta que la reacción ocurre en una zona trifásica. Otro ejemplo de una controversia es la que existe alrededor de la estructura molecular de los electrolitos polímeros solvatados. Al desconocerse la estructura molecular de los mismos, no se han podido esclarecer los mecanismos de transporte iónico en su estructura aunque existen teorías al respecto (Vyshnyakov y Neimark, 1999; Elliott et al 1999; Haubold et al, 2000).

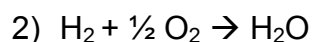
En el presente capítulo se hace una revisión actualizada de las generalidades teóricas de las celdas de combustible y sus componentes principales.

1.1 GENERALIDADES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte el cambio de energía libre de una reacción electroquímica en energía eléctrica.

$$1) \Delta G^\circ = -n * F * E_r^\circ$$

donde E_r° es el potencial reversible de la celda. La forma más simple para expresar la reacción química en una celda de combustible de hidrógeno y oxígeno es:



La energía libre de Gibbs de esta reacción es 56,32 Kcal/mol a 25° C. El potencial reversible es 1,229 V (Blomen y Mugerwa, 1993).

Las variaciones del potencial reversible E_r° con la temperatura y la presión se expresan por las ecuaciones:

$$3) E_r = E_r^\circ + (\delta E / \delta T)_p * (T - 298) + E_r^\circ + (\Delta S / nF) * (T - 298)$$

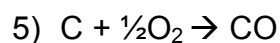
$$4) E_r = E_r^\circ - (\Delta n)RT / nF * \ln P$$

donde Δn es el cambio en el número de moléculas de gas durante la reacción. El cambio de entropía para la reacción 1 es -39 unidades de entropía mientras que Δn es $-3/2$. Así, las ecuaciones 3 y 4 muestran que el potencial reversible decrece con un incremento de la temperatura, mientras que el comportamiento es el opuesto con un incremento de la presión.

A temperaturas por encima de 100° C el agua se produce como vapor en la celda. El valor de ΔS es considerablemente menor cuando el agua se produce en este estado que cuando se produce en estado líquido. Así, $\delta E / \delta T$ es $-0,25$ (mV/° C) en el primer caso y $-0,54$ (mV/° C) en el segundo. El efecto de la presión sobre E_r es también menor cuando el agua se produce en forma de vapor ($\Delta n = -1/2$).

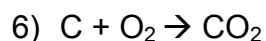
El hidrógeno no es un combustible primario. Por esto, se realizaron intentos en los años sesentas de usar combustibles primarios tales como hidrocarburos y carbón en las celdas de combustible. Sin embargo, debido al alto grado de irreversibilidades de la reacción de oxidación anódica de hidrocarburos, estos intentos fueron inútiles. Ello trajo como consecuencia la necesidad de reformar los combustibles hidrocarburos para producir hidrógeno para las celdas de combustible de baja temperatura y H₂ y CO para las celdas de combustible de alta temperatura. Otros tipos de combustible (metanol, etanol, hidracina, amoníaco) se investigaron en los años sesentas. Prácticamente todas estas reacciones tienen potenciales reversibles de celda entre 1,0 y 1,2 V.

Aún si no hubiera pérdida de eficiencia en las celdas de combustible de hidrógeno y oxígeno (debido a la activación de la reacción, al transporte de materia y los sobrepotenciales óhmicos) la celda rechazaría calor debido a que ΔS es negativo para la reacción global de la celda (reacción 2). Es por ello que la eficiencia teórica de las celdas de combustible a 25° C basada en los cambios de entalpía de la reacción (poder calorífico superior) es 83%. Sólo hay una reacción de celda de combustible donde ΔS es positivo:



Para esta reacción, la eficiencia teórica es 137% a 150° C. La eficiencia, en este caso, no está relacionada con el concepto tradicional de eficiencia para máquinas térmicas (ciclo de Carnot). Por ello puede ser superior al 100%, al menos en teoría.

La reacción



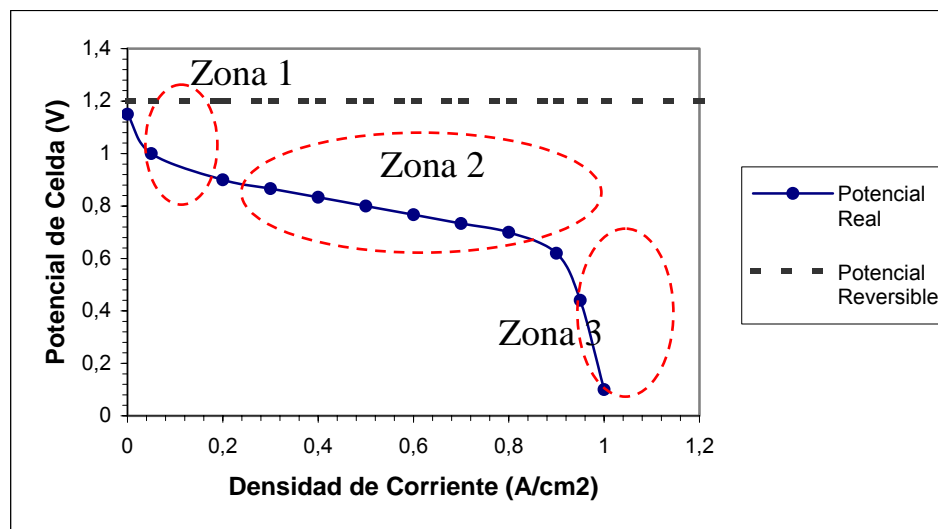
tiene un cambio de entropía de cero unidades. Así, para esta celda, la eficiencia teórica sería de 1. Como regla general, si Δn es positivo el cambio

en entropía es positivo, mientras que si es negativo ocurre lo contrario. Si Δn es cero, el cambio en entropía es cero.

1.2 CINÉTICA DE LOS ELECTRODOS

La importancia del rol de la cinética de electrodos en el desempeño de las celdas de combustible (en especial de las celdas que operan a bajas e intermedias temperaturas entre 25° C y 200° C) se ilustra mejor por un polarograma como el de la figura 1. En esta curva se pueden apreciar tres regiones distintas que representan respectivamente los sobrepotenciales por activación de la reacción, por resistencia a la transferencia de masa externa y por resistencia a la transferencia electrónica. Una de las principales dificultades para lograr altas eficiencias energéticas y altas densidades de potencia en celdas de combustible de baja a media temperatura es la baja actividad electrocatalítica de la mayoría de los materiales de electrodo en la reacción de reducción del oxígeno (lo que ocasiona las pérdidas de potencial de la zona 1).

Figura 1. Curva de Potencial de Celda versus Corriente para Celdas de Combustible.



El electrodo de hidrógeno exhibe una relación lineal de su potencial de semicelda contra la densidad de corriente, desde cero hasta los valores más altos de densidad de corriente en las celdas de combustible de ácido fosfórico ($T = 200^\circ \text{C}$), hidróxido de potasio ($T = 80^\circ \text{C}$), o un electrolito sólido conductor de protones (Nafión, $T = 80^\circ \text{C}$).

Este no es el caso del electrodo de oxígeno, en el cual se presenta una relación semiexponencial entre su potencial de semicelda y las densidades de corriente. Así, a bajas densidades de corriente (menores de 100 mA/cm^2) la pérdida entera de potencial en la celda de combustible desde el valor reversible se debe principalmente al sobrepotencial de activación del electrodo de oxígeno.

Otro problema que se encuentra es que el potencial reversible no se logra ni siquiera a cero densidad de corriente (Damjanovic 1969). Este problema se debe también al electrodo de oxígeno. La densidad de corriente de intercambio para esta reacción es tan baja que las reacciones anódicas paralelas (por ejemplo, la oxidación de impurezas orgánicas, disolución del platino, corrosión del negro de humo) juegan un rol importante. El resultado neto es que el potencial de circuito abierto es un potencial mezclado menor que el potencial reversible para la reacción de la celda de combustible de hidrógeno y oxígeno en cerca de $0,1$ a $0,2 \text{ mV}$. De esta forma resulta que la eficiencia de una celda de combustible es menor que su valor teórico entre 8% y 16% .

El potencial de celda (E) contra la densidad de corriente (i), desde una densidad de corriente 0 hasta el valor al final de la región lineal se puede expresar por la relación

$$7) E = E_0 - b \cdot \log(i) - R \cdot i$$

Donde

$$8) E_0 = E_r + b \cdot \log(i_0)$$

Los parámetros b e i_0 son la pendiente de Tafel y la densidad de corriente de intercambio para la reacción de reducción del oxígeno y R representa la variación lineal del sobrepotencial (principalmente óhmico) con la densidad de corriente, el cual se observa en el rango intermedio.

La situación es más compleja cuando los combustibles orgánicos (hidrocarburos o alcoholes) se usan directamente en celdas de combustible. Las densidades de corriente de intercambio para estas reacciones son tan bajas como las de la reducción del oxígeno. Así, los bajos potenciales de circuito abierto y la disminución exponencial de los sobrepotenciales de semiceldas en ambos electrodos explican su pobre desempeño. Al diferenciar la ecuación 7 se logra la relación 9 que describe la forma de la figura 1.

$$9) dE/di = -b/i - R$$

A bajas densidades de corriente la resistencia diferencial de la celda es alta debido al primer término de la derecha de la ecuación 9; en consecuencia hay una caída pronunciada del potencial de celda cuando se incrementa la densidad de corriente. A densidades altas de corriente $b \ll R$.

Así, a densidades de corriente medias, el potencial de celda varía linealmente con la densidad de corriente. A altas densidades de corriente, las limitaciones a la transferencia de masa debido a las bajas velocidades de abastecimiento de reactivos a los sitios electrocatalíticos o de producto desde estos sitios predominan y causan una caída súbita del potencial de celda hasta valores cercanos al cero.

Algunos estudios teóricos y principalmente estudios experimentales de cinética de electrodos de reacciones de celdas de combustible han permitido el diseño de ingeniería, desarrollo y demostración de plantas de potencia de celdas de combustible que exhiben altos niveles de desempeño (alta eficiencia energética, alta densidad de potencia y reducción en la carga de metales nobles). Los mayores logros hasta ahora son:

1. El desarrollo de las técnicas de fabricación de electrodos porosos de difusión gaseosa con estructuras optimizadas que permite mejorar la difusión de gases disueltos hasta los sitios de reacción, el número de sitios activos disponibles para la reacción, el transporte iónico a través de electrodos porosos.
2. Uso de electrocatalizadores soportados (cristalitas de platino sobre carbono de gran área superficial como negro de humo por ejemplo) que permite reducir significativamente las cargas de metal noble comparadas con la de electrocatalizador no soportado (electrodo sólido).
3. Inhibición del envenenamiento por CO en celdas de electrolito ácido por elevación de la temperatura de operación hasta 200° C (en celdas de combustible de ácido fosfórico y celdas de electrolito polímero de alta temperatura)
4. Uso de aleaciones y compuestos organometálicos macrocíclicos tratados térmicamente como electrocatalizadores que exhiben altas densidades de corriente de intercambio, en relación con el platino, para la reducción del oxígeno.

5. Desarrollo de electrocatalizadores de metales no nobles para celdas de combustible de alta temperatura.
6. Uso de capas finas de electrolito para minimizar las pérdidas por sobrepotencial óhmico.

La eficiencia de una celda de combustible (ϵ) varía con la densidad de corriente de la misma forma como el potencial de la celda con la densidad de corriente ya que

$$10) \epsilon = n \cdot F \cdot E / \Delta H$$

La densidad de potencia de una celda de combustible se expresa por la relación

$$11) P = E \cdot i$$

La forma de la gráfica de P versus i o P versus E es una parábola si la relación E versus i es lineal. La parábola se distorsiona para celdas de combustible de baja temperatura ($< 100^\circ \text{C}$) y mediana temperatura ($100^\circ \text{C} < T < 200^\circ \text{C}$) por la relación semilogarítmica entre el potencial de celda y la densidad de corriente a bajos valores de i y caídas súbitas de potencial a altas densidades de corriente. Las pérdidas irreversibles en celdas de combustible provocan la generación de calor el cual se puede expresar como

$$12) Q = - (4,18 \cdot T \cdot \Delta S \cdot i / n \cdot F) + i \cdot \sum \eta \cdot i^2 \cdot R$$

En esta ecuación el primer término representa la pérdida entrópica, la cual no puede ser superada debido a consideraciones termodinámicas, el segundo término se debe a los sobrepotenciales de activación y transferencia de masa y el tercero se debe a efectos óhmicos del calentamiento.

Debido a la generación de calor en las celdas de combustible, es necesario incorporar subsistemas de enfriamiento en el sistema general de la celda. Una porción considerable de este calor se puede usar de manera eficiente en una o más de las siguientes formas: procesamiento del combustible (reformado) el cual con frecuencia involucra reacciones endotérmicas, calentamiento espacial (en casas), calentamiento de agua. Y en el caso de las celdas de alta temperatura, en procesos químicos y para cogeneración usando turbinas (cuando las celdas son de alta temperatura, 650° - 1000° C).

1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Desde su invención en 1839, han surgido diversos modelos de celdas de combustible que han permitido diversas formas de clasificación. Las celdas se pueden clasificar según el tipo de combustible y comburente, según el tipo de electrolito, según la temperatura de operación, según el tipo de sistema primario o regenerativo. Una de las clasificaciones más difundidas concierne al tipo de electrolito. Esta clasificación se presenta en la tabla 1.

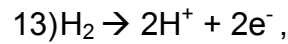
Tabla 1. Clasificación de las Celdas de Combustible según el Tipo de Electrolito

TIPO DE CELDA	ELECTROLITO	CATALIZADOR	TEMPERATURA DE OPERACIÓN
Electrolito ácido líquido	H ₃ PO ₄	Platino (0,5 mg/cm ²)	200° C
Carbonato fundido	Li-K Li-Na	Níquel	650° C
Oxido sólido	Itrio-Zirconio	Stroncio-Lantano Manganeso-Zirconio	1000° C
Electrolito polímero	Nafión	Platino (1 mg/cm ²)	80° C

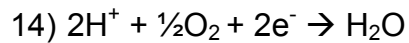
Fuente: Fuel Cell Systems. Blomen, Mugerwa. Plenum Press. New York. 1993

El principio de operación de las celdas de combustible de electrolito ácido se explica en la figura 2. En ella se observa que las reacciones para el caso de una celda de combustible de hidrógeno y oxígeno en medio ácido son:

En el ánodo:

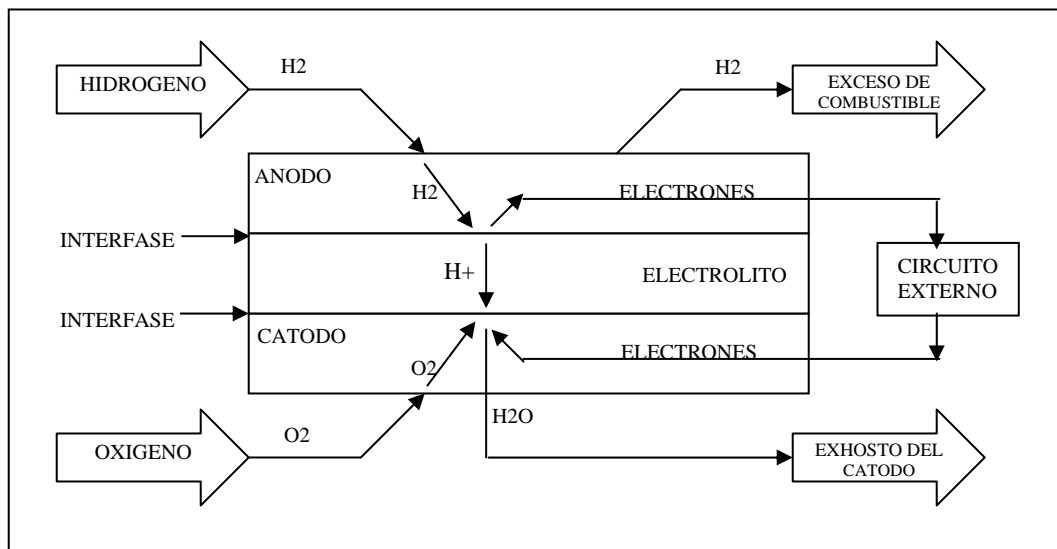


Y en el cátodo:



El electrolito ácido actúa como medio de transporte difusional de los protones que se generan en el ánodo, los cuales reaccionan en el cátodo junto con el oxígeno gaseoso consumiendo los electrones que llegan desde el ánodo luego de haber hecho tránsito y trabajo eléctrico por el circuito externo, para de esta forma cerrar el circuito de la propia celda.

