



Saltillo, Coahuila a 8 de julio de 2016

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, en virtud de que el documento de tesis de JUAN CARLOS ORTIZ RODRÍGUEZ titulada "Evaluación Electroquímica de Membranas de Poliestireno/Ácido Acrílico Sulfonadas y Nanocatalizadores Metálicos para Uso en Celdas de Combustible" el cual fue presentado el día 24 de junio de 2016, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, por lo anterior no tenemos ningún inconveniente en que se imprima y mande a empastar esta versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Luis Alfonso García Cerda

Presidente

Dr. Carlos Afterto Gallardo Vega

Secretario

Dra. Diana Morales Acosta

Vocal

Blvd. Enrique Reyna No. 140 Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25294 Conm. (844) 438-98-30 y 438-94-79 www.ciga.mx

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: Juan Carlos Ortiz Rodríguez

TITULO: <u>Evaluación Electroquímica de Membranas de</u> <u>Poliestireno/Ácido Acrílico Sulfonadas y Nanocatalizadores Metálicos</u> para Uso en Celdas de Combustible.

ASESORES: Dr. Roberto Benavides Cantú

FIRMA

FIRMA

Dr. Marcos Márquez Da Silva Paula FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a	24	de	Junio	de	2016	
CONCION EN CONTRACT			Ŕ	R		
Sello de la Institución		Dr. (Oliverio	9 Santi	ago Rodríg	u

r. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández Director General del CIQA





CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TESIS DE MAESTRÍA

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MEMBRANAS DE POLIESTIRENO/ÁCIDO ACRÍLICO SULFONADAS Y NANOCATALIZADORES METÁLICOS PARA USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

PRESENTA

JUAN CARLOS ORTIZ RODRÍGUEZ

ASESORES

DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚ

DR. MARCOS MÁRQUEZ DA SILVA PAULA

SALTILLO COAH.

JUNIO 2016



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Evaluación Electroquímica de Membranas de Poliestireno/Ácido Acrílico Sulfonadas y Nanocatalizadores Metálicos para Uso en Celdas de Combustible

Presentada por:

JUAN CARLOS ORTIZ RODRÍGUEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Roberto Benavides Cantú Dr. Marcos Márquez Da Silva Paula

SINODALES

Dr. Luis Alfonso García Cerda Presidente

Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega

Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega Secretario

Dra. Diana Morales Acosta Vocal

Saltillo, Coahuila

Junio, 2016



DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 24 de Junio de 2016

JUAN CARLOS ORTIZ RODRÍGUEZ

Nombre y Firma



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente al CONACYT por aprobar el proyecto 134289, y por la beca de manutención 243086 otorgada por esta institución, para poder realizar mis estudios de posgrado. Al Centro de Investigación en Química Aplicada, que fue como una segunda casa, centro donde no solo he adquirido conocimiento científico y desarrollado este proyecto, sino que en él he conocido gente muy valiosa e importante en mi vida.

A mis asesores el Dr. Roberto Benavides Cantú y al Dr. Marcos Marques Da Silva Paula, por apoyarme a culminar este proyecto, y lograr realizar una más de mis metas personales, les agradezco también por apoyarme con sus conocimiento y aconsejarme no sólo académicamente sino también personalmente gracias por ser mis asesores, más sin embargo gracias por ser para mí como unos grandes amigos.

A todos mis compañeros de la generación 2012-2014, gracias por todo su apoyo durante estos dos años de gran convivencia, me llevo lo mejor de ustedes.

A los técnicos L.C.Q. María Concepción González Cantú por su apoyo en el laboratorio, para realizar los experimentos. Al Dr. Enrique Díaz-Barriga Castro, por su apoyo en el análisis de las nanopartículas en el TEM. A L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, por realizar los análisis de DSC, TGA y DMA. A M.C. Silvia Torres por su colaboración para realizar los análisis de GPC de los polímeros sintetizados. A Gilberto hurtado por su colaboración en la preparación de la tinta catalítica, así como también a los técnicos L.C.Q. Alejandro Espinosa Muñoz y Q. Marcelo Israel Ulloa Pérez por su apoyo en las pruebas mecánicas realizadas.

Quiero agradecer al departamento de posgrado por la oportunidad que me dio para presentar mi tesis, especialmente a M.C. Gladys Villarreal de los Santos y a Nancy Guadalupe Espinoza e Imelda Vargas, por apoyarme en los trámites para liberar la tesis.

Al M.C. Salvador García, mi jefe por permitirme el tiempo para culminar este proyecto.



DEDICATORIA

Antes que a alguien, dedico esta tesis a Dios, porque es él quien nos da el don de la ciencia. Gracias por permitir que yo culminara este proyecto señor.

Dedico esta tesis principalmente a mi esposa, Erika Elizabeth García Padilla, por apoyarme siempre en cada momento de mi vida, aconsejarme y ser mi motor cada día.

A mi hijas Vanessa Sofía, y Frida Valentina, mis princesas hermosas, les dedico este trabajo, porque ustedes son mi razón de ser, aunque sean unas bebés quiero que sepan que con esfuerzo, dedicación y empeño pero sobretodo con ganas de hacer las cosas conseguirán que sus sueños y metas se hagan realidad, luchen siempre por lo que quieran y siempre sean ustedes mismas.

Dedico esta tesis también a mis padres Juan Carlos Ortiz Soto y Rosa Isela Rodríguez Solís, gracias a ustedes soy lo que soy, gracias por educarme y guiarme por el mejor camino, que es el de la educación, sé que esto no lo hubiera logrado sin su enseñanza y sin su amor.

También les dedico esta tesis a mis hermanos Norma, Luis y Taliha, gracias por apoyarme en todo de una u otra manera ustedes forman parte de este proyecto, que para mí es muy importante.

Y por último y a quien no conozco, a toda aquella persona que se molesta en leer mi tesis.



INDICE

INDICE	8
Índice de Figuras	11
I. RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	14
2. ANTECEDENTES	17
2.1 Breve reseña histórica sobre las celdas de combustible	17
2.2 Celdas de Combustible	
2.2.1 Tipos de Celdas de Combustible	19
2.2.1.1 Celda de combustible alcalina (AFC)	21
2.2.1.2 Celda de combustible de Carbonatos fundidos (MCFC)	22
2.2.1.3 Celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC)	24
2.2.1.4 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	25
2.2.1.5 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)	
2.2.1.6 Celda de combustible de membrana de intercambio iónico (PE	MFC) 27
2.3 Nanotecnología en las FC	
2.4 Evaluación de PEM´s	
2.5 Capacidad de intercambio iónico (IEC)	
2.6 Conductividad Protónica de la membrana	
2.7 Absorción de agua	
2.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica	
2.8 Diagramas de Nyquist	
3. Objetivo General.	
3.1 Objetivos particulares	
4. Definición del Problema	
5. Contribución científica	
5.1 Hipótesis	
6. Metodología	
6.1 Síntesis de poli (estireno-co-ácido acrílico)	
6.2 Sulfonación del copolímero PSAA	41



6.3 Preparación de membranas	43
6.4 Síntesis de catalítizadores metálicos	43
6.4.1 Síntesis de Nanopartículas	43
6.4.1.1 Síntesis de nanopartículas de oro	43
6.4.1.2 Síntesis de nanopartículas de plata	44
6.4.2 Síntesis de catalizadores de oro y platino soportados en carbón v	ulcan44
6.5 Caracterización de las Membranas	46
6.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	46
6.5.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	46
6.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	46
6.5.4 Análisis Termo gravimétrico (TGA)	46
6.5.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	46
6.5.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	47
6.5.7 Capacidad de Intercambio Iónico	47
6.5.8 Voltamperometría Cíclica	47
6.6 Caracterización de nanocatalizadores	49
6.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-VIS)	49
6.6.2 Microscopia de transmisión Electrónica (TEM) y EDS	49
6.6.3 Difracción de Rayos X	49
6.6.4 Voltamperometría Cíclica	49
7. Resultados	51
7.1 Caracterización de la síntesis de Poli(estireno-co-ácido acrílico)	51
7.1.1 Espectrofotometría de Infrarrojo	51
7.1.2 Cromatografía de Permeación en Gel	52
7.1.3 Caracterización térmica del Polímero	52
7.1.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	52
7.1.3.2 Análisis Termogravimétrico	53
7.1.3.2 Análisis Dinámico Mecánico	55
7.1.4 Caracterización electroquímica de los polímeros sintetizados	56
7.1.4.1 Espectroscopia de Impedancia electroquímica	56
7.1.4.2 Capacidad de Intercambio Iónico	58



10. Referencias	.76
9 Trabajo a Futuros	.75
8.1 De la síntesis de los materiales poliméricos	.74
8. Conclusiones	.74
7.4.3 Voltamperometría cíclica de los catalizadores.	.71
7.4.2 Análisis Microscópico de los catalizadores	.70
7.4.1 Rayos X y EDS	.67
7.4 Caracterización de catalizadores de Pt y Au en carbón vulcan	.67
7.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	.64
7.3 Caracterización del copolímero cargado con nanopartículas	.64
7.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	.62
7.2.1 Espectrofotometría UV de las nanopartículas de oro y plata	.61
7.2 Nanopartículas de oro y plata	.61
7.1.4.3 Voltamperometría cíclica	.60



Índice de Figuras

Figura 1 Componentes básicos de una celda de combustible
Figura 2 Principios de operación de una AFC22
Figura 3 MCFC y sus principios de operación23
Figura 4 Celda SOFC y sus principios de operación24
Figura 5 Celda de PAFC y sus principios de operación26
Figura 6 Celda DMFC y su funcionamiento básico27
Figura 7 Celda PEMFC y su funcionamiento básico28
Figura 8 Representación del proceso de salto y reorientación de cargas para la
conducción protónica en tres pasos32
Figura 9 Diagramas típicos de Nyquist para sistemas electroquímicos35
Figura 10 Resumen de la metodología implementada
Figura 11 Sistema utilizado para la reacción de copolimerización del estireno-ácido
acrílico entrecruzado con TMPTMA40
Figura 12 Reacción de la síntesis de copolimerización del Poli(Estireno-co-ácido
acrílico) parcialmente entrecruzado41
Figura 13 Estructura del copolímero sulfonado42
Figura 14 Sistema de reacción de sulfonación del PSAA 94/6 parcialmente
entrecruzado con 0.01 % de TMPTMA42
Figura 15 Técnica de casting utilizada para la formación de membranas43
Figura 16 Esquema de síntesis de catalizadores de Au/carbón vulcan y Pt/Carbón
Vulcan45
Figura 17 Espectros de infrarrojo de los copolímeros antes y después de la
sulfonación51
Figura 18 Calorimetría diferencial de barrido de los materiales de PSAA, PSAAS.
Figura 19 Térmogramas de PSAA y PSAA54
Figura 20 Primera derivada de los térmogramas de los materiales preparados54
Figura 21 Módulos de almacenamiento y pérdida de PSAA55
Figura 22 Tan delta del PSAA56