Figura 2. Principio de Operación de Celdas de Combustible de Electrolito Acido. Fuente: Fuel Cell Systems. Blomen, Mugerwa. Plenum Press. New York. 1993



En un comienzo del desarrollo de las celdas de combustible de electrolito ácido se usaba una carga alta de platino como electrocatalizador (10 mg/cm^2) en forma de electrodo sólido. Sin embargo, el desarrollo de las técnicas para soportar electrocatalizadores permitió disminuir la carga de platino hasta menos de 1 mg/cm^2 . A pesar de esto, el carácter corrosivo del electrolito continuó siendo una desventaja. Por ello, el uso de materiales inertes en medio ácido, tales como carbono y teflón, en la estructura de la celda de combustible es vital para la estabilidad de la misma en el largo plazo.

El carbono en particular se usa en las celdas de combustible en forma de negro de humo y de grafito. La primera como soporte del electrocatalizador y la segunda como material de fabricación del papel carbón y en la estructura de las placas bipolares, las cuales son placas que separan dos celdas de combustible contiguas (en un apilamiento de celdas o pila de combustible) para evitar el mezclado del combustible y el comburente para evitar, por seguridad, la formación de mezclas explosivas.

1.4 COMPONENTES FUNDAMENTALES DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO ÁCIDO

Las celdas de combustible de electrolito ácido operan a temperaturas comprendidas entre los 80°C (electrolito polímero) y 200°C (electrolito de ácido fosfórico), intervalo en el que la conductividad iónica es adecuada. Los electrodos porosos de la celda contienen como catalizador partículas de platino soportadas en negro de humo y aglomeradas con politetrafluoroetileno (Teflón) que constituye el componente hidrófobo del electrodo. Esta capa donde reside el electrocatalizador se llama capa activa y se encuentra asentada en una capa llamada de difusión gaseosa hecha de

papel carbón o de tela de carbón. La capa de difusión gaseosa también está aglomerada con teflón.

Otro componente fundamental de las celdas de combustible es el electrolito ácido el cual, como se ha visto anteriormente, puede ser líquido (ácido fosfórico) o sólido (electrolito polímero). El electrolito tiene como función la conexión iónica de los dos electrodos. Sin esta conexión no se podría cerrar el circuito y la reacción anódica no desencadenaría la reacción catódica (para la cual los productos del ánodo son insumos indispensables). Cuando el electrolito es un polímero sólido, puede formar parte de la estructura del propio electrodo. Con esto se busca la disminución de la resistencia a la transferencia de iones en los macroporos del electrodo.

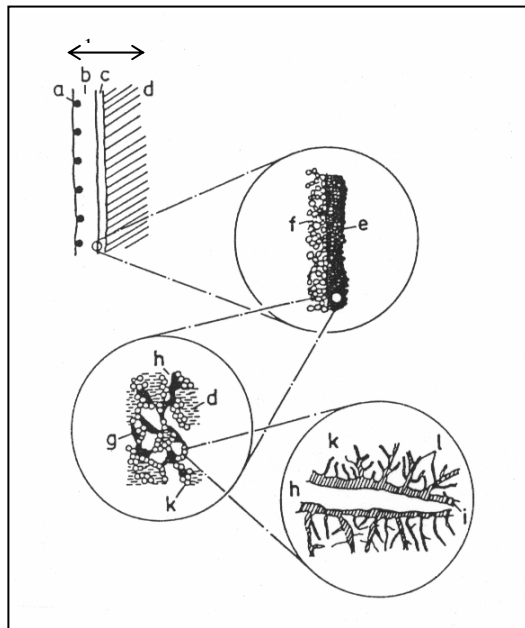
A continuación se explicará más en detalle la estructura y el rol de los electrodos porosos y los polímeros electrolitos en la celda de combustible. Los demás componentes no se explicarán en detalle al no tener influencia especial en el desarrollo del presente trabajo.

1.5 ELECTRODOS POROSOS DE DIFUSIÓN GASEOSA

Los electrodos de celdas de combustible son denominados comúnmente *electrodos porosos de difusión gaseosa* (EPDG). Una representación esquemática de los mismos se puede apreciar en la figura 3.

Ver Figura 3.

Figura 3. Vista Transversal de un EPDG. (a) Soporte, (b) capa hidrofóbica de difusión gaseosa, (c) capa hidrofílica del electrodo, (d) electrolito, (e) esquema ampliado de la capa reactiva, (f) aglomerado de teflón y partículas de carbón, (g) partículas de teflón, (h) canales de gas (mesoporos), (i) película de electrolito cubriendo el interior de los mesoporos, (j) partícula de carbón impregnada de platino, (k) microporos cargados de platino, (l) micro y mesoporos.



Una de las principales características de los EPDG es que además de permitir el aumento del área superficial de electrocatalizador, permiten mantener simultáneamente en su estructura al electrolito (que asegura la conducción iónica), al electrocatalizador (que asegura la transferencia electrónica) y al gas reactivo, tanto en el ánodo como en el cátodo.

Una buena estructura electródica debe proveer los factores físicos y químicos necesarios para los requerimientos de reactividad. Para proveer este requisito la estructura del electrodo debe tener resistencia mecánica,

resistencia a la corrosión y la mayor área activa posible por unidad de peso del electrocatalizador y unidad de superficie aparente del electrodo.

Una de las principales características de los EPDG es que además de permitir el aumento del área superficial de electrocatalizador, permiten mantener simultáneamente en su estructura al electrolito (que asegura la conducción iónica), al electrocatalizador (que asegura la transferencia electrónica) y al gas reactivo, tanto en el ánodo como en el cátodo.

Una buena estructura electródica también debe ser invariante. Sin embargo, esta condición se puede perder por accidente u ocasionalmente, como por ejemplo cuando el electrodo sufre una fractura y se produce una transferencia de masa no deseada.

Algunas veces los factores químicos son tan importantes como los físicos, como cuando la corrosión del electrodo reduce el área activa disponible. También puede ocurrir que un factor químico sea seguido por uno físico como cuando se reduce el ángulo de contacto entre el electrolito y el electrodo, por ataque químico del primero sobre el segundo, lo cual va seguido de inundación del electrodo.

Un medio poroso (como el que forman los electrodos de celdas de combustible) es un sólido que contiene una gran cantidad de espacio vacío distribuido en todo su volumen. El medio poroso también está compuesto de capilares y espacios de fuerza dependiendo si las paredes tienen un efecto insignificante, significativo o extremo en el flujo de fluidos a través del espacio de poros (en los espacios de fuerza el efecto es tan grande como para ser influenciado por la estructura molecular del fluido).

El espacio de poros, que se puede llamar indistintamente poros, es un concepto indefinido, y los microporos son, entre todos, los más indefinidos: son los poros más pequeños que se pueden encontrar en un catalizador o electrocatalizador. Los poros pueden estar interconectados o desconectados y pueden estar ordenados o desordenados.

La caracterización del medio poroso es compleja (Liebhafsky y Cairns, 1967). La “**porosidad**” es el cociente entre el espacio total de poros y el volumen global. La “**porosidad efectiva**” es el mismo cociente para los espacios de poros interconectados. El “**área específica interna**” es el cociente del área total interna a la masa total. La “**tortuosidad**” (adimensional) es la longitud promedio relativa del camino de flujo para una partícula de fluido que se mueve de un punto de un medio poroso a otro; por ejemplo, si la partícula promedio de fluido viaja dos centímetros atravesando un camino de un centímetro, entonces la tortuosidad es dos. Finalmente se encuentran tres parámetros muy importantes como son “**tamaño de poro**”, “**tamaño promedio de poro**”, y “**distribución de tamaño de poro**”.

La necesidad de mantener el gas y el electrolito acuoso en una matriz porosa se puede describir como la prevención simultánea del burbujeo y del goteo para un electrodo poroso de difusión gaseosa. El burbujeo transfiere gas hasta el lado del electrolito. El goteo transfiere electrolito hasta el lado del gas. Ambos fenómenos son indeseables. Existen cuatro métodos para mitigar estos procesos de transferencia de masa: usar los capilares llenos de electrolito como sello, controlar la humectación del electrodo usando agentes hidrófobos como teflón, usar un diferencial de presión ΔP_g a través del electrodo con la mayor presión en el lado del gas y contener el electrolito en una matriz.

En las celdas de combustible normalmente se usan dos métodos para modificar la estructura del electrodo. El primero es usar un agente hidrófobo (por ejemplo politetrafluoroetileno) el cual evita la inundación de los poros del electrodo por parte de la fase acuosa del electrolito. El segundo método es la contención del electrolito en una matriz (por ejemplo ácido fosfórico en asbesto). Cuando es pertinente, se usan ambos métodos simultáneamente.

Los electrodos porosos son el corazón de la celda de combustible. Sobre la superficie de su capa activa ocurre la reacción electroquímica anódica que permite la liberación de electrones que son usados para realizar trabajo eléctrico, antes de ser consumidos en el cátodo. La preparación de electrodos porosos es prácticamente artesanal dado que no se han desarrollado métodos de fácil automatización. Los principales métodos de fabricación de electrodos porosos son:

a) Método de laminado con rodillo.

Este método es útil para la fabricación tanto de la capa activa como de la capa de difusión gaseosa. La capa de difusión gaseosa es aquella que sirve exclusivamente para dar soporte a la capa activa y para la difusión del gas hacia los poros de la capa activa. La capa de difusión se obtiene partiendo de una mezcla de negro de humo, pasta de politetrafluoroetileno y un agente de fluidización, como tolueno, que se filtra y se empasta para pasar el rodillo laminador y obtener hojas que de nuevo se laminan hasta obtener el espesor deseado.

La capa activa se obtiene partiendo de una mezcla de grafito, polvo en suspensión de politetrafluoroetileno, catalizador soportado y aditivos. Esta mezcla se filtra y se empasta para pasar al laminado con rodillo para obtener hojas que de nuevo se laminan. El conjunto se somete a lavado, prensado y sinterización.

b) Método de pintura.

Este método consiste en fabricar una pintura con las composiciones de la capa activa y proceder a pintarla sobre una capa de difusión obtenida por cualquier otro método. Para lograr esto se puede usar un pincel o una brocha muy fina. Este método no es muy recomendable ya que la superficie de la capa activa lograda es muy irregular y puede introducir variables geométricas sensibles difíciles de medir en la experimentación.

c) Método de prensado.

Por este método los ingredientes de la capa de difusión se mezclan y se someten a prensado a una temperatura de 320° C y 50 Kg / cm² de presión. Una vez lograda la capa de difusión, se esparce sobre ella la capa activa y se somete a un nuevo prensado. El tiempo de cada operación de prensado es de 20 minutos.

d) Método de atomización.

En este método, los componentes de la capa activa se rocían en forma de tinta activa (tinta con electrocatalizador) sobre una placa de acero inoxidable. Para ello debe haber sido preparada una tinta con los componentes de cada capa en las concentraciones requeridas. Como atomizador puede ser usado un aerógrafo manual o automático. Una vez rociados los componentes de cada capa, se secan en una plancha de calentamiento en atmósfera de aire.

Alternativamente, este método también se puede usar cuando se dispone de una capa de difusión prefabricada como es el caso de una superficie de papel carbón. Si éste es el caso, el proceso se simplifica mucho ya que sólo es necesario fabricar la capa activa fabricando primero la tinta activa que contiene el electrocatalizador soportado y luego rociarla sobre el papel carbón para posteriormente someterla a secado (Shin et al, 2002).

1.6 ELECTROCATALIZADOR SOPORTADO Y CAPA ACTIVA DE LOS ELECTRODOS POROSOS

Los electrodos de celdas de combustible, como se ha discutido, poseen una capa activa en la que se encuentra disperso el electrocatalizador. Existen varias ventajas que se obtienen al soportar el electrocatalizador en sustancias porosas de alta área superficial como sílice, alúmina o negro de humo. Al soportarlas se puede obtener una gran dispersión del metal, por ejemplo en forma de cristalitas a través de la estructura porosa del soporte (Moss, 1976).

Como resultado, se produce una gran superficie activa de metal en relación con el peso del metal usado. Esto es especialmente útil cuando el catalizador es un metal precioso. En una forma física apropiada, distribuido de la manera más uniforme sobre el electrodo, el electrocatalizador soportado provee espacio para el flujo de gases reactivos a través del electrodo y la difusión de productos y de electrolito.

El soporte también puede retardar la sinterización de las cristalitas lo que evita la disminución del área superficial y aumenta la resistencia al envenenamiento produciendo así un mayor tiempo de servicio del electrocatalizador (Moss, 1976). Las anteriores son algunas de las razones por las que normalmente se escoge soportar el electrocatalizador para su uso en celdas de combustible.

Para soportar el platino, se debe disponer de un compuesto suyo que muestre una solubilidad apreciable en agua. Las soluciones de impregnación

deben cumplir como condición que conserven su estabilidad durante suficiente tiempo para lograr la dispersión apropiada en el soporte.

Otros factores que influyen en la dispersión del metal sobre el soporte son la movilidad de las partículas de platino durante los procesos de secado, calcinación y activación térmica si la hay. Algunos de estos procesos causan un incremento en el tamaño de las cristalitas lo cual es llamado *sinterización por efectos térmicos*. (Marriaga, 2001)

Una forma de disminuir la sinterización por efectos térmicos es aumentar la magnitud de la fuerza con la que el platino se adsorbe sobre negro de humo. Se ha demostrado usando las técnicas analíticas XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) y XANES (x-ray absorption near edge spectroscopy) que cuando al negro de humo se somete a tratamiento químico especial para incorporar en él grupos funcionales preferentes (de nitrógeno y azufre), la sinterización por efectos térmicos disminuye (Roy et al, 1997; Antonucci et al, 1994).

Este hecho se atribuye a que el tratamiento químico incorpora o modifica grupos funcionales sobre los planos superficiales del negro de humo los cuales, a diferencia de los grupos funcionales de oxígeno predominantes sobre el negro de humo sin tratar, retienen con más fuerza las cristalitas de platino dispersas en el soporte durante los tratamientos de activación térmica y disminuyen la corrosión del catalizador soportado cuando se opera la celda de combustible por largos períodos.

Roy et al. (1997) encontraron usando TEM (transmission electron microscopy) que después de la activación térmica, el tamaño promedio de las cristalitas de platino era de 2.5 nm para la muestra de negro de humo no tratado, 1,5 nm para la muestra de negro de humo modificado con nitrógeno

más oxígeno y de 1.0 nm para la muestra de negro de humo modificado con azufre. Con base en esto se concluyó que el tamaño promedio de las cristalitas de platino es menor a medida que decrece la electronegatividad de los átomos predominantes en la funcionalidad del soporte ($O > N > S$).

En la actualidad, el negro de humo que se trabaja para soportar el electrocatalizador en celdas de combustible (Vulcan XC 72) ya está tratado químicamente con este propósito.

El electrocatalizador preferido en celdas de combustible de electrolito ácido y electrolito polímero, como se ha dicho, es el platino. Esto se debe a la alta actividad de este metal frente a la reacción catódica de reducción del oxígeno. A pesar de la alta actividad del platino, para lograr densidades de corriente apreciables en una celda de combustible, se debe acudir a estrategias que permitan aumentar la exposición del electrocatalizador a los reactivos y al electrolito. Esto se logra fragmentando el electrocatalizador.

La actividad catalítica de un electrocatalizador de platino se incrementará, por regla general, al incrementarse el área superficial de platino. Para lograr tal incremento, se hace necesario preparar un catalizador de platino finamente dividido, con un diámetro promedio para las cristalitas, por lo general, por debajo de los 50 Ångstrom. (Jalan y Bushnell, 1979)

Para la preparación de catalizadores de platino existen diversos métodos: los más comunes son la adsorción directa y la precipitación. El ácido cloroplatínico es una de las formas más baratas de platino. Sin embargo, el ácido cloroplatínico no se absorbe directamente sobre el negro de humo, material de soporte, en cantidades apreciables.

La precipitación por reducción lenta de ácido cloroplatínico es uno de los enfoques usados para la preparación del electrocatalizador. Se han preparado partículas de platino de hasta 25 Ångstrom usando citrato de sodio. También ha sido posible preparar catalizadores de platino de alta área superficial usando silanos, alcoholes, tartratos, y naftálidos.

Sin embargo, los métodos mencionados y otros existentes, aun cuando logran el objetivo de preparar catalizadores de alta área superficial, son métodos difíciles, lentos o usan reactivos de difícil consecución y alto costo. El método desarrollado por Jalan y Bushnell (1979) es el preferido para soportar el platino sobre negro de humo en aplicaciones de celdas de combustible. Con este método se obtienen cristalitas de platino de tamaños inferiores a 50 Ångstrom.

El método de Jalan y Bushnell se caracteriza por formar una dispersión coloidal de cristalitas de platino metálico, a partir de una solución acuosa de ácido cloroplatínico. Enseguida se explicará en qué consiste el método.

Para fabricar el electrocatalizador usando el método de Jalan y Bushnell, se parte de una solución acuosa de ácido cloroplatínico, preferiblemente de concentración entre 5 y 100 gramos por litro. A concentraciones superiores, el sistema reaccionante está demasiado concentrado y las partículas de platino que se formen por reducción en solución excederán el tamaño deseado.

A concentraciones inferiores, el sistema será demasiado voluminoso (muy diluido) para consideraciones prácticas de manejo y economía. Estos parámetros de concentración pueden estar sujetos a variación según los parámetros del sistema reactivo, tales como temperatura y concentración de

otros reactivos. Aunque el ácido cloroplatínico es la fuente preferida de platino, también pueden considerarse otras fuentes como sales de sodio.

Una solución acuosa de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), agente fuertemente reductor, se mezcla con la solución acuosa de ácido cloroplatínico para formar una dispersión coloidal de platino metálico con partículas de tamaños menores de cincuenta Ångstrom, generalmente menores de veinticinco Ångstrom. La solución acuosa de ácido cloroplatínico es de color naranja claro. La solución acuosa de ditionito de sodio es de color amarillo claro. Cuando la solución de ditionito de sodio se mezcla con la solución acuosa de ácido cloroplatínico, la solución resultante se vuelve naranja oscuro, pero permanece translúcida.

Aunque la proporción de ácido cloroplatínico a ditionito de sodio debe ser cualquiera que produzca partículas de platino con diámetro menor de cincuenta Ångstrom, se prefiere que esta proporción esté entre 2:1 a 1:5. Por encima de 2:1, no todo el ácido cloroplatínico reacciona; por debajo de 1:5 el ditionito de sodio se desperdicia. Se prefiere que la solución acuosa de ditionito de sodio tenga un intervalo de concentraciones entre 10 y 100 gramos por litro.

Se ha determinado que la reacción entre ácido cloroplatínico y ditionito de sodio tiende a desestabilizarse luego de cierto período de tiempo. Sobre tiempos largos, muchos días, la dispersión coloidal muestra signos de sedimentación, lo que indica que el tamaño de las partículas de platino está creciendo en exceso. Se encontró que la adición de peróxido de hidrógeno al sistema de reaccionante, provee una dispersión coloidal más estable. El peróxido de hidrógeno se puede añadir a la solución de ácido cloroplatínico antes o poco después que el ditionito de sodio. El peróxido de hidrógeno se

debe agregar a la solución de ácido cloroplatínico en una cantidad suficiente para estabilizar la dispersión coloidal de platino.

Se prefiere que el peróxido de hidrógeno se agregue en una cantidad entre 2 a 30 centímetros cúbicos por gramo de ácido cloroplatínico. Cualquier concentración de peróxido de hidrógeno se puede agregar en una cantidad equivalente.

La reacción entre el ácido cloroplatínico, el ditionito de sodio y el peróxido de hidrógeno se debe llevar a cabo a una temperatura suficiente para proveer un porcentaje razonable de conversión entre ácido cloroplatínico y platino en el menor tiempo. Se prefiere llevar a cabo la reacción a temperaturas entre 45° - 65° C. A temperaturas inferiores la reacción es demasiado lenta para alcanzar conversiones superiores al 90%. A temperaturas superiores, se obtienen tamaños de partícula mayores que los deseados.

Las dispersiones de platino producidas por el método señalado son de una composición desconocida. Sin embargo, ya que el ditionito de sodio es capaz de reducir rápidamente a estado metálico un gran número de iones y ya que el catalizador formado usando las dispersiones de platino es electrocatalíticamente activo sin necesidad de reducciones posteriores, se concluye que la dispersión que se forma es de partículas muy finas de platino.

La mezcla acuosa de ácido cloroplatínico, ditionito de sodio y opcionalmente peróxido de hidrógeno, produce dispersiones de partículas de platino con tamaños por debajo de 50 Ångstrom. Esa dispersión debe ser adsorbida sobre un material de soporte de una manera convencional. Preferiblemente, el material de soporte se debe agregar en forma de suspensión acuosa. El

catalizador de platino adsorbido en el material de soporte debe ser luego secado y lavado para obtener un polvo fino.

De forma alterna, el catalizador de platino puede ser adsorbido por un método *in situ*. Por este método *in situ* el material de soporte se mezcla con agua para obtener una suspensión acuosa del material de soporte. Subsecuentemente se agregan a la suspensión el ácido cloroplatínico, el ditionito de sodio y opcionalmente el peróxido de hidrógeno. Este fue el método escogido en el desarrollo del presente trabajo de grado.

Al menos un 90% en peso del platino contenido en suspensión coloidal se adsorbe en el soporte de negro de humo. Este porcentaje se calcula con base en el peso de platino contenido inicialmente en el ácido cloroplatínico y su comparación con el peso de platino en la solución gastada que queda luego de filtrar el electrocatalizador soportado. Este último dato se obtiene por absorción atómica sobre una alícuota de la solución gastada.

1.7 AGENTES HIDRÓFOBOS Y AGLOMERANTES

Además del soporte para el electrocatalizador y del electrocatalizador mismo, los electrodos porosos llevan incorporado en su estructura un agente aglomerante que permite a las partículas de negro de humo formar un electrodo poroso de consistencia adecuada para su uso en celdas de combustible. De no existir el aglomerante, las partículas de negro de humo quedarían sueltas y el electrodo no tendría resistencia mecánica (Giordano et al, 1991; Antolini et al, 1998).

Así mismo, los electrodos deben poseer en su estructura (como ya se mencionó) un agente hidrófobo que ayude a balancear el grado de

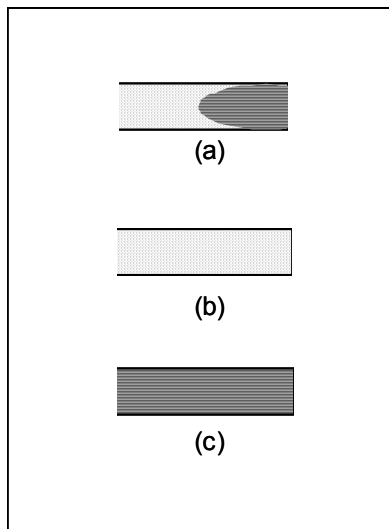
humectación de la estructura porosa. En el caso de las celdas de combustible, el teflón (politetrafluoroetileno) cumple con ambas funciones lo que contribuye a tener balanceado el nivel de permeabilidad en los poros. Se busca con esto que los poros de los electrodos se encuentren parcialmente llenos de gas y parcialmente llenos de electrolito tal como se muestra en la figura 4 (caso (a) figura 4).

Dado que, según se cree, la reacción de reducción electroquímica de oxígeno ocurre en una zona donde concurren tres fases, acuosa (electrolito), sólida (cristalita de platino) y gaseosa (oxígeno), es deseable que tanto el electrolito como el gas tengan oportunidad de alcanzar las cristalitas en los microporos del electrodo (Liebhafsky y Cairns, 19697).

Si el electrodo no posee un tratamiento hidrófobo (teflón), se inundará de electrolito (caso (c) figura 4) y el gas no circulará en las zonas donde encuentre resistencia a su paso. En caso que la presión del gas sea lo suficientemente alta, el electrolito será desalojado del poro. Si el electrodo posee un tratamiento hidrófobo muy drástico, prácticamente no habrá electrolito en él (caso (b) figura 4) y el transporte iónico se verá perjudicado. En ambos casos la densidad de potencia de la celda de combustible se verá reducida ampliamente.

Ver Figura 4.

Figura 4. Niveles de Permeabilidad en Electrodo Poroso. Caso (a) Electrodo con permeabilidad correcta. Caso (b) Electrodo inundado de gas. Caso (c) Electrodo inundado de electrolito. (La zona de puntos representa el gas y la zona de líneas el líquido) (Fuente: Liebhafsky y Cairns, 1967)



En la estructura de los electrodos también se pueden incorporar polímeros electrolitos que mejoren la transferencia de iones desde el electrolito hacia los sitios activos de la matriz porosa. Este tema se tratará a continuación.

1.8 ELECTROLITOS POLÍMEROS

Un electrolito es una sustancia que permite el transporte de iones en una celda electroquímica. Dado que los iones son los portadores de carga, el electrolito es el elemento de la celda que permite cerrar el circuito que además está compuesto por los electrodos (en los que ocurren las reacciones electroquímicas) y los conductores, que se encargan de transportar los electrones desde el ánodo, en el que se generan, hasta el

cátodo, en el que se consumen, luego de pasar por el circuito externo donde realizan trabajo eléctrico.

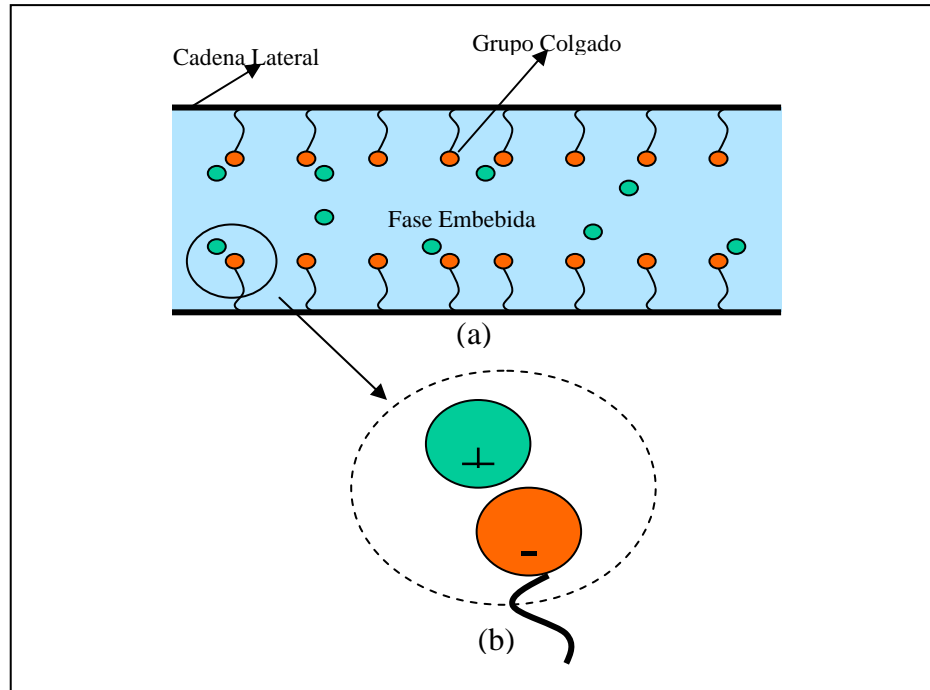
La reacción electroquímica del ánodo en una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno (ver ecuación 2) produce además de electrones, iones hidronio H^+ los cuales deben transportarse a través del electrolito por difusión, convección (cuando la solución es agitada) y migración (debido a los campos electromagnéticos). En una celda de combustible de electrolito ácido líquido predomina la difusión, siendo los otros efectos despreciables.

Cuando el electrolito es sólido, los iones se transportan gracias al efecto de unión producido por los contraiones colgados del electrolito polímero. Cuando el ión que se desea transportar es H^+ , el electrolito polímero debe ser de intercambio catiónico. Este tipo de electrolito debe tener colgados a la cadena polimérica principal, iones de carga contraria (contraiones) a aquel que se desea transportar. En este caso, deben ser aniones.

Los aniones son los encargados de unir los cationes H^+ al electrolito e iniciar así el proceso de transporte que se explica más adelante. Otro de los componentes de la membrana de intercambio iónico debe ser la fase embebida. La fase embebida es agua en la mayoría de los casos y su función es servir de soporte a los iones que serán transportados (Okada, 1998).

La figura 5 (a) muestra un esquema de la estructura de una membrana de intercambio catiónico. Los iones que se generan en el ánodo (no se muestra en la figura) se difunden desde la superficie del electrocatalizador hasta el seno de la fase embebida en donde se unen por fuerzas intermoleculares débiles con los iones colgados de la cadena polimérica principal (contraiones), ver figura 5 (b).

Figura 5. Representación Esquemática del Mecanismo de Conducción Iónica en Electrolitos Polímeros.



Una vez los cationes (iones libres) están en la zona de influencia de los iones colgados, se forma una especie de esfera de coordinación a su alrededor. Esta esfera atrae y retiene el ión que ahora está unido a los grupos colgantes del electrolito sólido.

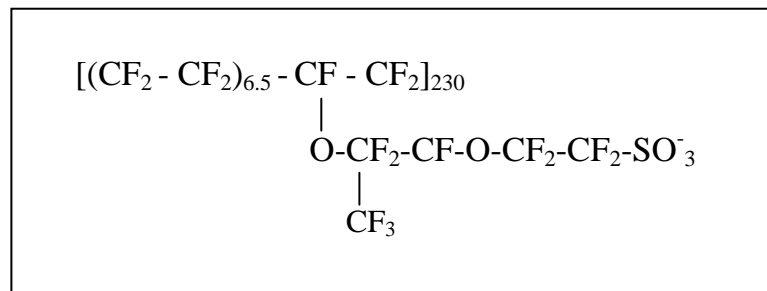
Debido a los movimientos segmentales de la cadena principal del electrolito polímero (movimientos producidos por oscilaciones térmicas) las esferas de coordinación mueven los iones y los sueltan en la fase embebida en una posición diferente a aquella en la que lo encontraron. En teoría este movimiento debería ser aleatorio. Sin embargo, por razones no establecidas aún, hay un flux neto de iones entre el ánodo y el cátodo promovido por el electrolito polímero.

El Nafión™ (politetrafluoroetileno sulfonado) es el electrolito polimérico de más amplio uso en las celdas de combustible de baja temperatura. Es usado como electrolito sólido de intercambio protónico en celdas de combustible de electrolito polimérico (SPFC). En ellas, además de ejercer como conductor, se convierte en separador de los gases reaccionantes (hidrógeno y oxígeno) por lo que su función es dual.

El Nafión™ tiene una estructura molecular compleja, la cual aún produce desacuerdo entre los químicos estructurales (Vyshnyakov y Neimark, 1999; Elliott et al 1999; Haubold et al, 2000). Se cree que el Nafión™ posee una estructura molecular de copolímero que se caracteriza por una cadena principal hidrofóbica de politetrafluoroetileno y unas cadenas laterales cortas y regularmente espaciadas de éter de perfluorovinilo las cuales terminan en un grupo iónico sulfonato de carácter fuertemente hidrofílico.

Se cree que la estructura molecular en el vacío de la membrana de Nafión™ 117 fabricada por la compañía DuPont es la que se muestra en la figura 6.

Figura 6. Estructura Molecular Propuesta para el Nafión™.