Figura 23 Espectroscopia de impedancia electroquímica del PSAA en ferrocianuro
de potasio y circuito equivalente del diagrama de Nyquist57
Figura 24 Espectroscopia de impedancia electroquímica del PSAAS en ferrocianuro
de potasio y circuito equivalente del diagrama de Nyquist57
Figura 25 Curva de titulación ácido-base del HCL con NaOH 0.005 M59
Figura 26 Voltamperogramas de un electrodo de platino, sin recubrir y recubierto
de PSAA y PSAAS. En ácido sulfúrico 0.5 M60
Figura 27 Espectros de UV-Vis para las nanopartículas de oro (A) y plata (B) 62
Figura 28 HRTEM de las nanopartículas de Au63
Figura 29 Espectro EDX de las nanopartículas de Au63
Figura 30 HR-TEM de las nanopartículas de plata64
Figura 31 Calorimetría diferencial de barrido de los materiales de PSAA, PSAAS
con nanopartículas de oro y plata65
Figura 32 Análisis termogravimétrico de los materiales de PSAA, PSAAS y con
nanopartículas de oro y plata66
Figura 33 Primera derivada de los térmogramas de los PSAA, PSAAS y con
nanopartículas de oro y plata66
Figura 34 Difracción de rayos X de las nanopartículas de Au en carbón vulcan67
Figura 35 Difracción de rayos X de las nanopartículas de Pt en carbón vulcan68
Figura 36 EDX a nanopartículas de Pt/C Vulcan 80/2069
Figura 37 EDX a nanopartículas de Au/C Vulcan 80/2069
Figura 38 Micrografías de los catalizadores de Au en carbón vulcan70
Figura 39 Micrografías del catalizador de Pt en carbón vulcan71
Figura 40 Voltamperograma de Pt/C sobre el electrodo de carbón vítreo en H2SO4
y MeOH 0.5 M
Figura 41 Voltamperograma de Au/C sobre el electrodo de carbón vítreo en H2SO4
y MeOH 0.5 M



I. RESUMEN

Se sintetizaron y sulfonaron copolímeros parcialmente entrecruzados de estireno/ácido acrílico mediante copolimerización en masa. Por otro lado, también se sintetizaron nanopartículas de oro y plata para ser adicionadas al copolímero y evaluar su efecto mecánico y como catalizadores directamente en la membrana. Considerando que las propiedades mecánicas de los nanocompuestos no permitieron la formación de membranas, se prepararon alternativamente tintas catalíticas de nanopartículas de oro en carbón vulcan y de platino en carbón vulcan (como referencia) para evaluar la actividad catalítica útil para uso en celdas de combustible. Espectroscopia infrarroja mostró los componente de los copolímeros en los materiales sintetizados y el DSC y TGA las diferencias antes y después del proceso de sulfonación. La microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia UV-Vis. y rayos X corroboraron la existencia de las nanopartículas sintetizadas. Estudios de Impedancia electroquímica mostraron la utilidad del copolímero sulfonado como material intercambiador de protones, lo cuál también fue corroborado por voltamperometría cíclica. Esta última técnica también ayudó a corroborar la actividad catalítica de las tintas preparadas de nanopartículas sobre carbón vulcan. Los resultados muestran que el copolímero es útil para intercambiar protones y la tinta catalítica de oro funciona como catalizador de un combustible común (metanol), lo cuál son características indispensables para materiales a utilizar en la generación de energía mediante celdas de combustible.



1. INTRODUCCIÓN

Se cree que la tecnología de las celdas de combustible (FC) son la siguiente generación para solución de energía de alimentación de sistemas estacionarios, dispositivos electrónicos portátiles y vehículos. Con el hidrogeno como combustible, esta tecnología es ambientalmente amigable ya que la generación de energía involucra la reacción de oxidación del hidrogeno en el ánodo, y la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo, dando como único subproducto agua^{1,2}.

Las FC son dispositivos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica, donde involucran una reacción electroquímica, como una batería convencional, con la diferencia de que tienen un suministro continuo y externo de combustible, además de que no requieren de un tiempo para que se carguen. Entre los diferentes tipos de la familia de FC, las celdas de combustible de intercambio iónico (también denominadas "membranas de polímero electrolito") (PEMFC) son las más atractivas candidatas para aplicaciones en la industria automotriz y dispositivos portátiles^{3,4}. Esto es debido a sus ventajas de menor corrosión, simplicidad mecánica, rápida puesta en marcha, alta eficiencia, modularidad y versatilidad⁵.

Los principales componentes de una FC son un ánodo, un electrolito y un cátodo. La oxidación electroquímica de los combustibles como el hidrógeno y pequeñas moléculas orgánicas (SOMs) (como el metanol, etanol, y ácido fórmico) ocurren en el ánodo, y la reducción electroquímica de los oxidantes, se lleva a cabo en el cátodo. En cuanto a los iones generados provenientes del proceso electroquímico de reducción o de oxidación son transportados a través del electrolito, el cual es iónicamente conductor, pero eléctricamente es aislante⁶.

El corazón de una PEMFC está compuesto por una membrana polimérica que presenta capacidades específicas. Particularmente las membranas de las FC exhiben relativamente alta conductividad protónica, y una barrera adecuada a mezclas de combustibles y gases reactantes, además de ser química y mecánicamente estables en el demandante ambiente de las FC⁵. Considerando la variedad de las aplicaciones en las que las PEMFC están desarrollándose, existen



requerimientos de operación únicos; aunque los principales factores críticos para todas las PEFMC de alto desempeño son: 1) Alta conductividad protónica, 2) baja conductividad eléctrica, 3) debe de tener baja permeabilidad a combustibles y oxidantes, 4) bajo transporte de agua a través de difusión y electro-osmosis, 5) estabilidad hidrolítica y oxidativa, 6) buenas propiedades mecánicas tanto en estado húmedo como seco, 7) costo razonable, y 8) capacidad para fabricarlas para uso dentro de un ensamble de electrodos membrana (MEAs)^{4,7}.

Típicamente, las membranas de PEMFC están hechas a base de ionómeros de ácidos polifluorocarbonados sulfonados (PFSA), y el material más conocido es el Nafion, producido por DuPont. También se han desarrollado comercialmente otros materiales similares como el Flemion, producido por Asahi Glass o Aciplex producido por Asahi Chemicals^{5,8}. En el caso de estas membranas, específicamente el Nafion, existen varias limitantes, ya que son de un costo muy alto (hasta US \$700 por metro cuadrado), falta de seguridad durante su manufactura y uso, y otras relacionadas con la temperatura.

Una alternativa a este tipo de membranas, son los polímeros hidrocarbonados, los cuales proveen algunas ventajas sobre las membranas basadas en PFSA. Las membranas hidrocarbonadas son de menor precio, comercialmente disponibles y su estructura molecular les permite la introducción de grupos pendientes polares, con el fin de aumentar la absorción del agua y la conductividad iónica^{8–10}.

Es frecuente utilizar nanotecnología en varios componentes de las PEMFC, con la intención de mejorar el desempeño de las celdas, incrementar su durabilidad y reducir su costo¹⁰. Por ejemplo, se han utilizado electrocatalízadores de metales preciosos como Au y Ag, los cuales usados a un nivel de nanoescala aseguran una alta superficie catalítica minimizando la cantidad de metal precioso y manteniendo un alto desempeño^{6,11}.

Con este enfoque, se han desarrollado polímeros y copolímeros electrolíticos para sustituir a las membranas PFSA, como el caso del copolímero de estireno-ácido acrílico (PSAA) sulfonado¹², el cual tiene aplicaciones electroquímicas, y al



entrecruzarlo con divinilbenceno (DVB) o con trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA) adquiere propiedades mecánicas mejoradas¹³.

En este trabajo de tesis, se pretende continuar las actividades del grupo de trabajo en membranas alternativas para celdas de combustible y llevar a cabo la evaluación de las membranas de PSAA (entrecruzadas y sulfonadas) mediante caracterizaciones electroquímicas.



2. ANTECEDENTES

2.1 Breve reseña histórica sobre las celdas de combustible.

La gran dependencia de los generadores convencionales de energía, como lo son los combustibles fósiles ha dado como resultado el calentamiento global y la contaminación ambiental. Lo anterior ha motivado que en las recientes décadas se haya promovido la investigación y desarrollo hacia nuevos dispositivos generadores de energía, limpios y baratos. Entre estos, las celdas de combustible han sido aceptadas como una alternativa de fuente de energía^{2,14,15}.

De acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos, el químico alemán Christian Friedrich Schönbein fue el primer científico en investigar sobre el fenómeno de las celdas de combustible en 1838. Sin embargo existen otras fuentes que afirman que Sir William Robert Grove fue quien introdujo el concepto de celda de combustible de hidrógeno¹⁶.

A principios de 1933, Thomas Francis Bacon desarrolló la primera celda de combustible creada con oxígeno e hidrógeno. La FC que creó convertía el aire y el hidrógeno directamente en electricidad a través de procesos electroquímicos.

En 1950 el Poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) conocido como teflón, comenzó a estar disponible y fue utilizado en las FC con electrodos de platino y un electrolito ácido, y con electrodos de carbón con un electrolito alcalino. En 1955 Thomas Grubb, químico que trabajo con la compañía de General Electric, modificó el diseño original de las FC, y para los mismos propósitos usó una membrana de intercambio iónico hecha de poliestireno sulfonado como un electrolito. Finalmente Leonard encontró una manera de depositar platino sobre las membranas, y así tener el catalizador para la reacción de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno.