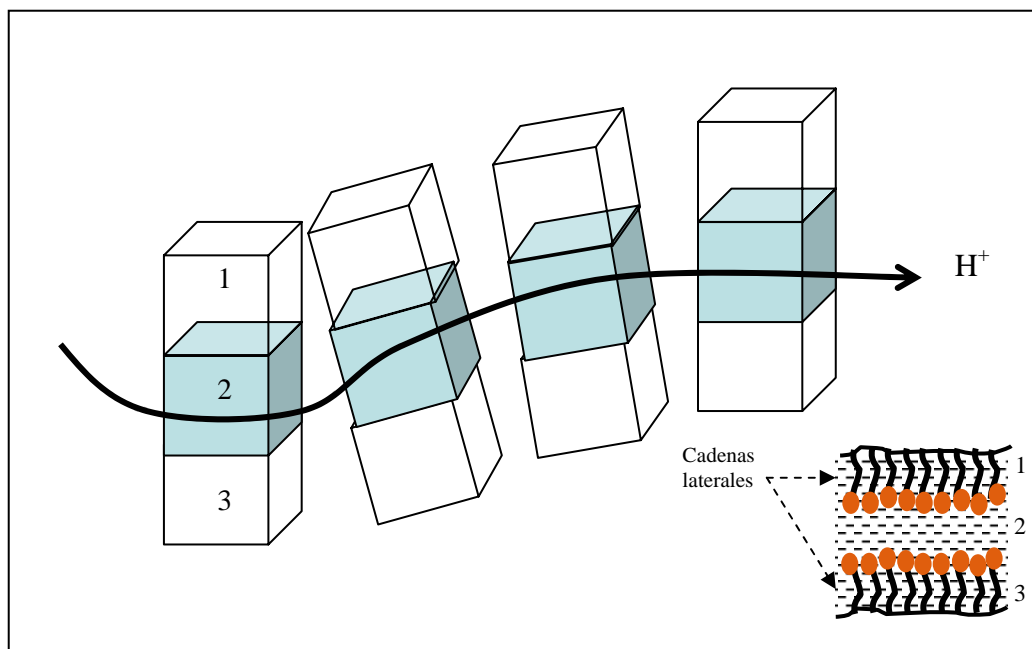
(Fuente: Vyshnyakov y Neimark 2000)

La resistencia mecánica del Nafión proviene de la interacción de las cadenas principales perfluoradas. Para poder usarlo como conductor de protones, la

membrana porosa debe contener cerca de 20% en peso de agua (fase embebida) formando esferas de hidratación alrededor de los aniones de los grupos de ácido sulfónico (Okada et al, 1998). La conductividad se atribuye a los protones hidratados (H_3O^+) como portadores de carga protónica. El paso de carga a través de la membrana se realiza gracias a una microestructura de esponja.

El modelo más reciente de la conductividad del Nafión (Haubold, 2001) supone que existe una estructura de sandwich con tres capas a saber: primera capa de polímero, capa electrolítica y segunda capa de polímero. Las capas de polímero estarían compuestas por las cadenas laterales de éter de perfluorovinilo mientras que la capa electrolítica central estaría conformada básicamente por agua en el caso de las celdas de hidrógeno y oxígeno. El flujo de cationes a través del electrolito polímero se esquematiza en la figura 7.

Figura 7. Modelo de la Conducción de Protones a Través del Nafión. (Fuente: Haubold, 2001)



En este caso, el modelo físico presentado para la organización de la transferencia de materia en la membrana de Nafión en solución acuosa no provocaría necesariamente una transferencia neta de masa ya que los puntos “emisor” y “receptor” de protones podrían ser sólo puntos intermedios en el camino del protón entre su transferencia desde la masa de la solución electrolítica (fuera del espacio de poros del electrodo) y el punto de reacción. Además, no necesariamente ocurre reacción química en el punto receptor ya que éste no tiene que estar ubicado cerca de un sitio activo en el electrodo de oxígeno.

El punto receptor puede incluso ser un punto cualquiera en la masa de solución electrolítica ubicada en los micro y mesoporos del electrodo. En ese punto hipotético, el transporte de materia debería proseguir por otros mecanismos (difusión) o bien se podría repetir el mismo mecanismo de transporte. Dado la complejidad del mecanismo y de la propia estructura del electrolito polímero, la fenomenología de la conducción de protones en el NafiónTM es un tema muy activo de investigación.

La incorporación de electrolito polímero en la celda de combustible resuelve algunos problemas ya mencionados, derivados del uso de ácido fosfórico en la celda. Sin embargo, también aumenta la resistencia a la transferencia de masa en el electrolito ya que el ácido fosfórico es mejor conductor que el NafiónTM.

Una de las formas de verificar esta situación es por medio de la caracterización electroquímica del sistema conformado por la celda de combustible de electrolito polimérico. Existen diversas técnicas electroanalíticas que permiten caracterizar el sistema de una celda de combustible.

A continuación se revisarán los fundamentos teóricos las técnicas electroanalíticas usadas en la caracterización de electrodos porosos.

1.9 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS

Si bien existen varias técnicas de caracterización para celdas de combustible (técnicas tanto físicas como químicas), entre las más recomendadas están la espectroscopia de impedancias electroquímicas y la voltametría cíclica. La espectroscopia de impedancias electroquímicas es una técnica de estado estable que permite encontrar con alta precisión los parámetros cinéticos y termodinámicos de una reacción electroquímica. Particularmente aquellos parámetros que son relevantes en los procesos más lentos (los limitantes de la velocidad). Contrario a la espectroscopia de impedancias, la voltametría cíclica es una técnica de perturbación que permite estudiar los fenómenos más rápidos que ocurren en un sistema electroquímico, por ello se usa de preferencia en caracterizaciones cualitativas. A continuación se revisa esta técnica.

1.9.1 Voltametría Cíclica. La voltametría cíclica es una técnica de perturbación que permite caracterizar cualitativamente un sistema electroquímico. Permite identificar la relevancia de los procesos más rápidos de una reacción electroquímica, pero es poco útil para describir los fenómenos más lentos. Esta técnica es la más recomendada para realizar exploraciones de la respuesta de los sistemas electroquímicos en un rango amplio de potenciales. Por ello, se prefiere para el estudio de nuevos sistemas electroquímicos y para la caracterización de nuevos materiales

compuestos cuando estos presentan actividad electroquímica (Bard y Faulkner, 1980).

En la voltametría cíclica, el voltaje aplicado al electrodo de trabajo (electrodo activo o de interés) es barrido linealmente de un valor inicial, E_i , hasta un límite predeterminado, E_{λ_1} , (conocido como potencial de conmutación) en el cual la dirección del barrido se invierte, ver figura 8. Como respuesta del sistema electroquímico a la perturbación del potencial, se obtiene una respuesta de corriente la cual es registrada por el equipo electroanalítico.

El operador del equipo puede detener el barrido en cualquier momento o permitir que el instrumento haga el ciclo entre el voltaje E_{λ_1} y otro valor preseleccionado, E_{λ_2} ver figura 9. La respuesta de corriente se grafica como una función del potencial aplicado (figura 8). Con frecuencia existe poca diferencia entre el primer ciclo y los barridos subsiguientes. Sin embargo, los cambios que aparecen en ciclos repetitivos son la clave para comprender la información sobre los mecanismos de reacción.

Figura 8. Voltametría Cíclica

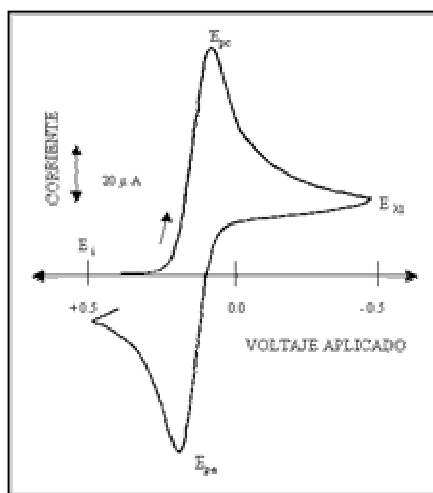
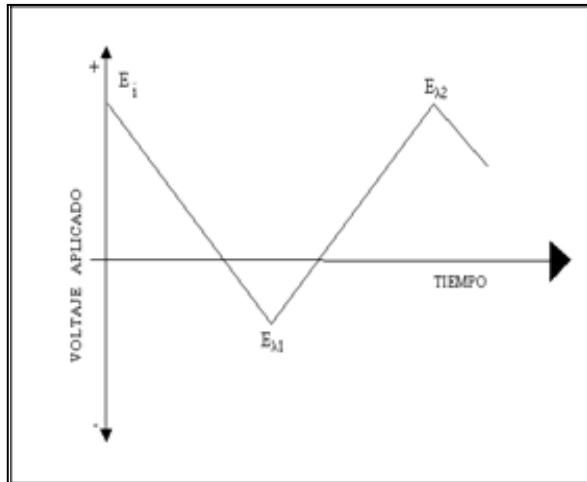


Figura 9. Grafica de Voltaje vs. Tiempo



La figura 8 muestra una curva de corriente-voltaje también conocida como voltamograma. A medida que el potencial es barrido en la dirección negativa (potenciales anódicos), la corriente aumenta hasta un pico y luego decae de manera regular. La respuesta de corriente depende de dos pasos del proceso global, el movimiento de material electroactivo hasta la superficie del electrodo y la reacción de transferencia de electrones (Nicholson y Shain, 1964; Nicholson, 1965). La constante de la rapidez de transferencia de electrones para un proceso de reducción (tal como la reducción del O_2) es una función del potencial y se puede describir teóricamente como

$$(15) \quad k_f = k^0 \exp \left((-\alpha \cdot n \cdot F / R \cdot T) \cdot (E - E^{0'}) \right)$$

k^0 es la constante en condiciones estándar para la rapidez de la transferencia heterogénea de electrones (su valor es una propiedad de la reacción entre los compuestos particulares y la superficie del electrodo usado). El número de electrones transferidos por molécula que reacciona es n ; F es la constante de Faraday ; R es la constante universal de los gases; T es la temperatura en Kelvin; y $E^{0'}$ es el potencial formal de reducción. (La prima significa que el efecto sobre la energía libre de los reactantes y productos involucrada en los

coeficientes de actividad ha sido combinada con el potencial de reducción termodinámico para formar un término que es medible de manera directa pero sujeto a las condiciones de la solución.)

El término α es conocido como el coeficiente de transferencia. Sale a relucir en la reacción debido a que sólo una fracción de la energía libre del sistema (en la forma del potencial aplicado) disminuye la barrera de la energía de activación. Su valor varía desde cero hasta uno (con frecuencia 0,5) dependiendo de la forma de las superficies de la energía libre para los reactantes y productos. La dependencia exponencial de k_f sobre el potencial aplicado contribuye al aumento rápido en la pendiente de la curva de corriente. Sin embargo, la electrólisis de los reactantes disminuye su concentración cerca de la superficie electródica.

Dado que los experimentos son realizados en electrodos estacionarios en soluciones no agitadas, la difusión es el principal mecanismo por el cual los reactivos llegan a la superficie donde reaccionan. Este modo relativamente lento de transferencia de materia no puede mantener un perfil de concentración en estado estable en la región cercana a la superficie del electrodo. En consecuencia, la zona de escasez de reactantes crece. En otras palabras, la distancia promedio que las moléculas de reactante deben viajar para alcanzar la superficie aumenta. Por ello, la razón de transferencia de masa disminuye.

La dependencia del transporte de masa, y el hecho de que es posible una rapidez finita para el proceso reverso de transferencia de electrones, previene que la corriente se incremente exponencialmente con el potencial. De manera eventual, el proceso de transferencia de masa se convierte en etapa controlante y la corriente alcanza un máximo (corriente limitante) (Bard y Faulkner, 1980).

Ya que el gradiente de concentración disminuye, la rapidez de transferencia de masa continúa disminuyendo lo que causa que la corriente decaiga. Más allá del pico, la corriente es dependiente del tiempo e independiente del potencial aplicado. En esta región de límites difusionales, la corriente es proporcional a $t^{-1/2}$.

Una ventaja de los experimentos de voltametría cíclica es que al ser una técnica de perturbación, procede de forma rápida lo que permite explorar grandes rangos de potencial a velocidades de barrido de potencial variables. La variable de respuesta, la corriente de reducción, es una medida del desempeño del electrodo activo (electrodo poroso), ya que se puede considerar que el consumo de electrones en la reacción de reducción del oxígeno es equivalente al consumo de un reactivo normal en una reacción convencional. A mayor corriente de reducción consumida, mejor desempeño del electrodo poroso y viceversa.

Cuando la corriente de reducción que se consume en el cátodo poroso es baja, esto quiere decir que se están presentando fenómenos que limitan la velocidad de la reacción. Dependiendo del potencial al que ocurra esta disminución de la corriente catódica, se puede identificar el paso responsable de la disminución de la rapidez global de la reacción: transferencia de materia, activación de la reacción química, transferencia de electrones (reacción superficial).

A continuación se presentará el desarrollo experimental para la preparación de los electrodos porosos y las condiciones de su caracterización electroquímica. A partir de allí, se presentará el análisis de los resultados y se darán a conocer las principales conclusiones del trabajo.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para realizar la caracterización de electrodos porosos modificados con electrolito polímero, es necesario en primera instancia, fabricar el electrocatalizador, fabricar la tinta para producir la capa activa del electrodo poroso y finalmente, fabricar el electrodo poroso en sí. En el presente capítulo se explica en detalle el procedimiento experimental de cada uno de los tres pasos anteriores.

2.1 SOPORTE DEL ELECTROCATALIZADOR E IMPREGNACIÓN IN SITU

Para preparar el electrocatalizador se siguió el método desarrollado por Jalan y Bushnell que fue descrito en el subepígrafe 1.6. Las condiciones de preparación se tomaron de la literatura (Giordano et al., 1989; Giordano et al, 1993; Jalan et al, 1979). Las condiciones específicas del proceso de impregnación que se tuvieron en cuenta se especifican en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de la Impregnación *in situ* del electrocatalizador.

Variable	Valor
Concentración del ácido cloroplatínico	0.004 molar
Concentración del ditionito de sodio	0.4 molar
Concentración del peróxido de hidrógeno	30% vol
Temperatura de impregnación*	65° C
Tiempo de impregnación	1 hora
Temperatura de secado	110° C
Tiempo de secado	3 horas

*Se usó agitación ultrasónica durante la impregnación *in situ*

Una vez filtrado, el catalizador fue sometido a varios lavados con agua desionizada. Enseguida se secó sobre un vidrio de reloj en atmósfera de aire sobre una plancha de calentamiento después de lo cual tuvo que ser sometido a maceración pues el polvo fino del que se disponía inicialmente (negro de humo de +325 mallas) quedó aglomerado por acción del proceso. Como resultado se obtuvo un catalizador soportado en negro de humo con un 20% en peso de platino. El porcentaje en peso de platino en el soporte se obtuvo por diferencia de concentraciones entre la solución inicial de ácido cloroplatínico y la solución gastada remanente luego de la impregnación. A continuación se explicará la preparación de los electrodos usando el platino soportado en negro de humo.

2.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS

Para la fabricación de los electrodos se seleccionó el método de rociado descrito en el subepígrafe 1.5 ya que se dispone de una capa de difusión prefabricada como es el papel carbón Toray. Por lo tanto se hace necesaria la fabricación de tinta activa con una composición que deberá variar según la composición deseada del electrodo por caracterizar.

La fabricación de electrodos porosos por rociado de tinta activa sobre papel carbón se realizó usando un aerógrafo. El aerógrafo o pincel de aire es ideal porque es capaz de dirigir un chorro de tinta con el que se pueden recubrir superficies desde un área casi puntual hasta superficies de varios centímetros. Este control sobre el espesor del chorro de tinta es ideal para evitar desperdicios durante el rociado y lograr la mayor uniformidad posible de la capa. Como gas propelente se usó nitrógeno a 15 psi.