A principios de los 60's la atención se enfocó sobre las celdas de combustible de electrolito ácido y platino como catalizador. Las FC desarrolladas desde 1970 han sido caracterizadas por los siguientes aspectos: supresión de la difusión de gases,



limitante en los electrodos para obtener una mayor área de acción, reducción en los costos de los catalizadores, incremento del desempeño y mayor tiempo de vida.

En 1990 la NASA en conjunto con la universidad del Sur de California desarrollaron la primera celda de combustible de metanol directo (DMFC). En 2007 la compañía automotriz Honda anuncia la producción en masa del modelo FCX Clarity que usa celdas de combustible, y que fueron los primeros vehículos con FC manufacturados en serie.

Actualmente muchos fabricantes trabajan en diferentes aplicaciones con celdas de combustible de diferente naturaleza, desde el sector automotriz hasta en el mercado de teléfonos móviles laptops y dispositivos electrónicos portátiles¹⁵.

2.2 Celdas de Combustible.

Las celdas de combustible, gracias a sus propiedades muy particulares están a punto de crear cambios revolucionarios importantes en el campo de la electricidad. Por definición, las FC son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química de un combustible, sin sufrir combustión, en energía eléctrica. Además en un sistema de celdas de combustible, la energía química relacionada con la reacción electroquímica del combustible con el oxidante, la transforma directamente en agua, calor y electricidad, en el caso de usar hidrógeno (H₂). En resumen las reacciones que se llevan a cabo en las FC pueden ser explicadas de la siguiente manera: El hidrógeno en el ánodo se oxida a hidrógeno ion (el cual es trasportado hacía el cátodo), liberando electrones. Esos electrones se mueven a través del circuito exterior alrededor del cátodo y producen la corriente eléctrica. Las reacciones anódicas y catódicas que se llevan a cabo en las celdas de combustible con gas H₂ en el ánodo se muestran a continuación:

Reacción el ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Reacción en el cátodo: $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$



Estas dos reacciones que se llevan a cabo, se puede ver en un solo esquema y es la reacción global que se muestra a continuación:

Reacción de general de celda: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

La parte más importante y considerada como el núcleo de las celdas de combustible es el ensamble MEA (membrane electrode assembly por sus siglas en ingles), que consiste de dos partes: área de electrocatálisis y membrana y es aquí en donde la producción de corriente eléctrica se lleva a cabo. El rol de la membrana entre los electrodos es la conducción de protones del ánodo al cátodo. Estos iones se mueven hacia el cátodo a través de la membrana electrolítica. En la Figura 1 se muestran los componentes básicos de una PEMFC¹⁷.



Figura 1 Componentes básicos de una celda de combustible.

2.2.1 Tipos de Celdas de Combustible

Existe una variedad amplia de celdas de combustible y cada una se encuentra en diferentes estados de desarrollo, según el avance tecnológico específico. La clasificación más común de las celdas de combustible es de acuerdo al tipo de



electrolito utilizado, el cuál determina su temperatura de operación¹⁸. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los principales tipos de FC, donde se indican sus temperaturas de operación y algunas aplicaciones específicas.

 Tabla 1. Principales tipos de celdas de combustible.

Celda de	Electrolito	Temperatura de	Aplicaciones	
combustible	(ión móvil)	operación (°C)		
Alcalina	Solución		Transporte espacial:	
(AFC)	acuosa	65-220	Apollo Shuttle	
	(OH ⁻)			
Carbonato fundido	Solución de		Estaciones fijas con	
(MCFC)	Li, Na, y K	650	capacidad de potencia	
	(CO ₃ ²⁻)		MW	
Óxido sólido (SOFC)	Óxidos		Sistemas eléctricos	
	refractarios	500-1000	con capacidad de	
	(O2 ⁻)		multi-MW	
Ácido fosfórico	Ácido		Estaciones fijas de 200	
	fosfórico	205		
(FAIC)	(H⁺)		NVV	
Motanol Directo	Polímero		Equipos portátiles de	
(DMFC)	solido	20-90	computación y	
	(H⁺)		telefonía	
Membrana de	Polímero			
intercambio iónico	solido	60 a 100		
(PEMFC)	(H ⁺)			

Actualmente los esfuerzos de investigación se enfocan en conseguir altas densidades de corriente, en cada uno de los diferentes tipos de FC, con la mayor eficiencia posible¹⁹.



En términos generales, la selección del electrolito determina el rango de temperatura de operación de la FC, mientras que la temperatura de operación y la vida útil de la celda de combustible determinan las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de los materiales usados en los componentes de las celdas, como son los electrodos, electrolito, interconectores, colector de corriente, etc.

2.2.1.1 Celda de combustible alcalina (AFC)

Francis Thomas Bacon fue el primero en experimentar con las AFC usando hidróxido de potasio (KOH) como electrolito en lugar de ácidos conocidos desde los primeros experimentos realizados por Grove. Se utiliza KOH concentrado (85 % wt) en celdas de alta temperatura operadas alrededor de los 250 °C y para celdas que operan a temperaturas menores a los 120 °C se utiliza el KOH en concentraciones desde el 35 al 50 % wt. El electrolito es retenido en una matriz (usualmente asbesto) y se puede usar un amplio rango de electrocatalízadores, como son Níquel (Ni), Plata (Ag), óxidos metálicos y metales nobles. El suministro de combustible se limita a los componentes no reactivos, excepto para el hidrógeno¹⁸. El monóxido de carbono (CO) es un desactivador de la celda, y el dióxido de carbono (CO₂) puede reaccionar con el KOH para formar carbonato de potasio (K₂CO₃), alterando al electrolito; incluso las pequeñas cantidades de CO₂ en el aire deben ser consideradas como un veneno potencial para la AFC. En la Figura 2, se observa una AFC y su principio de operación.





Figura 2 Principios de operación de una AFC.

Ventajas: Pueden emplearse a altas y bajas temperaturas, con un inicio rápido dando una alta eficiencia. Utilizan pequeñas cantidades de catalizador y por lo tanto bajos costos, no tienen problemas de corrosión con un sistema de operación simple de bajo peso y volumen de celda.

Desventajas: Son extremadamente intolerantes al CO₂ (desde 350 ppm) y cierta intolerancia al CO. Están limitadas a usar como oxidante y combustible al oxígeno puro o aire libre de CO₂, y en cuanto al hidrógeno debe de ser puro. El emplear un electrolito líquido ocasiona problemas con el manejo de la celda, además de que requieren un tratamiento complejo para la eliminación del agua y tienen un tiempo de vida relativamente corto¹⁵.

2.2.1.2 Celda de combustible de Carbonatos fundidos (MCFC)

El origen de las MFCF se basa en otras celdas de combustible como son las de óxidos sólidos. Como se mencionó anteriormente, durante los años 30's Emil Baur y H. Preis, experimentaron con electrolitos de óxidos sólidos a altas temperaturas y encontraron problemas con la conductividad eléctrica y reacciones químicas no deseadas entre el electrolito y ciertos gases (incluyendo CO). Dos décadas después H.J. Broers y J.A.A. Ketelaar, vieron las limitaciones de los óxidos sólidos, se enfocaron en trabajar con sales fundidas de carbonato y en 1960 desarrollaron una



celda de combustible usando como electrolito una mezcla de carbonatos de sodio, litio y potasio, impregnados en un disco aglomerado poroso de óxido de magnesio, sin embargo descubrieron que la cantidad de energía producida para la cantidad de combustible consumido era menor que la que esperaban obtener¹⁵.

El electrolito usado en este tipo de celdas es usualmente una combinación de carbonatos alcalinos, los cuales son retenidos en una matriz cerámica de óxido de aluminio y litio (LiALO₂). Este tipo de celdas operan a temperaturas de 600 a 700 °C, donde los carbonatos alcalinos fundidos forman una sal altamente conductora, con iones carbonatos que proveen la conducción iónica. En la Figura 3 se observa una MCFC y sus principios de operación.



Figura 3 MCFC y sus principios de operación.

Cada celda puede producir entre 0.7 y 1 V, requieren CO₂ y O₂ como combustibles. El enfoque de desarrollo de las MCFC ha sido en aplicaciones estacionarias y marinas, donde su relativamente gran tamaño y peso y su lento tiempo para iniciar no son problema¹⁸.

Ventajas: Permiten la reformación espontanea interna del combustible generando mucho calor con altas velocidades de reacción y alta eficacia. El no necesitar catalizadores de metales nobles provoca una reducción en sus costos.



Desventajas: Necesita considerarse en su diseño el uso de materiales resistentes a la corrosión, dimensionalmente estables y resistentes. El cátodo de Ni₂O₃ puede disolverse en el electrolito causando un mal funcionamiento. La inestabilidad dimensional pueden causar distorsión cambiando el área activa de los electrodos y tienen una alta intolerancia al azufre en particular el ánodo, ya que es intolerante a más de 1.5 ppm de partículas de azufre en el combustible¹⁵.

2.2.1.3 Celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

A principios de los 30's E. Baur y H. Preis fueron los primeros que llevaron a cabo experimentos con electrolitos de óxidos sólidos, utilizando materiales como el zirconio, lantano e itrio. Las SOFCs emplean un electrolito que conduce iones (O²⁻) del cátodo hacia el ánodo (diferente a las otras celdas). El electrolito que normalmente utilizan estas celdas es normalmente de zirconio. Para los electrodos, se utilizan metales como el níquel o cobalto. Este tipo de celdas trabajan a muy altas temperaturas (~1000 °C) y presiones de 1 atmosfera y cada celda puede producir alrededor de 0.8 a 1 V, y se utiliza para aplicaciones estacionarias o como sistemas de energía auxiliar (APU). En la Figura 4 se observa una celda SOFC y sus principios de operación.



Figura 4 Celda SOFC y sus principios de operación.



Ventajas: Permiten la reformación interna del combustible, son capaces de oxidar cualquier combustible gas, generan mucho calor y las reacciones químicas que se llevan a cabo son muy rápidas obteniéndose una alta eficiencia de la celda. También se pueden trabajar con densidades de corriente mayores en comparación con las MCFC (carbonatos fundidos). Al utilizar electrolito sólido evita los problemas que se tienen con el manejo y no necesita catalizadores de metales nobles.

Desventajas: Para entrar en el mercado, necesitan desarrollar materiales que tengan una suficiente conductividad y que permanezcan sólidos a las temperaturas a las que operan. Deben incrementar su compatibilidad química con los componentes de las celdas, ser dimensionalmente estables y tener alta resistencia. Otra desventaja es que son intolerantes al azufre desde 50 ppm y aún no son una tecnología madura¹⁵.

2.2.1.4 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Este tipo de celdas han tenido un lento desarrollo debido a la baja conductividad de los ácidos. En 1961 G. V. Elmore y H.A. Tanner realizaron experimentos con una batería usando un electrolito que consistía de 35 % ácido y 65 % polvo de silicón sobre teflón. Actualmente se utilizan con ácido fosfórico concentrado al 100 % como electrolito, dándole una temperatura de operación desde 150 a 220 °C a la celda. A bajas temperaturas el ácido fosfórico se comporta como un conductor iónico pobre, además de que el CO envenena gravemente en el ánodo al catalizador de platino (Pt). La matriz más común para mantener el ácido es el carburo de silicio y el ánodo y cátodo son de Pt.

Las PAFCs, son mayormente utilizadas para aplicaciones en sistemas estacionarios. La eficiencia de este tipo de celdas alcanza desde 40 % de producción eléctrica produciendo alrededor de 1.1 V y tolerando el 1.5 % de impurezas de CO. En la Figura 5 se observa una celda PAFC y su principio de operación.





Figura 5 Celda de PAFC y sus principios de operación.

Ventajas: Toleran hasta un 30 % de CO₂ y pueden usarse con aire directamente de la atmosfera. Trabajando a temperatura ambiente pueden causar residuos de calor por cogeneración. Utilizan un electrolito con características estables de baja volatilidad incluso por temperaturas por encima de los 200°C.

Desventajas: Tienen una tolerancias máxima del 2 % de CO y utilizan electrolito líquido que es corrosivo a temperatura ambiente, lo que involucra problemas con el manejo y la seguridad, además de que permiten la entrada de agua que puede diluir el electrolito^{15,18}.

2.2.1.5 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

Desarrolladas en 1990 por la NASA y por la Universidad del Sur de California. Estas celdas están remplazando en algunas aplicaciones a las baterías, ya que tienen mayor tiempo de vida comparándolas con las baterías de ión litio y pueden ser recargadas de una manera simple, que es cambiando el cartucho del combustible. Algunas empresas como Samsung, Toshiba, Hitachi, NEC y Sanyo comienzan a desarrollarlas. Como en las PEMFC estas celdas utilizan una membrana de intercambio iónico, sin embargo, en las DMFC el ánodo extrae el hidrógeno del metanol líquido. Estas celdas muestran una eficiencia del 40 % y pueden trabajar a



temperaturas de alrededor de 130 °C. Algunas de las aplicaciones son empleadas en tamaños pequeño y mediano como fuentes de energía para celulares y laptops. La Figura 6 muestra el funcionamiento básico de una celda MDFC.



Figura 6 Celda DMFC y su funcionamiento básico.

Ventajas: Utilizan un combustible líquido, sin embargo, el tamaño del depósito es menor y puede aprovechar la ventaja de la infraestructura existente. El electrolito es una membrana de intercambio iónico, (similar a las PEMFC)

Desventajas: Tienen poca eficiencia con respecto a las celdas de hidrógeno y necesitan cantidades más grandes de catalizador (metal noble) para la electrooxidación del metanol en el ánodo¹⁵.

2.2.1.6 Celda de combustible de membrana de intercambio iónico (PEMFC)

La tecnología de las membranas poliméricas fue inventadas por la compañías GE a principios de los 60's con los trabajos de T. Grubb y L. Niedrach. Como ya se mencionó, el electrolito en estas celdas de combustible es una membrana de intercambio iónico que es un excelente conductor protónico. El único líquido en este tipo de celdas es el agua, así que la corrosión es mínima. Los electrodos que se utilizan son típicamente de carbón y se usa Pt como electrocatalizador, tanto en el ánodo como en el cátodo o metales como interconectores.



La administración de agua en la membrana es un parámetro crítico para el desempeño eficiente. El combustible alimentado a la celda debe operar bajo condiciones en las cuales el agua como subproducto no se evapore rápidamente, ya que la membrana debe permanecer hidratada. Debido a esa limitación, impuesta principalmente por el polímero, la temperatura de operación es usualmente menor a 100 °C, aunque típicamente es de 60 a 80 °C para mantener el balance de agua. Estas celdas tienen una alta densidad de corriente y pueden variar en su punto de operación para liberar la demanda de energía requerida. En la Figura 7 se observa una PEMFC y su funcionamiento básico.



Figura 7 Celda PEMFC y su funcionamiento básico.

Entre sus aplicaciones se incluyen sistemas de automoción, y dispositivos portátiles para reemplazar baterías recargables. El máximo poder de alimentación por estas celdas es desde 50 W hasta 75 KW. Hoy en día, las PEMFC están alcanzando un alto grado de perfección ya que trabajan fiablemente, exhibiendo un conveniente manejo y buenas características eléctricas.

Ventajas: Gracias a la separación del ánodo y cátodo por la estructura plana y que la celda opera a temperaturas relativamente bajas, aspectos como el manejo, ensamble y espesor son menos complejos que para la mayoría de las celdas. No utilizan un electrolito corrosivo, eliminando el manejo de un ácido o cualquier otro agente fuerte, incrementando su seguridad. Son tolerantes al CO₂ así que pueden



utilizar aire tomado directamente de la atmosfera y trabajan a bajas presiones (1 o 2 bares). Tienen vida útil larga y alta estabilidad de los catalizadores y de las membranas; para producirlas se requiere costos bajos.

Desventajas: son muy sensibles a las impurezas presentes en el hidrógeno y no son tolerantes al CO en cantidades arriba de las 50 ppm, ni a las partículas de azufre. Necesitan cierta humedad en los gases, lo que restringe la temperatura de operación de la membrana, ya que tiene que ser menor a la ebullición del agua. El uso del catalizador de Pt y la membrana de Nafion son muy caros.

2.3 Nanotecnología en las FC

Las nanopartículas metálicas de platino soportadas en carbón son las más comunes para usar como electrocatalízadores para varias reacciones en las PEMFC. Sin embargo, el alto costo de este metal es una barrera para la comercialización a gran escala de este tipo de celdas. Con el fin de reducir el uso del Pt sin sacrificar el desempeño de la celda, se dedican una gran cantidad de esfuerzos hacia la mejora de la utilización, eficiencia y actividad catalítica intrínseca de los catalizadores. Un ejemplo es con el uso de materiales de gran área superficial como el carbono, los nanotubos de carbono o el negro de humo, para que funcionen como soporte para el Pt en forma de nanopartícula.⁵ Sin embargo el Pt es en general químicamente inerte y cambia su estabilidad cuando es expuesto a ambientes electroquímicos hostiles, donde los átomos de la superficie se disuelven y migran formando aglomerados de nanopartículas y generando una pérdida del área de superficie, actividad y densidad de corriente.

La dispersión de las nanopartículas de catalizadores metálicos se consigue cuando están soportados firmemente sobre carbón, depende de la interacción entre ellos y de las propiedades intrínsecas de los soportes. Por otra parte, la actividad electro catalítica es altamente dependiente de la morfología y tamaño de partícula de los metales electro catalíticos.

Numerosos esfuerzos de investigación indican que la actividad de catalizadores de Pt puede ser mejorada con aleaciones con metales de transición como Fe, Co, o Ni,



y se ha reportado también que nanopartículas de oro (Au) mejoran la actividad catalítica del electrocatalizador¹.

Actualmente, está en investigación varios métodos de síntesis para preparar soportes de los electrocatalízadores metálicos. Esos métodos se basan en la impregnación, electrodeposición por paso de potencial, procesamiento coloidal y vía reducción de las sales en solución.

2.4 Evaluación de PEM's

Se han desarrollado diferentes métodos electroquímicos para el estudio y diagnóstico de las PEMFCs. Algunas de las diferentes técnicas más conocidas y que se han utilizado para el estudio de este tipo de celdas son: la curva de polarización, interrupción de la corriente, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica.

La curva de polarización es el método más común de presentación y discusión para el desempeño de las PEMFC. En esta técnica el potencial de la celda es graficado contra la corriente de la celda (o densidad de corriente), en diferentes condiciones de operación. Usualmente la gráfica se separa en tres o más partes, y se cree que cada parte tiene una pérdida de rendimiento dominante.

En la técnica de interrupción de la corriente, la carga óhmica es liberada casi inmediatamente de la celda de combustible y el cambio de voltaje es graficado versus el tiempo. Este método es empleado en ocasiones para investigar la pérdida óhmica en las FC.

En la técnica de voltamperometría cíclica, se incrementa linealmente el voltaje y hace un barrido hacia atrás mientras la corriente se registra, y la gráfica resultante de voltaje-corriente tiene picos en potenciales relacionados a las reacciones electroquímicas del sistema.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es un método de diagnóstico y de modelado bien establecido que ha sido usado ampliamente en la



electroquímica debido a su flexibilidad y precisión que permite cubrir un amplio rango de aspectos de las celdas de combustible¹⁴.

2.5 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

Es muy conocido que la conductividad iónica es la propiedad más importante de una membrana, dado que sin ésta, la membrana no puede ser utilizada en las celdas de combustible. También se ha reportado que esta propiedad depende de otros factores, como: pre tratamiento de la membrana, estado de hidratación, la humedad relativa del ambiente y la temperatura. Para las PEMs la conductividad depende del número de grupos ácidos y su capacidad de disociación en el agua, la cual es acompañada por la generación de protones; se ha demostrado que entre más grande sea el grado de sulfonación mayor es la conductividad. Cuando la capacidad de absorción de agua aumenta la conductividad iónica también lo hace²⁰.

La caracterización de la capacidad de intercambio iónico (IEC) en PEMs, cuyas unidades son mmol·g⁻¹, se define como el número de milimoles de H⁺ (nH⁺) por unidad de masa de la membrana seca $(m_{seca})^{21}$.