Con el objetivo de determinar la influencia del estireno butadieno copolímero (XSBR) y Nafión en el desempeño de los electrodos porosos se prepararon tintas activas con distintas composiciones. Las composiciones preparadas se muestran en la tabla 3. Esta tabla se divide por motivos de espacio en dos partes (parte 1 y parte 2).

La primera columna corresponde a los componentes de los electrodos porosos. Las columnas siguientes corresponden a la identificación de cada electrodo. El significado de la nomenclatura de cada electrodo se explica en la tabla 4. En la primera columna, Pt/C significa platino soportado en negro de humo (Carbono). PTFE es la composición de teflón.

Así mismo, Nafión, XSBR y C son las composiciones de Nafión, estireno butadieno copolímero y negro de humo en la tinta. Los porcentajes mostrados son porcentajes en masa base seca de tinta. El peso en gramos es el peso seco de la sustancia correspondiente y el volumen significa los microlitros de solución o emulsión en el caso del Nafión, XSBR y del teflón respectivamente.

Tabla 3. Composiciones de las Tintas Activas por Electrodo (Parte 1 de 2)

Componente	N51			X51			NX51		
	%	gr.	μL	%	gr.	μL	%	gr.	μL
Pt/C	60	0,03		60	0,03		60	0,03	
PTFE 58%w	10	0,005	8,6	10	0,005	9	10	0,005	8,6
Nafión 5%w	5	0,0025	50	0	0	0	5	0,0025	50
XSBR 50% w	0	0	0	5	0,0025	5	5	0,0025	5
C	25	0,0125		25	0,0125		20	0,01	
Total	100	0,05		100	0,05		100	0,05	

En los ensayos se usó Nafión 112, en solución al 5% en peso marca Aldrich. El XSBR usado es de marca DOW, referencia DL6950A. El polímero se encuentra en emulsión al 50% en peso. El teflón es marca Electrochem, referencia “EC Teflon for Bonded Electrodes” y se encuentra en suspensión al 58% en peso. El negro de humo es Vulcan XC 72 fabricado por CABOT INDUSTRIES.

Tabla 3. Composiciones de las Tintas Activas por Electrodo (Parte 2 de 2)

Componente	N101			X101			NX101		
	%	gr.	μL	%	gr.	μL	%	gr.	μL
Pt/C	60	0,03		60	0,03		60	0,03	
PTFE 58%w	10	0,005	8,6	10	0,005	9	10	0,005	8,6
Nafión 5%w	10	0,005	100	0	0	0	10	0,005	100
XSBR 50% w	0	0	0	10	0,005	10	10	0,005	10
C	20	0,01		20	0,01		10	0,005	
Total	100	0,05		100	0,05		100	0,05	

Tabla 4. Nomenclatura de los Electrodo Porosos

Clave	Significado
N51	Electrodo con 5% peso de nación
X51	Electrodo con 5% peso de estireno-butadieno
NX51	Electrodo con 5% peso de nafión y 5% en peso de estireno butadieno
N101	Electrodo con 10% peso de nación
X101	Electrodo con 10% peso de estireno butadieno
NX101	Electrodo con 10% peso de nafión y 10% en peso de estireno butadieno

En los electrodos porosos, el Pt/C corresponde al catalizador soportado, que permite que se lleve a cabo la reacción electroquímica sobre el papel carbón. El C se usa como relleno para poder variar los porcentajes del resto de los componentes a voluntad. El Nafión y el XSBR tienen como finalidad mejorar la conducción iónica en la propia matriz porosa del electrodo. Finalmente, el

teflón se usa ya que tiene una función principal en la estructura de los electrodos porosos. Si bien el teflón es completamente inerte en la reacción de reducción del oxígeno, su presencia en la matriz del electrodo poroso es vital ya que ayuda a mantener su equilibrio hídrico.

En el sistema de laboratorio estudiado, los poros del electrodo están completamente llenos de electrolito y no se cumple el caso de una celda de combustible convencional en la que los poros están parcialmente llenos de gas. Por ello, fue necesario adelantar una serie de experimentos exploratorios para determinar cual es el tratamiento hidrófobo óptimo para que el electrodo conserve sus características de estabilidad mecánica (por aglomeración con teflón) y área activa (la cual es disminuida por la presencia de teflón).

En otras palabras, se hizo necesario averiguar experimentalmente cuál sería el porcentaje en peso seco de teflón que se debía incorporar a la capa activa de los electrodos porosos para mantener un buen desempeño.

La variable de respuesta cuantitativa en el caso de estos experimentos fue la carga desarrollada por el electrodo en los períodos de reducción (reacción del electrodo de oxígeno, electrodo de trabajo) a distintos porcentajes de teflón en la capa activa, determinada por voltametría cíclica. Se usó un criterio adicional y cualitativo como fue la apariencia y estabilidad de la capa activa de los electrodos durante las pruebas.

Como resultado de estos experimentos, se obtuvo que el porcentaje en peso de teflón en la capa activa *que mejor respuesta de corriente exhibió* fue 3% en peso. Este bajo porcentaje encontrado como óptimo tiene sentido si consideramos que la presencia de aglomerados de teflón en la estructura

porosa de los electrodos puede bloquear (y de hecho lo hace) las cristalitas de platino, disminuyendo el área activa.

De tal manera que el porcentaje de teflón óptimo (desde el punto de vista del mejor desempeño en corriente) es el que provea menor bloqueo de sitios activos. O sea, el menor porcentaje posible. El principal problema con este hallazgo es que el porcentaje en peso usado producía un electrodo con una capa activa de baja resistencia mecánica. Por ello, se descartó este resultado y se optó por usar un porcentaje diferente.

El porcentaje ensayado de 5% en peso también condujo a deterioro de los electrodos durante su manejo y durante las pruebas por lo que tampoco fue usado. Finalmente, de los experimentos preliminares adelantados se concluyó que el porcentaje de 10% en peso seco de la capa activa, era el que mostraba mejor desempeño simultáneo en estabilidad mecánica y densidad de corriente.

Para cada tipo de electrodo mostrado en la tabla 3 se preparó una tinta activa por el método descrito anteriormente (subepígrafe 2.2). Cada uno de los electrodos así preparados fue caracterizado usando voltametría cíclica en distintas condiciones de prueba para observar su desempeño. Simultáneamente con la variación de XSBR en la composición de la capa activa de los electrodos, se buscó también variar la composición de Nafión para indagar sobre la posibilidad de reemplazar parcialmente al Nafión por el XSBR.

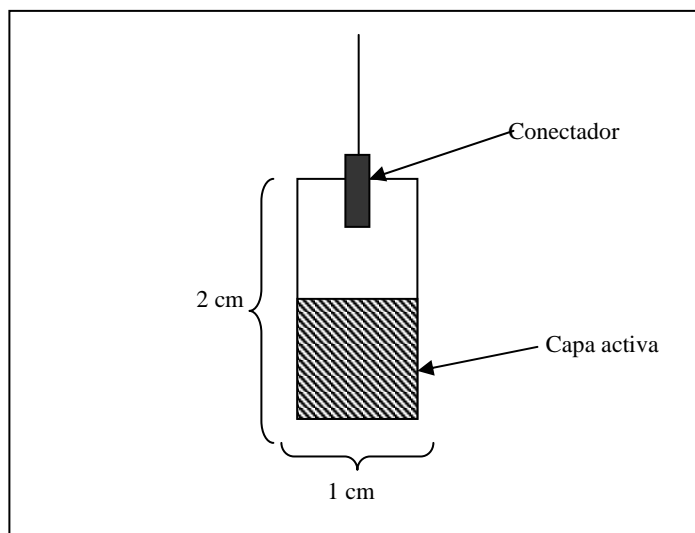
El rociado de la tinta se realizó directamente sobre el papel carbón el cual reposaba sobre una lámina de acero inoxidable AISI SAE 304 a 100° C por contacto con una placa de calentamiento. Este montaje se realizó para aumentar la rapidez de secado de los electrodos.

Se aplicaron tantas capas de pintura como fue necesario para lograr la carga de platino deseada en la capa activa del electrodo, la cual se confirmó por pesado del electrodo en una balanza analítica después de cada rociado. Una vez se aplicaba la primera capa se dejaba secar durante 10 minutos y se pesaba el electrodo. Si el peso era el esperado terminaba el proceso de fabricación; de lo contrario se proseguía con un nuevo rociado hasta lograr el objetivo deseado. Los electrodos estaban constituidos por una lámina de papel carbón Toray®. Las dimensiones de los electrodos fueron dos centímetros de largo por un centímetro de ancho. El área superficial aparente de la capa activa del electrodo fue de 1 centímetro cuadrado. Cada papel carbón de las dimensiones señaladas fue pesado y marcado para poder tener control del peso añadido en la operación de rociado de la capa activa.

En cada electrodo se trabajó con una carga de 0,5 miligramos de platino por centímetro cuadrado de electrodo. Los valores recomendados van entre 0,5 y 1 miligramo por centímetro cuadrado. Dado que en cada 0,05 gramos de pintura hay 0,006 gramos de platino (ver tabla 3, partes 1 y 2), se necesitan 0,0042 gramos de pintura por electrodo para obtener 0,0005 gramos de platino en cada electrodo.

La figura 10 representa un esquema de los electrodos porosos. En ella se ve que aunque el área superficial del papel carbón es de 2 centímetros cuadrados, el electrodo en realidad tiene 1 centímetro cuadrado, que es el área correspondiente a la capa activa. Sólo esta área activa se sumerge en el electrolito en el momento de las pruebas electroquímicas para garantizar que la reacción ocurra sobre ella. Ésta es una precaución adicional dado que se comprobó en una voltimetría realizada con electrodos de tela de carbón inerte (background voltammetry), que sobre la tela de carbón no se produce reacción en las condiciones de trabajo con el electrolito empleado.

Figura 10. Diagrama de un Electrodo Poroso.

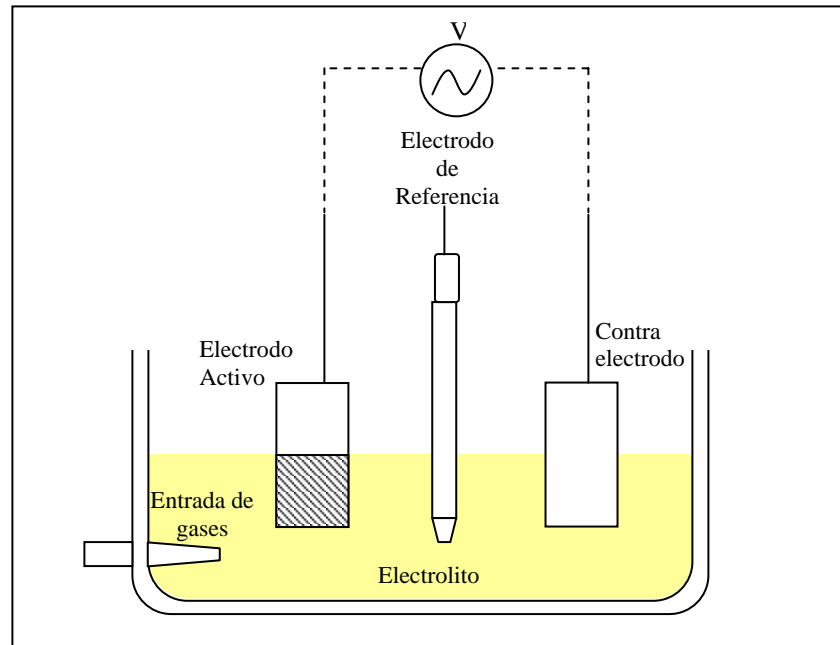


Una vez elaborados los electrodos porosos se procedió a caracterizarlos usando la prueba electroquímica conocida como voltametría cíclica (subepígrafe 1.9). En el siguiente apartado se explicará en qué consistieron las pruebas de caracterización electroquímica.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para las pruebas de voltametría cíclica se dispuso del montaje que se esquematiza en la figura 11. Se trabajó con una celda de tres electrodos: el de trabajo (electrodo activo), contraelectrodo y electrodo de referencia marca OhmMeter. En este caso se usó un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl). El electrolito usado fue ácido sulfúrico 0.5 M. Como contraelectrodo se usó papel carbón.

Figura 11. Montaje Experimental para las Pruebas de Voltametría Cíclica.



La temperatura de la celda a la cual se realizaron los ensayos fue de 80°C , provista por una manta de calentamiento. La temperatura de celda permitió asegurar que el Nafión y el XSBR incorporados en la estructura del electrodo poroso se comportaran como electrolitos (condujeran iones). Por debajo de esta temperatura la conducción iónica es pobre. La temperatura se controló usando un termómetro. Al inicio de cada experimento la celda se sometió a purga usando un flujo de nitrógeno durante 5 minutos. Esto se hacía con la finalidad de desalojar los gases que contenía. Una vez finalizada la purga, se burbujeaba oxígeno gaseoso durante otros cinco minutos en el seno de la solución de ácido sulfúrico.

Una vez finalizado el burbujeo de oxígeno se suspendía el paso de gases a la celda y se procedía a realizar la voltametría cíclica. Inicialmente se realizaban diez ciclos de barrido entre 0 y 1600 mV con una velocidad de barrido de 100 mV/s con el objetivo de hacer reaccionar cualquier sustancia

que se encontrara adherida al electrodo y que pudiera representar una fuente de interferencia en el rango de voltajes aplicados. Los datos de este procedimiento se descartaban. Seguidamente, se procedía a realizar las voltametrías cíclicas con los parámetros que se indican en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones Experimentales de la Voltametría Cíclica.

Tipo de Condición	Voltaje inicial (mV)	Voltaje final (mV)	Velocidad de barrido (mV/s)	Número de ciclos	Número de puntos registrados en el voltamograma	Intervalo de muestreo (s)
1	0	0	100	6	3000	3,20E+06
2	0	0	100	6	3000	1,20E+06
3	0	0	60	6	3000	2,00E+06
4	0	0	20	6	3000	6,00E+06

El registro de los datos de corriente correspondientes a cada voltaje ensayado se realizó automáticamente en el bipotenciostato tipo NI-DAQ fabricado por Pine Instrument Company y National Instruments Corporation. Una vez registrados los datos, se procedió a su análisis usando el programa de análisis de datos proporcionado por la misma compañía fabricante del instrumento PineChem 2.7.5. En el capítulo siguiente se presenta el análisis de resultados. La caracterización de electrodos se realizó en tres etapas. En primer lugar se realizaron experimentos preliminares sobre electrodos de platino sólido para confirmar las condiciones generales de la reacción de reducción del oxígeno sobre platino en electrolito ácido líquido a 80° C. En segundo lugar, se realizaron experimentos preliminares sobre los electrodos porosos. Finalmente se caracterizaron los electrodos porosos aplicando las condiciones encontradas en los experimentos preliminares.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se analizan las etapas en las que se desarrolló el trabajo experimental de caracterización de electrodos y se realiza una discusión sobre los principales resultados encontrados.

3.1 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR SOBRE UN ELECTRODO DE PLATINO SÓLIDO

Con el objetivo de explorar en un intervalo amplio de potenciales la reacción de reducción del oxígeno (ORR) se usó un electrodo sólido de platino de 1 cm² de área superficial. Se realizaron una serie de voltametrías cíclicas usando solución acuosa de ácido sulfúrico de 0,5 M.

Como contraelectrodo se usó papel carbón de igual área superficial. El electrodo de referencia fue el electrodo de plata cloruro de plata, Ag/AgCl. Para asegurar condiciones similares a las necesarias para la realización de las pruebas definitivas se trabajó a una temperatura de 80° C (La temperatura a la cual el politetrafluoroetileno sulfonado transporta hidrogeniones).