 $IEC = nH^+/m_{seca}$

2.6 Conductividad Protónica de la membrana

Como se mencionó en la introducción y considerando celdas de hidrógeno, la conductividad protónica es uno de los factores críticos en la fabricación de PEMs, la cual correlaciona directamente el desempeño de la celda y puede ser la característica más significante de las membranas para PEMFC. La conductividad protónica de polímeros sulfonados es altamente dependiente de la cantidad de grupos ácidos sulfónicos, es decir con sus valores de IEC. Los polímeros sulfonados usualmente tienen altos valores de IEC, exhibiendo alta conductividad protónica. Sin embargo altos valores de IEC, pueden impartir algunos efectos negativos en las propiedades de las PEMs debido a la estabilidad dimensional, resistencia del agua y esfuerzos mecánicos. Los Valores IEC y la conductividad protónica de las PEM tienen límites superiores²².



En las PEM, el trasporte de los protones sucede entre las estructuras hidratadas conectadas con los iones fijos cargados negativamente (iones sulfonato, iones fosfonatos, grupos de los iones carboxilatos, etc.) o mediante la ayuda de moléculas de agua que se encuentran dentro de la membrana. El mecanismo de cómo se lleva acabo el transporte de protones es muy compleja, aunque los mecanismos vehicular o de saltos (hopping) son bien aceptados para el transporte de protones¹⁷.

Estudios realizados por lse y Kreuer, sugirieron el concepto de alambre de protones, este modelo propone la conducción del H+ a través de una cadena de moléculas de H₂O como se muestra en la figura 8²³.



Figura 8 Representación del proceso de salto y reorientación de cargas para la conducción protónica en tres pasos.

Existe una gran demanda por los materiales que muestran alta conducción de protones en el campo de las celdas de combustible, dentro de la siguiente generación de fuentes de energía alternativas. En particular, las PEMFC funcionan con hidrógeno como combustibles y a temperatura ambiente, requiriendose membranas de polímeros de alta conducción de protones con el fin de obtener una alta tensión por densidad de corriente en la celda de combustible. Por lo tanto, muchos investigadores se han centrado en el desarrollo de membranas de este tipo para lograr la comercialización temprana de PEMFC²⁴.



2.7 Absorción de agua

Los polielectrolitos son materiales altamente higroscópicos debido a la presencia de grupos iónicos, es por esto que se puede esperar que en altos contenidos de humedad puedan solubilizarse; por lo que las propiedades sensibles a la humedad se deterioran rápidamente. Esto puede solucionarse mediante la adición de monómeros hidrófobos para la construcción de una red entrecruzada, que reduzca la solubilidad del material en agua, mejorando la durabilidad y la estabilidad de los mismos. Existen también polímeros conductores capaces de absorber agua, cambiando así su conductividad y por lo tanto proporcionando las características de un sensor de humedad. Estas propiedades han sido ampliamente usadas en diversas áreas tales como la salud, la industria de la transformación, el monitoreo ambiental, el almacenamiento, etc.; gracias a sus importantes ventajas como bajo costo y fácil preparación¹³.

2.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ha demostrado ser una poderosa técnica para investigar las propiedades electroquímicas de materiales, incluyendo gases, líquidos e interfaces de electrodos conductores en diferentes áreas de investigación. Es una técnica útil para el análisis de sistemas electroquímicos como lo son sistemas de corrosión y baterías. En comparación con técnicas electroquímicas de corriente directa (CD), la EIS tiene grandes ventajas y puede proveer una gran riqueza de información acerca de los sistemas estudiados. También, debido a la pequeña perturbación en la señal de la corriente alterna (AC), la respuesta del electrodo está en la región lineal del potencial.

La conductividad protónica se obtiene generalmente de las mediciones de la resistividad de la conducción protónica de la membrana contra el flujo de corriente, ya sea directa (CD) o alterna (AC). A pesar de la simplicidad del método DC, deben considerarse al aplicar el método, la polarización, la distribución del potencial químico, y los cambios de reacción; tanto para los métodos de dos y cuatro terminales. El método de cuatro terminales se usa generalmente para medir la resistividad de conductores iónicos de baja resistencia, debido a la reducida



resistencia interfacial y polarización; mientras el método de dos terminales es restrictivamente aplicable a mediciones de resistividad en materiales con alta resistencia con valores por encima de 10⁶ ohms²⁴.

La ley de Ohm define la resistencia R, en términos del cociente del voltaje *V* sobre la corriente *I*. Ese uso es limitado para un resistor ideal en un sistema CD, el cual es independiente de la frecuencia. La relación entre la resistencia, corriente y voltaje puede ser expresada como:

$$R = \frac{V}{I}$$

Sin embargo, los sistemas electroquímicos reales exhiben comportamientos mucho más complejos. Por lo tanto para un sistema electroquímico, se usa la impedancia en lugar de la resistencia. La impedancia de un sistema electroquímico (definido como $Z(\omega)$), relacionando la corriente y el voltaje, están expresados de la siguiente manera:

$$Z_R(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = R$$

Donde V(t) y I(t) son mediciones de voltaje y corriente en un sistema CA. La técnica que mide la impedancia en un circuito eléctrico de CA es llamada espectroscopia de impedancia de Corriente Alterna. Si la espectroscopia de impedancia es usada en un sistema electroquímico, esta técnica es generalmente llamada espectroscopia de impedancia electroquímica, conocida como EIS, y que típicamente puede ser expresada en coordenadas cartesianas:

$$Z(\omega) = Z_{re} + Z_{im}$$

Donde Z_{re} (ò Z') y Z_{im} (ó Z'') son las partes real e imaginarias respectivamente de la impedancia²⁵.



2.9 Diagramas de Nyquist

Generalmente, la EIS puede ser presentada en una grafica o diagrama de Nyquist o Bode, los cuales son representaciones de la impedancia como una función de la frecuencia. Aunque la representación gráfica más común de experimentos de impedancia son los diagramas Nyquist, los cuales son más ilustrativos que los Bode; aún cuando estos últimos pueden proveer información adicional.

Algunos de los diagramas Nyquist para sistemas electroquímicos se muestran en la figura 9. El resultado común es un semicírculo, donde la parte de la alta frecuencia esta dado por la resistencia de la solución (para celda de combustible, principalmente por la resistencia de la membrana) y la amplitud del semicírculo está dada por la resistencia de la transferencia de carga²⁵.



Figura 9 Diagramas típicos de Nyquist para sistemas electroquímicos.



3. Objetivo General.

Sintetizar membranas de copolímeros de poli(estireno-co ácido acrílico) entrecruzadas y sulfonadas para evaluarlas electroquímicamente y analizar su factibilidad de emplearlas en celdas de combustible. También involucra la síntesis de nanopartículas de oro y plata y su incorporación en las membranas, así como la evaluación electroquímica de nanocatalizadores de oro y platino en una capa catalítica soportados sobre carbón vulcan.

3.1 Objetivos particulares

> Llevar cabo la síntesis del polímero de PSAA parcialmente entrecruzado con el agente TMPTMA.

> Sulfonar los copolímeros con ácido sulfúrico.

> Síntesis de nanopartículas de oro y plata

> Mediante la preparación de tintas catalíticas de oro y platino (metal de referencia) evaluar la capa catalítica mediante voltamperometría cíclica.

Evaluar el desempeño de las membranas mediante técnicas electroquímicas.


4. Definición del Problema

Las PEMFC están acaparando la atención de muchos investigadores ya que son una alternativa para producir energía eléctrica que puede ser aplicada, tanto en dispositivos portátiles como en sistemas de automoción. Una desventaja de este tipo de celdas es que utilizan como electrolito membranas de intercambio iónico del tipo PFSA, comercialmente Nafion, Flemion o Aciplex, las cuáles son de alto costo y presentan problemas con la humedad en las membranas, lo que es un factor crítico en este tipo de celdas. Otro componente empleado en las celdas de combustible son los electrocatalizadores, y al igual que la membrana el alto costo de estos es una de los principales factores del porque aun no se han empleado a gran volumen las celdas de combustibles.

Considerando lo anterior, es importante buscar alternativas en los dos componentes de mayor costo en una celda de combustible (membrana de intercambio protónico y electrocatalizadores), para ampliar las opciones en la manufactura de celdas de combustible y promover un mayor consumo, que a su vez sea más la energía eléctrica obtenida a partir de fuentes renovables.



5. Contribución científica

Con este proyecto se pretende continuar el desarrollo de membranas PS/AA sulfonadas, las cuales tienen características para aplicaciones electroquímicas. Específicamente, en este trabajo se realizará la evaluación de estas junto con las tintas catalíticas de Au y Pt, lo que permitirá conocer la factibilidad de reproducir este tipo de membranas y de ser utilizadas en celdas de combustible de hidrógeno.

5.1 Hipótesis

El copolímero de Poli(estireno-co-ácido acrílico) puede convertirse en un candidato a material polimérico para membranas en celdas de combustible, cuando se entrecruza parcialmente para proveer propiedades mecánicas convenientes, y cuando se sulfona para impartir conductividad iónica; al mismo tiempo, el grupo sulfónico y el grupo carboxílico del ácido acrílico proveerán la higroscopicidad necesaria para la conducción protónica. Los nanocatalizadores sintetizados de oro y plata podrán sustituír parcialmente a los catalizadores tradicionales de platino.

6. Metodología

La metodología desarrollada durante este proyecto de tesis se resume a continuación en la figura 10.





Figura 10 Resumen de la metodología implementada.

6.1 Síntesis de poli (estireno-co-ácido acrílico)

Para obtener el copolímero se utilizó una relación molar de 94/6 % mol de estireno con ácido acrílico, además de utilizar 0.01 % mol de TMPTMA (trimetacrilato de trimetilol propano) para entrecruzar parcialmente el copolímero. Esta reacción se llevó a cabo en masa utilizando 0.05 % molar de BPO (peróxido de benzoílo) como iniciador, en un reactor a 250 rpm en atmosfera inerte, con una temperatura de 100 °C y durante 2 horas. Después de transcurrido el tiempo de reacción se agregó acetona para finalizar la reacción y 5 min después se agregó metanol para precipitar el copolímero. El copolímero obtenido fue secado a 40 °C en una estufa de vacío.



La figura 11 muestra una fotografía del reactor utilizado a las condiciones mencionadas.



Figura 11 Sistema utilizado para la reacción de copolimerización del estirenoácido acrílico entrecruzado con TMPTMA.

Una vez que el polímero fuese secado, se caracterizó por espectroscopia FTIR para asegurar la estructura deseada. En la figura 12 se muestra la reacción química de copolimerización del estireno con el ácido acrílico entrecruzados con TMPTMA.





Figura 12 Reacción de la síntesis de copolimerización del Poli(Estireno-co-ácido acrílico) parcialmente entrecruzado.

6.2 Sulfonación del copolímero PSAA

La reacción de sulfonación del copolímero se realizó en el mismo reactor donde se realizó el copolímero. Se colocaron 6 gramos de PSAA disueltos en diclorometano a 25°C, después se agregó el agente sulfonante (H₂SO₄ conc.) en relación molar al 100 % con respecto a la cantidad teórica de anillos bencénicos en el copolímero. La reacción de sulfonación fue llevada a cabo a 40°C por un periodo de 2 horas en atmósfera inerte a 250 rpm. Estas condiciones de sulfonación fueron seleccionadas con base en las propiedades obtenidas del material y que fueron reportadas en trabajos previos²⁶, ; la intención del sulfonante es alcanzar un grado alto de intercambio iónico. En la figura 13 se muestra la estructura química del copolímero sulfonación.





Figura 13 Estructura del copolímero sulfonado.



Figura 14 Sistema de reacción de sulfonación del PSAA 94/6 parcialmente entrecruzado con 0.01 % de TMPTMA.



6.3 Preparación de membranas

Una vez obtenido y caracterizado el copolímero sulfonado, se lleva a cabo la preparación de membranas mediante la técnica de casting, para lo cual se utilizó una concentración de 0.5 mg de copolímero sulfonado en 3 ml de tetrahidrofurano (THF). La solución del copolímero fue colocada sobre una superficie de teflón, nivelada y totalmente plana, para que la formación de la membrana se llevara a cabo por evaporación del solvente. La figura 15 permite observar la técnica llevada a cabo.



Figura 15 Técnica de casting utilizada para la formación de membranas.

6.4 Síntesis de catalítizadores metálicos

6.4.1 Síntesis de Nanopartículas

Se prepararon las nanopartículas de oro y plata mediante la técnica de reducción de sales en solución acuosa, utilizando respectivamente ácido auroclorhídrico (HAuCl₄) y nitrato de plata con citrato de sodio como estabilizador. La morfología y el tamaño de las nanopartículas fueron controlados con la temperatura y con los medios de reacción y posteriormente caracterizadas mediante sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas.

6.4.1.1 Síntesis de nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro se sintetizaron mediante el método de reducción química de una sal precursora de oro en medio acuoso. Para esto se preparó una solución



de 3.9×10^{-3} M de HAuCl₄ (marca Sigma Aldrich grado ASC 99%) diluyendo 8 µL en agua desionizada en un matraz aforado de 50 mL. Esta solución se colocó en un matraz bola de 3 salidas con agitación magnética, calentando lentamente hasta 60 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se incrementó al máximo el flujo de calor de la manta de calentamiento hasta llegar a los 90 °C. Estando la solución en 90° se suspendió el calentamiento y se agregó una alícuota de 5 ml de una solución 0.04 M de citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇.H₂O, marca JT Baker grado reactivo) al matraz, para continuar con el calentamiento al máximo y mantener la solución en reflujo por 20 minutos. Durante este periodo se logró observar un cambio de color en la solución, de transparente a un color rojizo, indicando así la formación de las nanopartículas de oro.

6.4.1.2 Síntesis de nanopartículas de plata

La síntesis de estas nanopartículas se realizó también utilizando el método de reducción química de una sal precursora, en este caso una sal de plata en medio acuoso. 10 ml de una solución acuosa 1.47x10-³ M de AgNO₃ (Sigma Aldrich 99 % puro) se colocaron en un matraz bola de una boca sumergido en baño de hielo y con agitación magnética, al que se le adicionó una alícuota de 10 ml de una solución 5.45x10⁻³ M de citrato de sodio (mismo utilizado para las NPs de oro). Después de 5 minutos se añadió 1 ml de una solución 9.69x10⁻⁴ M de borohidruro de sodio (Aldrich grados ASC 98% puro), que es el agente reductor responsable por la formación de las nanopartículas. Debido a que las partículas de plata son fotosensibles, se tomó la precaución de cubrir el matraz con papel aluminio para impedir el paso de la luz.

6.4.2 Síntesis de catalizadores de oro y platino soportados en carbón vulcan

La preparación de las nanopartículas de oro y platino al 20 % en peso soportadas en carbón vulcan XC-72R fueron preparadas mediante el método de etilenglicol, el cual fue usado como solvente junto con agua desionizada empleando 45 y 5 mL respectivamente. En estos solventes se adicionó 80% en peso de carbón vulcan XC-72R (Cabot) y fue colocado en un baño de ultrasonido por 10 minutos.



Seguido a esto se colocó en un matraz bola junto con el 20 % en peso de la solución del Metal (ácido cloroaúrico o ácido hexacloroplatinico (H₂PtCl₆. 6H₂O, ambos de la marca Sigma Aldrich grado ACS), y se dejaron en agitación durante una hora; se ajusta el pH a un valor de 10 usando una solución de 0.1 M NaOH (marca JTBaker grado reactivo). Posteriormente se calentó la solución por un tiempo de 3 horas a 130 °C para el caso del Pt y 160 °C para el Au, para después quedarse en agitación toda la noche. Al siguiente día la solución se filtró y se lavó con agua desionizada, para finalmente secarse a 60 °C por 12 horas. La figura 16 muestra un esquema general de síntesis después de los 10 min. en el baño ultrasónico.



Figura 16 Esquema de síntesis de catalizadores de Au/carbón vulcan y Pt/Carbón Vulcan.



6.5 Caracterización de las Membranas

6.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo fue usada para verificar la estructura molecular de los copolímeros sintetizados, evaluando la presencia de los comonómeros y los grupos sulfónicos. Se utilizó un espectrofotómetro Nicolet N6700, con un accesorio ATR para analizar las películas de copolímeros; se utilizaron 25 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

6.5.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio en número (Mn) y promedio en peso (Mw) de los copolímeros se determinaron en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC), marca Waters Alliance 2695 con un detector de índice de refracción Waters 2414. Como fase móvil se utilizó THF grado HPLC con un flujo de elución de 1 mL/min.

6.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las temperaturas de transición vítrea (Tg) de los polímeros de interés se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q200 marca TA Instruments, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

6.5.4 Análisis Termo gravimétrico (TGA)

Para los análisis de TGA se pesaron 5 mg de los copolímeros sintetizados y se colocaron en la canastilla del equipo TGA QA 500, las muestras se calentaron de 30°C a 750°C a una velocidad de 10°C/min bajo una de nitrógeno y después una atmosfera de oxígeno.

6.5.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El ensayo de la técnica de DMA se realizó con un equipo Q800 de la marca TA instruments con el método de cantilever simple en modo flexión. Se programó una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde 20 hasta 120 °C, a una frecuencia de 1 Hz y 20 µm de amplitud de oscilación.



6.5.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica fue utilizada para obtener los diagramas de Nyquist de los polímeros PSAA y PSAAS y evaluar la resistencia a la conducción iónica de los materiales sintetizados, las mediciones se llevaron a cabo en un equipo potenciostato SP-300 de la marca Bio Logic. El modo de operación fue potenciostático (-0.2mV), aplicado en un rango de frecuencias de 2-30 mHz en potencial de circuito abierto, colectando 10 puntos por cada década. Estos parámetros fueron aplicados al electrodo de trabajo recubierto con PSAA y PSAAS en una celda electroquímica, con $k_3Fe(CN)_6$ 0.5 M con KCL 0.1 M como electrolito.

6.5.7 Capacidad de Intercambio Iónico

Las membranas utilizadas en celdas PEMFC se caracterizan por su capacidad de intercambio protónico (IEC-Ion Exchange Capacity (mmol·g⁻¹)), definida como el número de milimoles de H⁺ (nH⁺) por unidad de masa de la membrana seca en gramos: IEC= n H+/m_{seca}. Las membranas se protonaron por inmersión en una solución de HCI 1 N durante 48 horas y posteriormente se sumergieron en 50 ml de NaCI 1 M durante otras 48 horas para producir el intercambio iónico entre los protones de la membrana y los iones sodio, finalmente valorar la solución con NaOH 0.005 M hasta punto de equivalencia. Las membranas se protonan con HCI 1 N, eliminándose el exceso de agua e introduciéndose en una estufa de vacío a 80 °C hasta obtener un peso constante (m_{seco}). Para esta medida se ha utilizado un equipo de valoración potenciométrica utilizando un pH-metro marca Corning. Cuando la membrana esta hidratada se generan más caminos de conducción protónica.

6.5.8 Voltamperometría Cíclica

Con la idea general de investigar la conductividad protónica de los polímeros sintetizados, los materiales no sulfonados y sulfonados fueron analizados electroquímicamente en un potenciostato/galvanostato de la marca Bio Logic SP 300 con una celda típica de tres electrodos. Un electrodo comercial de disco de Pt (0.018 cm²) fue utilizado como electrodo de trabajo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCI 3.0 M para los experimentos y exclusivamente



para la evaluación del electrodo de trabajo recubierto se utilizaron dos alambres de Pt, uno como electrodo de referencia y otro como electrodo auxiliar. Los datos fueron adquiridos y tratados con el software EC-Lab V.10.23.

Para asegurar que los polímeros sulfonados realmente funcionan como membranas conductoras de protones, se llevó a cabo el análisis de voltamperometría cíclica, colocando a los polímeros en forma de recubrimiento mediante la técnica dip coating sobre un electrodo de Pt.

Los copolímeros fueron disueltos en THF y la solución fue usada para recubrir el electrodo de Pt mediante la técnica de "dip coating"²⁷. Una vez inmerso el electrodo se permitió la evaporación del solvente a temperatura ambiente, por un periodo de 24 horas, hasta la formación de un recubrimiento del electrodo con el copolímero.