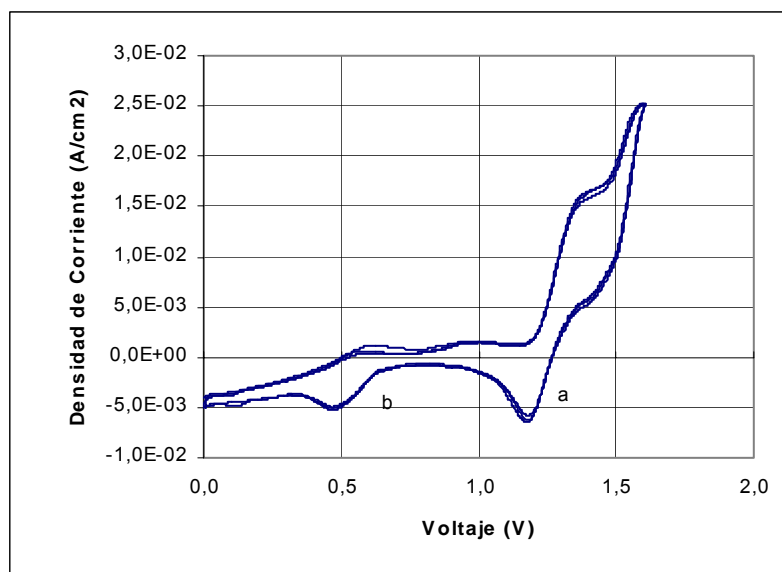
Se realizó una serie de barridos de potencial entre 0 y 1600 mV para identificar los rangos entre los cuales se presentan las reacciones de reducción del oxígeno. Estas reacciones son:

Reducción de oxígeno hasta formación de peróxidos (potencial estándar de 500 mV vs electrodo de plata / cloruro de plata).

Reducción de oxígeno hasta formación de agua (potencial estándar de 1000 mV vs electrodo de plata / cloruro de plata).

Los resultados de esta serie de experimentos se presentan en la figura 12.

Figura 12. Voltametría Cíclica del Electrodo de Platino Sólido a 100 mV/s entre 0 y 1600 mV.



Como se puede apreciar en la figura 12, sobre el cátodo de platino se presentan las dos reacciones en el intervalo de potenciales esperados (el punto a ubica la reacción de formación de agua, la reacción deseada, y el punto b la reacción de formación de peróxidos).

Como es de esperar, se presentan dos máximos de densidad de corriente de reducción correspondiente el primero a $-6.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ y el segundo a -5 mA

/ cm^2 . Los máximos de densidad de corriente identificados corresponden a corrientes limitantes. Estas corrientes se alcanzan cuando empiezan a presentarse problemas difusionales en el sistema electroquímico y la rapidez de la reducción pasa a estar gobernada por la rapidez de transferencia de materia desde la solución hasta el electrodo.

En las zonas de densidad de corriente límite la velocidad de transferencia electrónica es muy superior a la velocidad de transferencia de materia lo que provoca la caída de la corriente mientras el barrido continúa en la dirección de potenciales anódicos. La explicación del fenómeno es la siguiente:

Usando un equipo electroanalítico (bipotenciostato) se modificó el potencial interfacial (interfase electrodo-electrolito) del electrodo activo (electrodo de trabajo). Así se forzó el inicio de la primera reacción, la reacción de formación de agua por reducción electrocatalítica de oxígeno. Al electrodo activo llega un flujo de electrones proveniente del circuito externo. Este flujo se consume en la reacción de reducción del oxígeno adsorbido sobre la superficie de platino.

Al consumirse el oxígeno adsorbido, su concentración cae a cero en la superficie del electrodo lo que pone en marcha un mecanismo de difusión para suplirlo desde la solución que circunda el electrodo. Cada molécula de oxígeno disuelta que se adsorbe en la superficie del electrodo reacciona con cuatro electrones luego de un proceso de transferencia de carga.

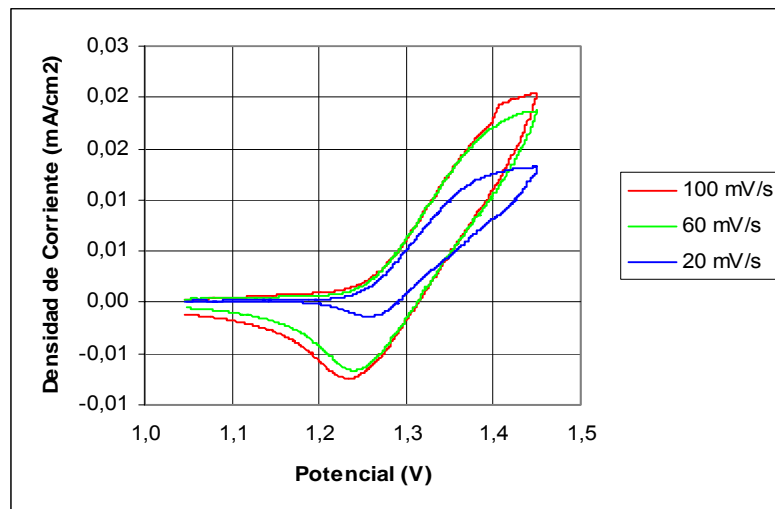
A medida que transcurre el barrido de potencial en la dirección de los potenciales anódicos, la rapidez en el consumo del oxígeno adsorbido (para formar agua) es tal que la transferencia de masa del mismo desde la solución se convierte en paso limitante de la cinética electroquímica y frena la reacción. Esto debido a que los procesos de transferencia de materia por

difusión son lentos (la solución de electrolito está estancada) y alcanzan pronto una velocidad límite de transferencia. Al llegar a ella la velocidad de suministro de oxígeno al electrodo no es suficiente para consumir el flujo de electrones que llegan lo que limita la evolución de corrientes catódicas.

Esto ocurre mientras el potencial se sigue desplazando (gracias al barrido que se aplica con el bipotenciostato) hasta la zona de reacción de oxígeno para la formación de peróxidos. Una vez en esa zona el proceso se repite para la nueva reacción.

Con base en el voltamograma de la figura 12. se seleccionó una ventana de potencial ubicada entre 1000 y 1500 mV para explorar la ORR (reacción de reducción del oxígeno) sobre el electrodo de platino sólido. Para ello se realizaron seis barridos de potencial (3 ciclos completos) a tres velocidades distintas (100, 60 y 20 mV / s). En la figura 13 se grafican los dos primeros barridos (1 ciclo completo) para cada una de las velocidades estudiadas .

Figura 13. Voltametría Cíclica sobre el Electrodo de Platino Sólido a Tres Velocidades de Barrido 100, 60 y 20 mV/s entre 1000 y 1500 mV



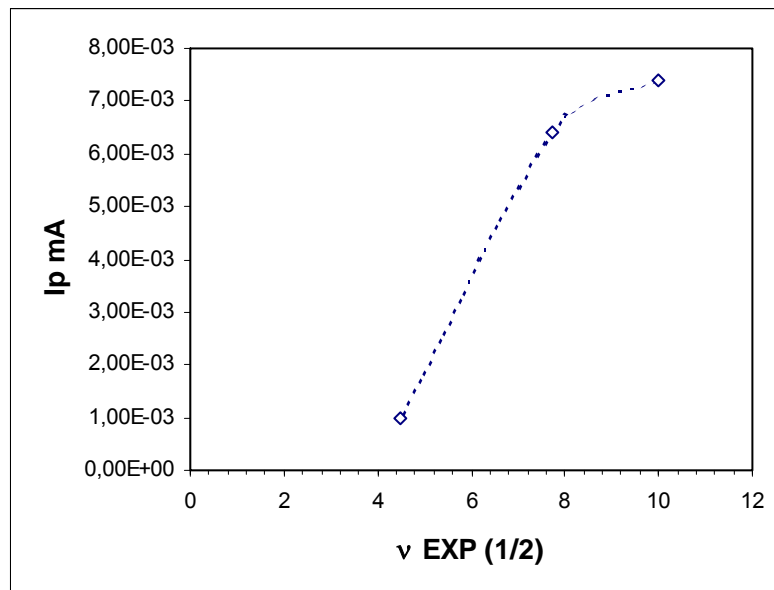
Se observa que la intensidad de los picos de corriente disminuye de forma aparentemente proporcional con la velocidad de barrido. También se observa

que los potenciales (E_p) a los que ocurren los diferentes picos de corriente (I_p) se desplazan hacia la izquierda.

Esto se constituye en evidencia cualitativa de que la reacción ocurre de forma irreversible lo cual es típico en la ORR. Para confirmar la irreversibilidad de la reacción, en la figura 14 se grafica el pico de corriente (I_p) contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido $\nu^{1/2}$ (Bard y Faulkner, 1980).

La correlación no lineal de los datos y el hecho de que la curva no interseque el origen de coordenadas permite confirmar que se trata de una reacción irreversible.

Figura 14. Análisis de la Reversibilidad de la Reacción de Reducción del Oxígeno. I_p (picos de corriente catódica en miliAmperios). $\nu^{1/2}$ (velocidad de barrido).



La irreversibilidad de la reacción puede deberse a varios factores:

Inestabilidad de las sustancias reducidas que reoxidan o descomponen en el seno de la solución una vez se difunden desde la superficie del electrodo (Bard y Faulkner, 1980)

Presencia de reacciones homogéneas que alteran la concentración de productos y reactivos en los alrededores del electrodo (Bard y Faulkner, 1980)

Presencia de adsorbatos que interfieren en la ORR (Nicholson and Shain, 1964; Bard y Faulkner, 1980)

Reconfiguración electrónica de la superficie del platino, en presencia de potencial variable, lo que afecta la naturaleza de los adsorbatos (Zinola et al, 1994)

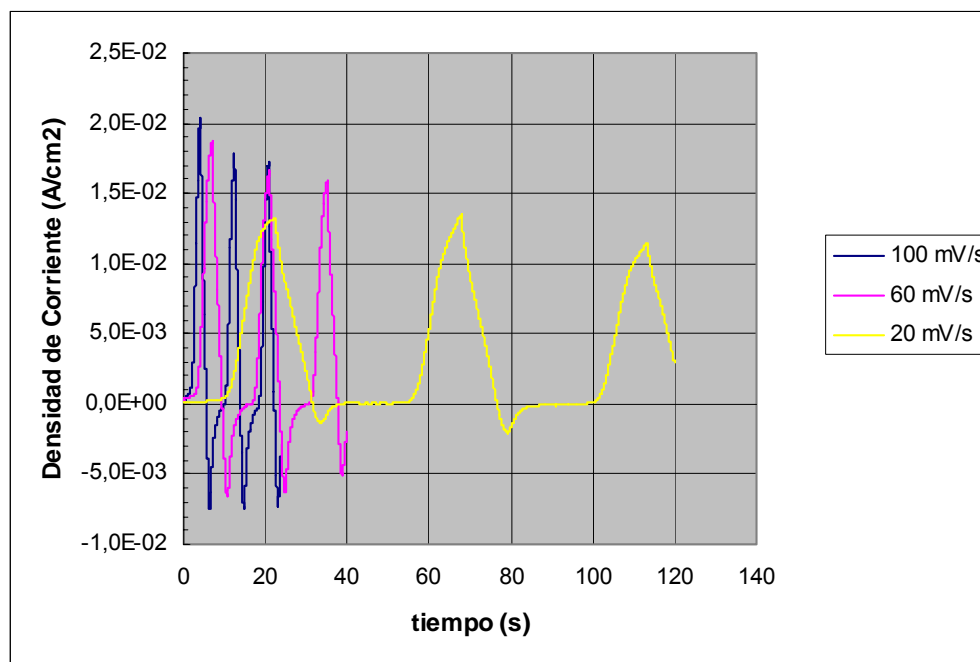
En condiciones de laboratorio controladas, como las del presente trabajo, se pueden descartar las dos primeras tentativas de explicar la situación observada. Sin embargo, se ha reportado en la literatura que las condiciones tres y cuatro pueden ocurrir en este tipo de experimentos. En particular, Damjanovic (1969) reporta que la alta irreversibilidad de la ORR se puede deber a la presencia de impurezas en la solución electrolítica en concentraciones tan bajas como $1 \cdot 10^{-7}$ moles / litro. Estas sustancias de diversa naturaleza, se pueden comportar en determinadas condiciones como despolarizantes que modifican las condiciones de la ORR.

Para lograr que la reacción transcurra en condiciones reversibles es necesario ultrapurificar la solución electrolítica o someter el electrodo de platino sólido a tratamientos anódicos extremos (2 V) seguidos de tratamiento en atmósfera reductora (H_2) a $300^\circ C$ durante varios minutos.

Incluso, luego de este tratamiento, no es seguro obtener potenciales reversibles estables y reproducibles.

Es de anotar que las condiciones de irreversibilidad de la reacción de reducción del oxígeno no afectan el análisis de resultados para el caso de los electrodos porosos modificados con electrolitos polímeros por lo que no es necesario aplicar los tratamientos extremos mencionados. Como se puede apreciar en la figura 15, las máximas densidades de corriente que se obtienen del electrodo de platino sólido son bajas (del orden de -5 mA/cm^2). Esto se debe a que el catalizador es sólido (lámina de platino) y el área superficial disponible para la reacción de reducción del oxígeno es igual al área superficial del electrodo (1 cm^2). El catalizador no se encuentra fraccionado.

Figura 15. Densidad de Corriente Catódica versus tiempo en Electrodo Sólidos de Platino a Varias Velocidades de Barrido.



Para aumentar las densidades de corriente que evolucionan con la reacción se procedió con dos estrategias:

Fraccionamiento del catalizador. Para ello el catalizador se soportó en negro de humo Vulcan XC-72 tal como se describió en el capítulo 2 por impregnación in situ.

Incorporación de electrolitos polímeros en la estructura del electrodo poroso con lo cual se espera disminuir la resistencia a la transferencia de masa entre el electrolito líquido y el electrodo poroso.

Los resultados de la implementación de la estrategia se presentan en los subepígrafos siguientes.

3.2 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR SOBRE ELECTRODOS POROSOS.

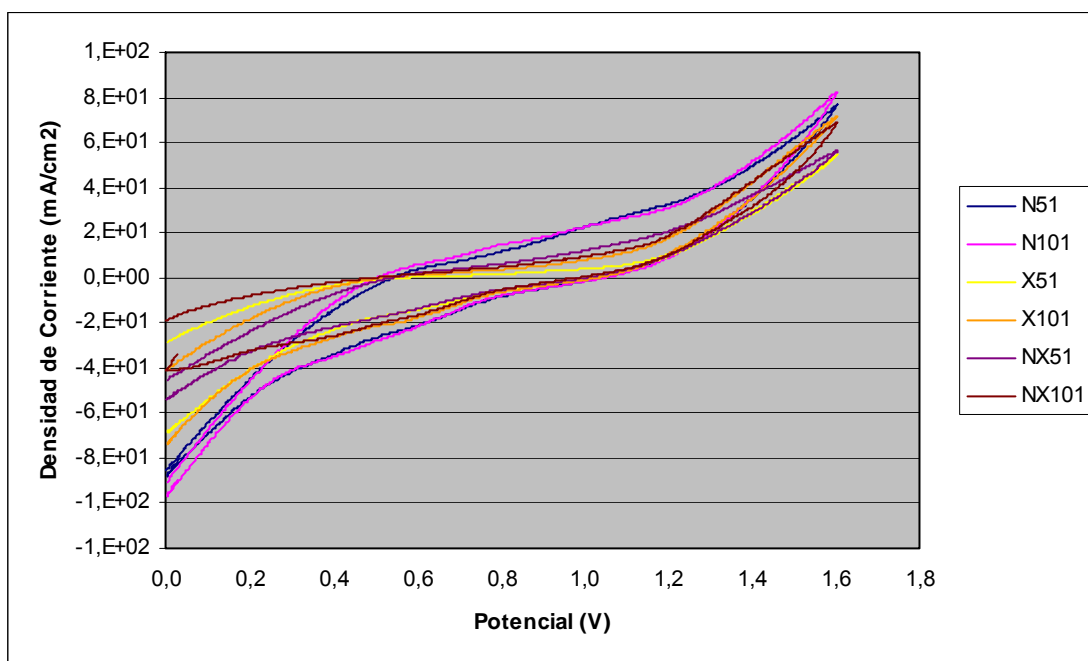
Para la caracterización preliminar de los electrodos porosos modificados con electrolito polímero se procedió igual que en el caso del electrodo de platino sólido. Se realizó un barrido de potencial general de amplio espectro entre 0 y 1600 mV a diferentes velocidades (20, 60 y 100 mV/s). El resultado de esta prueba preliminar se presenta en la figura 16. Una vez más se observa que las densidades de corriente son proporcionales a la velocidad de barrido. Sin embargo, a diferencia del caso del electrodo de platino sólido, en el caso de los electrodos porosos no se presentan picos de corriente I_p , o lo que es lo mismo, no se presentan corrientes limitantes.