Las voltamperometrías cíclicas fueron obtenidas en una solución de H₂SO₄ 0.5 M con N₂-saturado a 100 mVs⁻¹ en un intervalo de potencial de -250 a 1250 V/SCE. Previo a las mediciones, el circuito de potencial abierto (OCP por sus siglas en ingles) fue monitoreado hasta que la diferencia de potencial entre la interface de la solución y el Pt/película fue menos de 5 mV por 10 minutos²¹. También se realizó un pulido mecánico del electrodo con "polish" de diamante (0.10µm) con agua sobre una tela especial, luego se pulió con alúmina (0.050µm) y al final se realizó un pulimiento electroquímico en una solución de acido sulfúrico 0.5 M.

Para evaluar la capacidad electrolítica de los catalizadores se utilizo también esta técnica, por lo que se empleó un electrodo de trabajo de carbón vítreo donde se depositó en su superficie 15 µL de la tinta catalítica preparada conteniendo el nano catalizador a evaluar.



6.6 Caracterización de nanocatalizadores

6.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-VIS)

Las nanopartículas de oro y plata fueron analizadas para obtener la absorción del plasmon resonante de dichos catalizadores sintetizados en tamaño nanométrico en solución acuosa. Se utilizó un espectrofotómetro de la marca Shimadzu multi-Spec-1501 aplicando 25 barridos de 300 a 700 nm con resolución de 1nm.

6.6.2 Microscopia de transmisión Electrónica (TEM) y EDS

Con esta técnica se realizó la evaluación de la morfología, y el tamaño de partícula de las nanopartículas de Ag y Au; así como las de Au y Pt que fueron sintetizadas y soportadas al mismo tiempo en carbón vulcan. La preparación de las muestras consistió en tomar una pequeña cantidad de las nanopartículas para dispersarlas en una mezcla de etanol/agua destilada, utilizando ultrasonido durante 15 minutos. Con la ayuda de las pinzas se tomó la rejilla de cobre, y posteriormente se introdujo haciendo un movimiento semicircular para que las nanopartículas de Pt, quedaran sobre la rejilla, para que después por evaporación del solvente quedaran solo las nano partículas y así evaluarlas en el microscopio electrónico de transmisión Titan ETEM (300kV). Aprovechando las muestras se realizó EDS para conocer la composición de las mismas.

6.6.3 Difracción de Rayos X

Con la finalidad de obtener información acerca del ordenamiento cristalino de los catalizadores sintetizados se les realizó una caracterización de rayos x. Para esto se colocó una pequeña cantidad de los catalizadores en solido en el porta muestra del equipo difractómetro de rayos x D5000 de la marca SIEMENS. Las muestras fueron analizadas en un rango de ángulos de 0 a 65°.

6.6.4 Voltamperometría Cíclica

Las tintas catalíticas de oro y platino también fueron evaluadas por voltamperometría cíclica utilizando un electrodo de carbón vítreo del mismo tamaño. Se efectuó el mismo pulido del electrodo (como se mencionó en la sección



6.5.7), pero en este caso colocando una capa en el electrodo de 15 μlitros de la tinta catalítica y dejando secar por 24 horas. La tinta catalítica se evaluó en una celda electroquímica que contenía metanol en una concentración de 0.5 M en un medio ácido de H₂SO₄ 0.5 M. El análisis se llevó a cabo en el mismo potencial a una velocidad de 20 mV/s.



7. Resultados

7.1 Caracterización de la síntesis de Poli(estireno-co-ácido acrílico)

7.1.1 Espectrofotometría de Infrarrojo

En la figura 17 se observan los espectros de infrarrojo del copolímero sintetizado antes y después de la sulfonación. En el espectro del PSAA se identifican claramente las absorciones entre 3200-3500 cm⁻¹ correspondiente a los grupos OH del ácido acrílico, en 3100-3000 cm⁻¹ se pueden observar las bandas que son características del enlace C-H de aromáticos, correspondientes a los anillos bencénicos del estireno. Por otro lado, la absorción en 2925 cm⁻¹ ocurre debido al estiramiento asimétrico de CH₂ y la absorción en 2852 cm⁻¹ es referente al estiramiento simétrico de CH₂. Las absorciones en 1600, 1492 y 1450 cm⁻¹ son vibraciones características del estiramiento del anillo bencénico (C=C) del poliestireno y en 1240 cm⁻¹ se presenta la absorción referente al estiramiento del ácido acrílico. Las señales descritas corroboran la presencia del ácido acrílico y del estireno en la estructura molecular del copolímero²⁹.



Figura 17 Espectros de infrarrojo de los copolímeros antes y después de la sulfonación.

El primer indicio que confirma la incorporación del grupo SO₃H se muestra por el ensanchamiento de la banda entre 3500-3100 cm⁻¹, correspondiente a la absorción



del grupo OH del ácido sulfónico. Otra región característica donde se observan absorciones relativas a compuestos sulfonados, es entre 1400-1000 cm⁻¹. Las absorciones correspondientes al grupo SO₃⁻ ocurren entre 1390-1290 cm⁻¹, para el estiramiento asimétrico y entre 1190-1120 cm⁻¹ para el estiramiento simétrico.

También se observa una absorción en 1182 cm⁻¹ y otra en 1029 cm⁻¹, que corresponden precisamente a los estiramientos asimétrico y simétrico del SO₃⁻ que a su vez confirma que el polímero PSAA fue efectivamente sulfonado^{30–32}.

7.1.2 Cromatografía de Permeación en Gel

El copolímero PSAA y el copolímero sulfonado PSAAS fueron analizados para conocer su peso molecular mediante la técnica de GPC. Los resultados obtenidos mediante esta técnica indican que el PSAA tiene un Mw (peso molecular en peso) de 258,345 g/mol y un Mn (peso molecular en número) = 104,331 g/mol con una polidispersidad de 2.47. Los resultados arrojados por este método de análisis para el caso del polímero sulfonado fueron de Mw= 87,575 g/mol y Mn=26,603 g/mol con una polidispersidad de 3.28. Se observa una notable disminución en el peso molecular después del proceso de sulfonación, sugiriendo que junto a la reacción de sulfonación sucede una degradación, posiblemente causada por reacciones de entrecruzamiento y descarboxilación en las cadenas polimericas³¹. Sin embargo, aún con peso molecular de esta magnitud, las propiedades mecánicas del polímero sulfonado son buenas para seguir utilizándose como membranas.

7.1.3 Caracterización térmica del Polímero

Para obtener información acerca de las características térmicas de los materiales preparados, los copolímeros fueron caracterizados mediante DSC, TGA y DMA.

7.1.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la figura 18 se observan los térmogramas de DSC obtenidos tanto para el copolímero PSAA, el sulfonado PSAAS, así como para el PSAAS con Au y Ag. Es posible observar las temperaturas de transición vítrea, las cuales son de 109 °C y 91 °C para el copolímero PSAA y el sulfonado PSAAS respectivamente; estos



valores son congruentes con los reportados para este tipo de copolímeros, particularmente a los reportados con anterioridad en nuestro mismo grupo de trabajo¹³.





7.1.3.2 Análisis Termogravimétrico

Los copolímeros sintetizados fueron evaluados por TGA para conocer su comportamiento en la descomposición térmica y sus térmogramas y correspondientes derivadas se pueden observar en la figura 19 y 20, respectivamente. Es posible observar que existe una descomposición del material polimérico a partir de 300 °C para el copolímero, mientras que el copolímero sulfonado (PSAAS) inicia su principal descomposición un poco antes, además de presentar pérdida de material entre 100 y 200 °C.





Figura 19 Térmogramas de PSAA y PSAA.





La curva de la derivada nos muestra un pico simple y bien definido para el copolímero, lo cual se dispersa y amplía para el material sulfonado. Muy probablemente el proceso de sulfonación, que involucra tratamiento con ácido sulfúrico, sensibiliza al material. La pérdida inicial de material corresponde a



humedad absorbida por el copolímero sulfonado, ya que es un material muy higroscópico.

7.1.3.2 Análisis Dinámico Mecánico

El copolímero de PSAA fue caracterizado mediante DMA, observándose sus módulos de almacenamiento y pérdida en la figura 21 y su curva de Tan delta en la figura 22. Puede observarse el modulo elástico con un valor de 745 Mpa, el cual comparado con los valores de los copolímeros sintetizados en trabajos previos del mismo grupo de trabajo²⁶, tiene características en propiedades mecánicas más rígidas, pero suficientes para formar una membrana. Mediante esta técnica de DMA es posible conocer la transición vítrea del copolímero, la cual es de 74 °C según la curva de Tan delta. Para los copolímeros sulfonados no fue posible obtener información por DMA, debido a que los materiales obtenidos después del casting, fueron más frágiles y se fracturaban, dificultando la medición mediante esta técnica.



Figura 21 Módulos de almacenamiento y pérdida de PSAA.





Figura 22 Tan delta del PSAA.

7.1.4 Caracterización electroquímica de los polímeros sintetizados.7.1.4.1 Espectroscopia de Impedancia electroquímica.

Con la finalidad de evaluar la conductividad protónica, se realizaron estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica a los copolímeros PSAA y PSAAS en solución de ferrocianuro de potasio 0.05 Molar. Las figuras 23 y 24, muestran los diagramas Nyquist del PSAA y PSAAS respectivamente, los cuales presentan curvas con formas de semicírculo en la región de alta frecuencia, que acorde con la literatura indica que se está presentando un fenómeno capacitivo. Este fenómeno representa la resistencia de la membrana, dado por la transferencia de carga. Ambos diagramas también presentan una región en el cual se observa un fenómeno de impedancia de Warburg (alta frecuencia) que describe el transporte de masa de especies electroactivas. También se muestran los respectivos circuitos equivalentes²⁵ para cada uno de los diagramas.









Figura 24 Espectroscopia de impedancia electroquímica del PSAAS en ferrocianuro de potasio y circuito equivalente del diagrama de Nyquist.



En la figura 23 se observa el circuito equivalente donde CPE significa elemento de fase constante que está relacionado con la resistencia de la membrana por lo tanto pertenece a la resistencia del semicírculo, W representa la difusión de Warburg que corresponde en el diagrama de Nyquist a la línea en 45º después del semicírculo y la R_{ct} corresponde a la resistencia por transferencia de carga. El cirquito equivalente del PSAAS, que se muestra en la figura 24, corresponde a un sistema electrolítico de un electrodo bloqueado, donde los ciclos del circuito equivalente corresponden a los semicírculos de izquierda a derecha.