Un análisis de la causa de esta situación puede ser el siguiente: Las corrientes limitantes se presentan cuando al variar rápidamente el potencial

interfacial, la concentración de O_2 cae en la superficie del electrodo hasta cero (debido a que sufre reacción electroquímica).

En estas condiciones y dado que la cinética de transferencia de carga es rápida, el sistema pasa a estar controlado por la rapidez de transferencia de materia por difusión de O_2 disuelto desde el seno de la solución de electrolito hasta las cristalitas de platino sobre la superficie del electrodo.

Figura 16. Voltametrías Cíclicas Comparadas de los Electrodo Porosos a 100 mV/s entre 0 y 1600 mV. Los códigos de numeración de los electrodos significan: N-51,101 (5 y 10 % de Nafión), X-51, 101 (5 y 10 % de XSBR), NX-51,101 (5 y 10 % de Nafión más XSBR)



Mientras esto ocurre en la superficie del electrodo, en la interfase electrodo / electrolito se está modificando el potencial que fuerza la ocurrencia de la reacción debido al barrido de potencial que se aplica con el equipo electroanalítico. Por esto, a medida que pasa el tiempo la densidad de corriente disminuye hasta alcanzar un pico y a partir de él cae hasta cero.

La ausencia de picos de corriente en los electrodos porosos implica que la estrategia seguida para aumentar la densidad de corriente en el sistema funcionó, en este caso, como un efecto combinado del fraccionamiento del electrocatalizador y de la incorporación de electrolito polímero en la estructura porosa del electrodo. Esto porque se superaron los problemas difusionales que provocaban una caída en el desempeño de los electrodos de platino sólido.

Dado que se usó la misma carga de electrocatalizador soportado, proveniente de la misma fuente, en todos los electrodos porosos, queda claro por ello que las diferencias que se presenten en el desempeño entre un electrodo poroso y otro se deben exclusivamente a las diferencias de desempeño entre los diferentes electrolitos polímeros y sus combinaciones.

En la figura 16 también se puede apreciar que las máximas densidades de corriente obtenidas están en el rango de los 100 mA/cm^2 cerca de los 0 mV en la zona de potenciales anódicos y de 10 mA/cm^2 en la zona de potenciales catódicos, cerca de $0,8 \text{ V}$.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS POROSOS.

En las figuras 17 a 22 se presentan las voltametrías para los seis electrodos en prueba en la ventana de potencial entre 800 y 1400 mV a 20 , 60 y 100 mV/s . Se muestran los dos primeros barridos (un ciclo completo). Como se puede apreciar, los voltamogramas no presentan picos catódicos al igual que ocurrió en los experimentos preliminares. El mejor desempeño se observa en los electrodos modificados exclusivamente con Nafión, los cuales exhibieron densidades de corriente cercanas a los 9 mA/cm^2 (a 800 mV) (figuras 17 y

18) mientras que el desempeño menos favorable se presentó en los electrodos modificados con XSBR (5%) (figura 19) y electrodo combinado con Nafión (5%) más XSBR (5%) (figura 21) los cuales exhibieron densidades de corriente de $5\text{mA}/\text{cm}^2$ al mismo potencial.

Figura 17. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo N51 (5%w de Nafión) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.

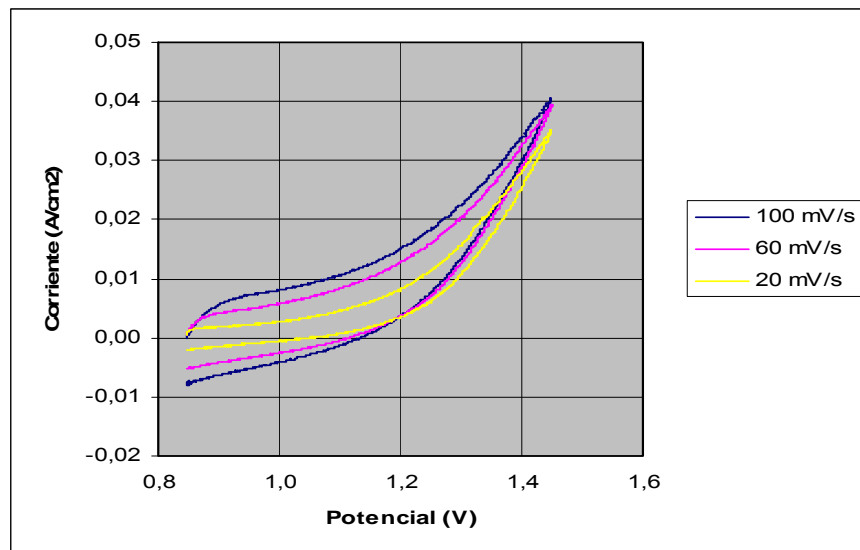


Figura 18. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo N101 (10%w de Nafión) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.

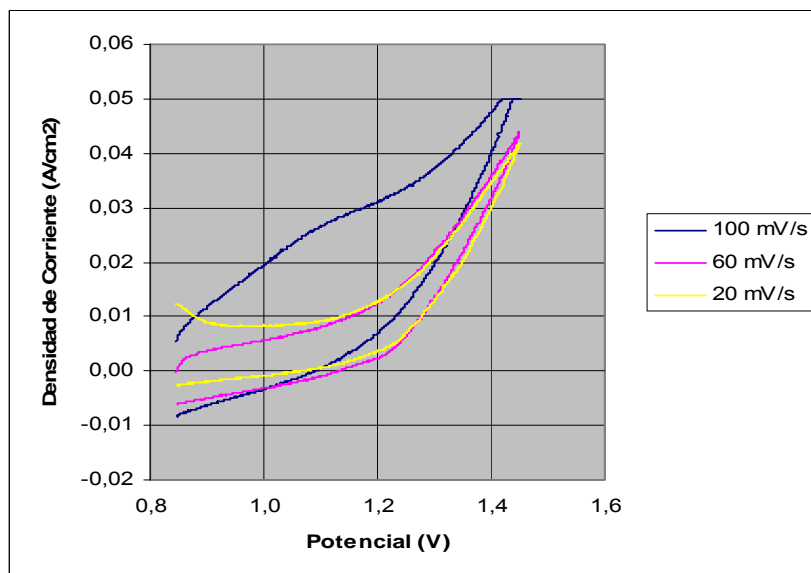


Figura 19. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo X51 (5%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.

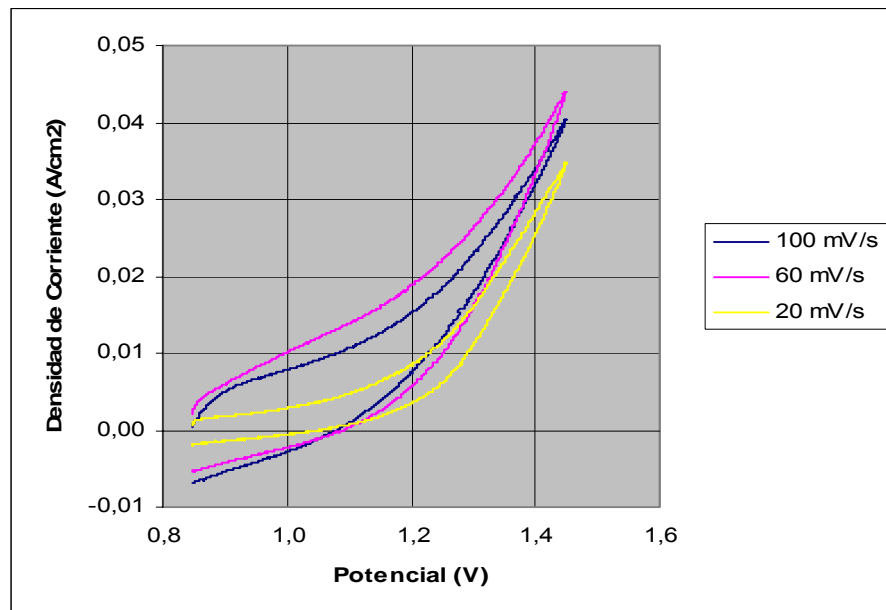


Figura 20. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo X101 (10%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.

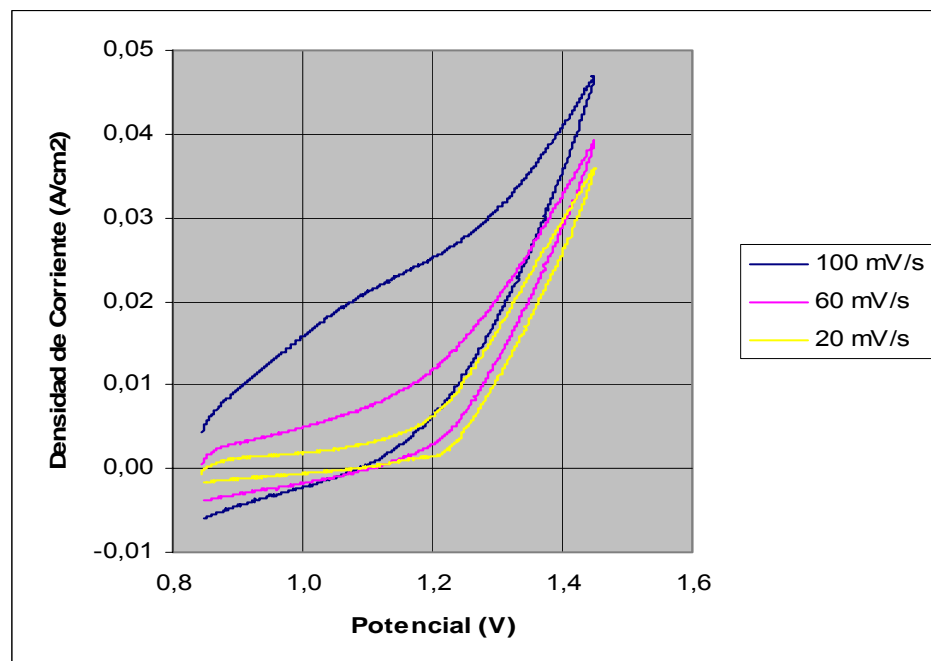


Figura 21. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo NX51 (5%w de Nafión más 5%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.

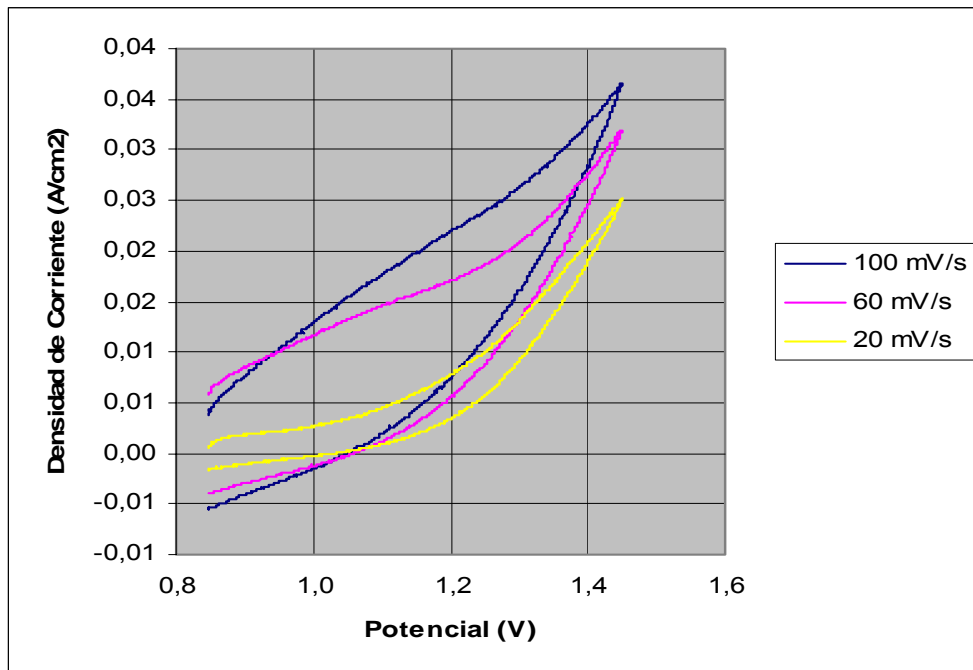
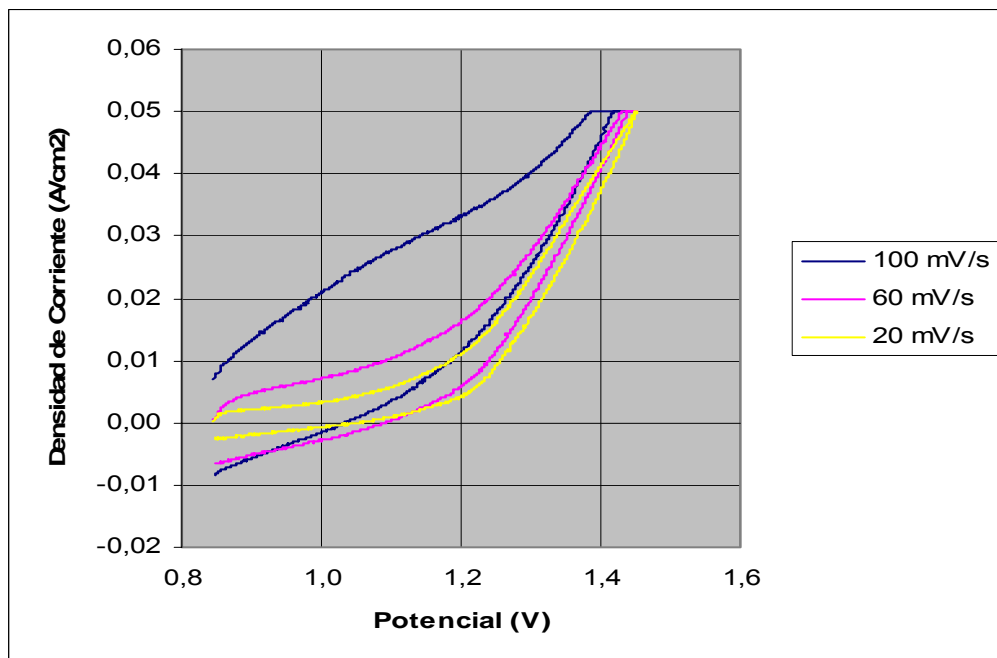
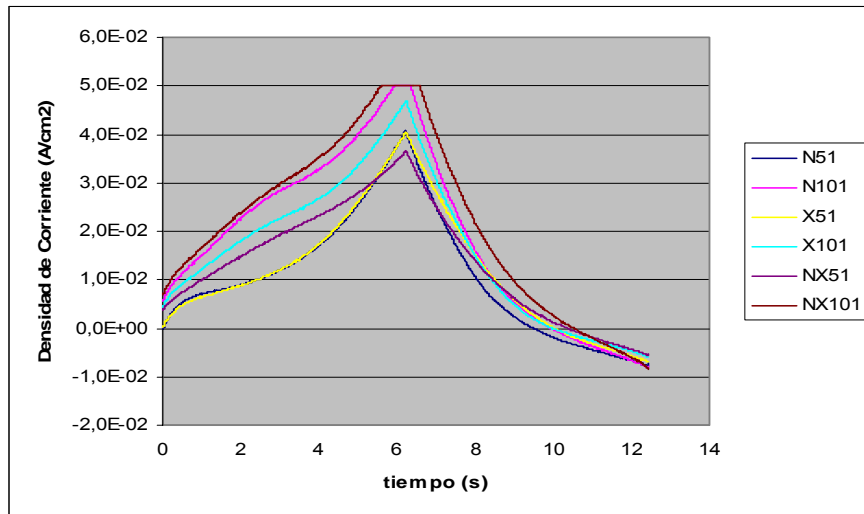


Figura 22. Voltametrías Cíclicas para el Electrodo NX101 (10%w de Nafión más 10%w de XSBR) a Diferentes Velocidades de Barrido de Potencial.



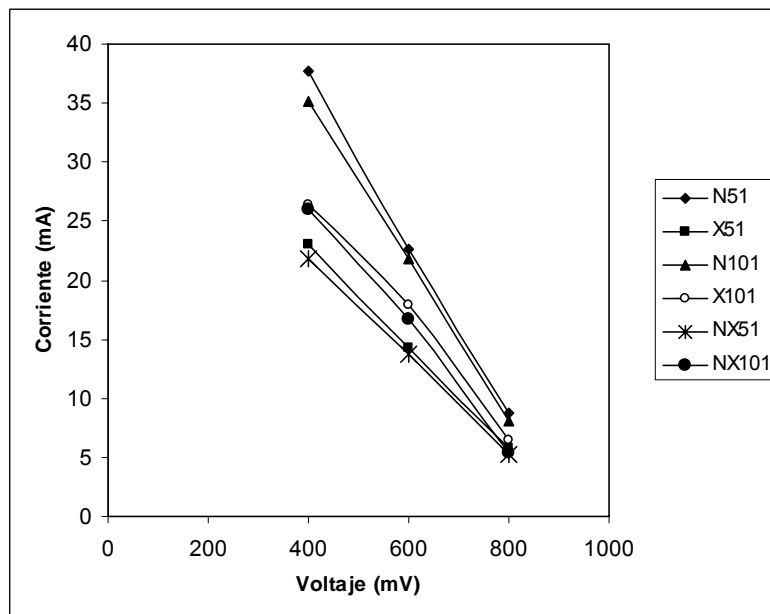
En la figura 23 se muestra el consumo de corrientes catódicas como una función del tiempo.

Figura 23. Densidad de Corriente Como Función del Tiempo en Electrodo Poroso Modificado con Electrolitos Polímeros.



En la figura 24 se pueden observar las corrientes catódicas a diversos potenciales. En la figura se pueden apreciar tres grupos de electrodos de desempeño bien diferenciado.

Figura 24. Respuesta de Corriente a Potencial Constante para los Electrodo Poroso Modificado con Electrolito Polímero.



En el grupo superior están los electrodos de mejor desempeño que consumen las mayores corrientes. Este grupo está conformado por los electrodos modificados exclusivamente con Nafión. Las corrientes catódicas para el electrodo modificado con 10% de Nafión corresponden a (35, 22 y 8 mA) a potenciales de 400, 600 y 800 mV respectivamente. En el caso del electrodo modificado con 5% de Nafión las corrientes son (38, 23, 9 mA) a los mismos potenciales.

En el segundo grupo se encuentran los electrodos que presentan un desempeño intermedio. Se trata de los electrodos modificados con 10% de XSBR y el electrodo de composición mezclada de 10% de Nafión más 10% de XSBR. Las corrientes catódicas registradas corresponden a (26,42; 18 y 6,5 mA) para el primer caso y de (26,42; 16,7 y 5,5) para el segundo caso, a los potenciales que se indican en la figura 24.

Finalmente se tienen los electrodos de menor desempeño correspondientes a los modificados con 5% de XSBR y el electrodo de composición mezclada de 5% de XSBR y 5% de Nafión. Las corrientes que se registraron fueron de (23; 14 y 5,5 mA) y (22; 14 y 5,5 mA) respectivamente.

Es de resaltar en los presentes resultados, que el electrodo modificado con 10% de XSBR tiene un desempeño similar al modificado con 10% de Nafión más 10% de XSBR, lo que indica que éste es el mejor porcentaje de electrolito polímero (aparte del Nafión) entre los casos estudiados (10% XSBR + 10% Nafión; 5%XSBR + 5% Nafión; 5% XSBR).

Otras característica interesante de la gráfica es que puede ser dividida en dos zonas: La correspondiente a los potenciales más anódicos, entre 400 y 600 mV y una zona de potenciales más catódicos entre 600 y 800 mV.

En la zona de potenciales más anódicos existen diferencias significativas en el desempeño de todos los electrodos en un rango que va desde los 22 a los 38 mA lo cual corresponde a un incremento de 16 mA en la magnitud de la corriente entre los electrodos de menor y más alto desempeño. Estas diferencias en el desempeño de los electrodos tienden a anularse en la zona de potenciales más catódicos al pasar de 5,42 a 8,79 mA desde el electrodo de menor desempeño al de mayor desempeño lo cual corresponde a un incremento de 3,37 mA.

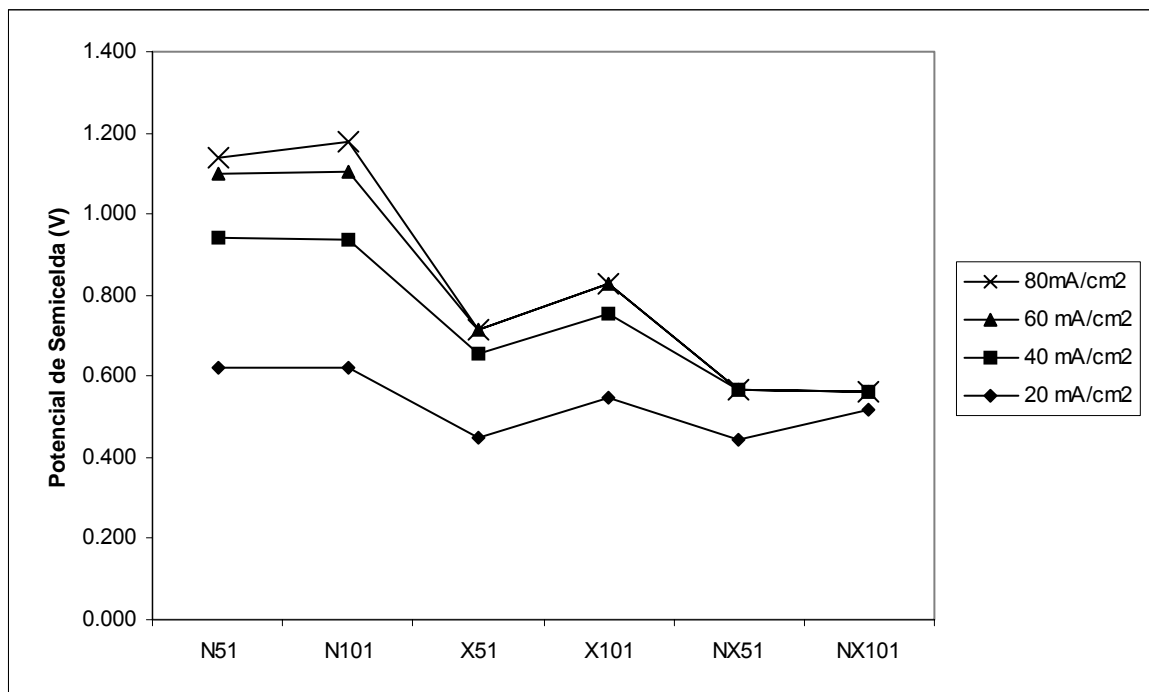
Esta situación se debe a que en la zona de potenciales catódicos la evolución de corriente es controlada principalmente por el sobrepotencial de activación que es igual para todos los electrodos con lo que las diferencias se reducen a un mínimo. Sin embargo, en la zona de potenciales anódicos, la evolución de corriente es controlada principalmente por fenómenos de transferencia de materia que depende en este caso de la estructura física de los electrodos y la resistencia a la transferencia de masa desde el seno de la solución de electrolito líquido (que en este caso ha sido modificada específicamente por la incorporación de electrolitos polímeros en la estructura del electrodo) hasta la superficie del platino. Por esta razón, la zona de potenciales anódicos es la que resulta más útil para evaluar el desempeño de los electrodos.

En la figura 25 se reporta el potencial de semicelda a varias densidades de corriente como una función de la composición de los electrodos. En esta gráfica se observan diferencias importantes en el desempeño de los electrodos. El mejor desempeño se presenta nuevamente para los electrodos modificados con Nafión, mientras que los electrodos modificados con XSBR y mezclas de ambos polímeros presentan un desempeño menos favorable.

Entre los electrodos modificados con Nafión no hay diferencias apreciables entre ambos ni a altas ni bajas densidades de corriente.

Entre los electrodos modificados con XSBR y Nafión más XSBR muestran ligeros cambios con la composición, a mayor composición en peso de polímero o mezcla de polímeros, mejor desempeño.

Figura 25. Potencial de Semicelda como una Función de la Composición de los Electrodos a Diferentes Densidades de Corriente.



Cuando se agrega un polímero conductor iónico a la estructura porosa del electrodo se busca mejorar la conducción iónica dentro de la estructura del mismo. Sin embargo, también se logra como efecto secundario, un mayor bloqueo de los poros del soporte, reduciéndose así el área activa efectiva. De tal manera que el uso de polímeros electrolitos es un compromiso entre la conductividad iónica (disminución de la polarización óhmica) y el área activa.

En el caso de los electrodos modificados con Nafión, ese compromiso es altamente favorable ya que se logra mejorar la transferencia de protones, lo cual se puede constatar con la evidencia experimental aportada a lo largo del capítulo. Esto quiere decir que el bloqueo de los sitios activos se ve compensado con una mejor transferencia de sustancias electroactivas en la estructura porosa del electrodo. Por ello se logran las mayores densidades de corriente al mismo nivel de potencial aplicado.

En el caso de los electrodos modificados con XSBR sólo el electrodo modificado con 10%w del polímero presenta un desempeño aceptable. La principal causa de este fenómeno puede ser que la estructura del Nafión funcionalizado con grupos colgantes SO_3 es más afín por los iones H^+ que el ión carboxilato del XSBR.

CONCLUSIONES

La modificación de electrodos porosos con politetrafluoroetileno sulfonado y estireno butadieno copolímero carboxilado (XSBR) afecta de manera importante su desempeño electroquímico el cual se manifiesta principalmente por una reducción de la polarización óhmica. Esto se evidencia en mejores densidades de corriente para los electrodos modificados particularmente con Nafión.

Las densidades de corriente en los electrodos modificados se encuentran en el intervalo entre 35 y 40 mA/cm² para los electrodos modificados con Nafión, entre 25 y 27 mA/cm² para los electrodos modificados con 10%w de XSBR y 10%w de XSBR más 10%w de Nafión y entre 20 y 23 mA/cm² para los electrodos modificados con 5%w de XSBR y 5%w de XSBR más 5%w de Nafión. Todas las densidades de corriente se reportan a 400 mV.

El electrolito polímero politetrafluoroetileno sulfonado (Nafión) aporta las mejoras más significativas al desempeño de los electrodos porosos cuando entra a formar parte de su estructura. Al agregar un 10% en peso seco a la capa activa se observaron las mayores densidades de corriente aunque las diferencias con el electrodo modificado con 5% en peso fueron pequeñas, alrededor de 10%.

El estireno butadieno copolímero carboxilado se comporta como un electrolito polímero de desempeño aceptable en electrodos porosos al entrar a formar parte de su estructura. El mejor desempeño se observó en el electrodo

poroso modificado con 10% en peso de XSBR el cual consumió corrientes catódicas de alrededor de 27 mA/cm² a 400 mV.

Las mezclas de Nafión-XSBR poseen un desempeño regular. Los electrodos porosos modificados con mezclas de XSBR-Nafión mostraron el menor desempeño lo cual indica la probabilidad de que el efecto de esta modificación sea una amplia reducción del área activa efectiva sobre el electrodo. Por ello no parece probable que se puedan desarrollar electrolitos polímeros compuestos basados en XSBR y Nafión.

BIBLIOGRAFÍA

ANTOLINI E., Pozio A., Giorgi L. Morphological Characteristics of Carbon/Polytetrafluoroethylene Films Deposited on Porous Carbon Support. Journal of Materials Science. Vol. 33, 1998. pp 1837-1843

ANTONUCCI P., Alderucci V, Cocke D, Kim H. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 24, 1994. pp 58-64

BARD A, Faulkner L. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons. New York, 1980.

BLOMEN L., Mugerwa M. Fuel Cell Systems. Plenum Press. New York, 1998.

DAMJANOVIC A. Mechanistic Analysis of Oxygen Electrode Reactions. En Modern Aspects of Electrochemistry No 5. Ed. Bockris J, Conway B. Plenum Press. New York, 1969. pp 369-477

ELLIOTT J, Hanna S, Elliott A, Cooley G. Atomistic Simulation and Molecular Dynamics of Model Systems for Perfluorinated Ionomer Membranes. Physical Chemistry. Vol 1 1999. pp 4855-4863

HAUBOLD h, Vad Th, Jungbluth H, Hiller P. Nanostructure of Nafion: a SAXS study. Electrochimica Acta, Vol. 46, 2001. pp 1559-1563

GIORDANO N, Passalacqua E, Alderucci V, Staiti P, Pino L, Mirzian H, Taylor E, Wilemski G. Morphological Characteristics of PTFE Bonded Gas Difusion Electrodes. *Electrochimica Acta*. Vol 36, No. 5/6, 1991. pp1049-1055

GIORDANO N, Passalacqua E, Recupero V, Vivaldi M, Taylor E, Wilemski G. An Investigation of the Effects of Electrode Preparation Parameters on the Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell Cathodes. *Electrochimica Acta*. Vol. 33 No. 9, 1990. pp 1411-1421

GIORDANO N, Passalacqua E, Antonucci P, Pino L, Vivaldi M, Patti A, Kinoshita K. Influence of Physicochemical Properties on the Performance of Pt/C Porous Electrodes for Oxygen Reduction in Phosphoric Acid. *Electrochimica Acta*. Vol 38 No. 2, 1993. pp 913-918

JALAN et al. USPAT 4,136,059. Jan 23, 1979.

LEE S, Mukerjee S, McBreen J, Rho Y, Kho Y, Lee T. Effects of Nafion Impregnation on Performances of PEMFC Electrodes. *Electrochimica Acta*. Vol. 43 No. 24, 1998. pp 3693-3701

LIEBHAFSKY H, Cairns A. *Fuel Cells and Fuel Batteries*. John Wiley and Sons. New York. 1967.

MARRIAGA N. Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2001

MOSS R. Preparation and Characterization of Supported Metal Catalysts. En *Experimental Methods in Catalysis Research Vol. II*. Ed. Anderson Robert, Dowson Peter. Academic Press. London, 1976

NICHOLSON R, Shain I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Analytical Chemistry. Vol. 36 No. 4. April 1964. pp706-723

NICHOLSON R. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. Analytical Chemistry. Vol. 37 No. 11. October 1965. pp1351-1355

OKADA T, Xie G, Gorseth O, Kjelstrup S, Nakamura N, Arimura T. Ion and Water Transport Characteristics of Nafion Membranes as Electrolytes. Electrochimica Acta. Vol. 43 No. 24, 1998. pp 3741-3747

PASSALACQUA E, Lufrano F, Squadrito G, Patti, A, Giorgi L. Nafion Content in the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells. Effects on Structure and Performance. Electrochimica Acta. Vol. 46, 2001. pp 799-805

ROY S, Harding A, Russell A, Thomas K. Spectrochemical Study of the Role Played by Carbon Functionalities in Fuel Cell Electrodes. Journal of the Electrochemical Society. Vol. 144 No 7. Julio, 1997. pp 2323-2328

SHIN S, Lee J, Ha H, Hong S, Chun H, Oh I. Effect of the Catalytic Ink Preparation Method on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Journal of Power Sources. Vol. 106, 2002. pp 146-152

VYSHNYAKOV A, Neimark A. Molecular Simulation Study of Nafion Membrane Solvation in Water and Methanol. Journal of Physical Chemistry B. Vol. 104, 2000. pp 4471-4478

ZINOLA C, Castro A, Arvia A. Temperature Dependence of Kinetic Parameters Related to Oxygen Electroreduction in Acid Solutions on Platinum Electrodes. Electrochimica Acta. Vol. 38 No 13. 1994. pp 1951-1959