En el diagrama de impedancia del PSAA puede observarse que se generan resistencias óhmicas de hasta 242 k Ω , mientras que para el material sulfonado (PSAAS) la resistencia ohmica fue de solo 2.2 m Ω (figura 24). Lo anterior significa obviamente que el material sulfonado ejerce menor resistencia al transporte iónico en evaluación, lo que a su vez sugiere que este material puede ser utilizado como membrana en celdas de combustible.

7.1.4.2 Capacidad de Intercambio Iónico

La capacidad de intercambio iónico (IEC) se realizó mediante una titulación ácidobase del HCI formado por el intercambio protónico de la membrana, dicha curva de titulación se puede observar en la figura 25. Se observa que el punto de equilibrio se encuentra a un pH de 6.85, con 11.5 mL gastados de solución titulante. Dicho valor es utilizado para calcular el valor de IEC de la membrana (según descrito en la sección experimental). La tabla 2, muestra los valores de IEC calculados para el copolímero sulfonado (PSAAS) y su comparación con el Nafion 117 y otro material similar preparado en condiciones diferentes (reacción en solución y con solo 20% de sulfonación-PSAAS-s), por el mismo grupo de trabajo. Con respecto a este último se observa que tanto electroquímicamente como en cuestiones de transporte iónico, el PSAAS tiene mejores propiedades, las condiciones de síntesis y la comparación electroquímica de estos materiales fue reportada de manera detallada²⁷.





Figura 25 Curva de titulación ácido-base del HCL con NaOH 0.005 M.

Tabla 2,	capacidad	de	intercambio	iónico y	absorción	de	agua,	para	el	PSAAS,
PSAAS-s	y el nafion ²	<u>27</u> .					-	•		

	PSAAS	Nafion 117	PSAAS-s
IEC (meq/g)	0.4132	0.87	0.0007
Absorción de agua	9.35	23.20	0.03

En esta misma tabla 2 se muestran también los valores de absorción de humedad, obtenidos por simple evaluación gravimétrica de las membranas antes y después de haber sido hidratadas durante 24 horas en agua desionizada, se anexa los valores reportados para una membrana de Nafion 117 como referencia²⁰. El copolímero preparado presenta valores altos de IEC, con una absorción de agua moderada, sugiriendo que la humedad no es muy relevante para el transporte de los iones; que a su vez implica una mejora por la independencia tradicional de este proceso con el porcentaje de agua en la membrana.



7.1.4.3 Voltamperometría cíclica

Los estudios de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo recubriendo el electrodo de platino con los copolímeros sintetizados y la figura 26 muestra los voltamperogramas correspondientes para el electrodo de Pt sin recubrimiento, el recubierto de PSAA y el recubierto con PSAAS.



Figura 26 Voltamperogramas de un electrodo de platino, sin recubrir y recubierto de PSAA y PSAAS. En ácido sulfúrico 0.5 M.

Cuando el electrodo no tiene recubrimiento alguno, la curva muestra un voltamperograma típico de oxidación reducción del Pt en medio acido, la oxidación se lleva acabo de 100 a 800 mV y la reducción de 100 a -300 mV. La señales de observadas en -510 a -650 mV corresponde a adsorción/desorción de Hidrogeno^{19,33}. Este perfil de las curvas de I vs E es consistente con curvas reportadas previamente^{1,34,35}. Para el caso de la curva correspondiente al material no sulfonado (PSAA) se puede observar claramente que este copolímero no permite el paso de los protones desde el electrolito hacia el electrodo de Pt, y por lo tanto no se lleva a cabo la reacción redox del metal; sin embargo, para el caso del



copolímero sulfonado (PSAAS), se observa un voltamperograma muy similar al del electrodo sin recubrir, sugiriendo que si existe capacidad del material para la transportación de protones hacia el electrodo.

Considerando que las señales de adsorción desorción del hidrogeno no están bien definidas y que no están en la misma posición que la curva de referencia (sin recubrimiento), debe mencionarse que es probable se deba a los mecanismos de carga y transportación diferentes entre los dos casos, pero que no es uno de los objetivos de este trabajo; sin embargo es razonable suponer que los protones de los grupos sulfónicos SO₃H en el PSAAS juegan un papel importante durante este proceso²⁷.

7.2 Nanopartículas de oro y plata

Uno de los objetivos de este trabajo es la evaluación de los efectos de tintas catalíticas de nanopartículas de oro y plata embebidos en la membrana polimérica de PSAAS; considerando que fueron sintetizadas, se discuten los resultados relacionados con ellas.

7.2.1 Espectrofotometría UV de las nanopartículas de oro y plata.

Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas mediante UV-Vis y los resultados se muestran en la figura 27A y 27B, para Au y Ag respectivamente. En estas graficas se observan las bandas de absorción correspondientes a estas nanopartículas, las cuales están en 520 nm para oro^{36–38} y 429 nm para la plata²⁶⁻²⁸. La posición del plasmon resonante de estos metales están dentro de los rangos que mencionan diferentes autores para la síntesis en su tamaño nanométrico.





7.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las nanopartículas de oro se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión y su microfotografía se observa en la figura 28. Se lograr observar que las nanopartículas cuentan con diferentes tamaños, que van desde los 3 a 15 nm; en esta misma figura, del lado derecho se observa un acercamiento de una de ellas que muestra un diámetro de 10 a 12 nm y su difractograma que indica la distancia interplanar (d=0.2333 nm) que corresponde al plano del Au (111) y de acuerdo con



lo reportado⁴². La naturaleza de la nanopartícula es corroborado con el análisis EDX, que se observa en la figura 29.



Figura 28 HRTEM de las nanopartículas de Au.



Figura 29 Espectro EDX de las nanopartículas de Au.

La figura 30 muestra las microfotografías TEM de las nanopartículas de plata. Puede observarse que las nanopartículas tienen un tamaño aproximado de 10 a 25 nm,



un poco mayores a las de oro, con un patrón de difracción correspondiente a los planos cristalográficos de (111) (200) (220) para la plata y que es muy semejante a los reportados por otros autores⁴¹.



Figura 30 HR-TEM de las nanopartículas de plata.

donde además se puede observar claramente el patrón de difracción tomado en el área seleccionada en la imagen del lado izquierdo, este patrón de difracción es muy semejante a los reportados por otros autores⁴¹ donde reportan los planos cristalográficos de (111) (200) (220) para la plata.

7.3 Caracterización del copolímero cargado con nanopartículas

7.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

En esta sección se muestran también los resultados de DSC y TGA de los copolímeros sintetizados y adicionados con las nanopartículas de oro y plata. Sin embargo, estos materiales no fueron evaluados con la técnica de DMA, ya que no tenían buenas propiedades mecánicas que permitieran la preparación de probetas para poder analizarlas.



La figura 31 muestra os resultados del DSC, donde se puede observar que el PSAA tiene su Tg en la temperatura esperada, mientras que el copolímero sulfonado (PSAAS) muestra la reducción ya antes observada después del proceso de sulfonación (discutido previamente). Por otro lado, el PSAAS con NPs de Ag, tiene un el valor de transición vítrea de aproximadamente 87 °C, casi igual al copolímero solo, mientras que el copolímero con NPs de oro muestra dos valores de Tg, uno a 93 y otro en 136 °C. Este fenómeno es inusual en copolímeros al azar, sin embargo se puede atribuir a la presencia de bloques o segmentos de homopolímeros interaccionando con las partículas de oro manométricas ya que sus transiciones independientes corresponden; resultados similares donde se observan ambos segmentos son reportados por Mohammed y colaboradores en su trabajo de estudio de transición vítrea de mezclas de Poli(estireno)nitrado/poli (ácido acrílico)⁴³.



Figura 31 Calorimetría diferencial de barrido de los materiales de PSAA, PSAAS con nanopartículas de oro y plata.

Las figuras 32 y 33 corresponden a los TGA y derivadas de las curvas del TGA, respectivamente, y es posible observar un comportamiento de degradación térmica, muy similar al PSAAS sin nanopartículas, ya discutidas previamente.





Figura 32 Análisis termogravimétrico de los materiales de PSAA, PSAAS y con nanopartículas de oro y plata.



Figura 33 Primera derivada de los térmogramas de los PSAA, PSAAS y con nanopartículas de oro y plata.



Considerando que los copolímeros sulfonados cargados con nanopartículas de oro o plata formaron películas muy frágiles y quebradizas, no fue posible analizar los materiales mecánicamente por DMA.

7.4 Caracterización de catalizadores de Pt y Au en carbón vulcan.

7.4.1 Rayos X y EDS

Los catalizadores sintetizados de Au y Pt, soportados en carbón vulcan, se caracterizaron mediante difracción de Rayos X y sus correspondientes difractogramas se pueden observar en las figuras 34 y 35 donde se identifican los patrones de difracción característicos para los catalizadores de Au y Pt sintetizados. En la figura 34 es posible observar la difracción de rayos X para el caso de las nanopartículas de oro soportadas en carbón vulcan. En la región de 38.1° se observa la difracción del Au (111), en 44.3° el Au (200), el pico 64.5° corresponde al Au (220) y el de 77.4° al plano cristalográfico Au (311) estos patrones de difracción, coinciden con lo que reportan diferentes autores^{39,44–46}.



Figura 34 Difracción de rayos X de las nanopartículas de Au en carbón vulcan.







Para los catalizadores de platino soportados en Carbón Vulcan también se muestran los picos característicos de estos en las señales de difracción a 37°, 45° y 65° para los planos cristalográficos de (111), (200) y (220) respectivamente y que coinciden con los trabajos de diferentes autores^{1,38,47,48} (Figura 35). En estos difractogramas también se pude observar un pico común a 25°, característico del carbón, como lo reporta Wang en su trabajo⁴⁷.

En las figuras 36 y 37, se muestran los EDS de los catalizadores de Au y Pt, que fueron obtenidos al momento de caracterizarlos microscópicamente mediante el TEM. En estas figuras se muestra el análisis elemental realizados a los catalizadores de Au y Pt preparados, en donde se puede observar claramente la presencia de Pt en el caso de la figura 36, y en la figura 37 es posible observar de manera clara que el elemento oro está presente en la muestra analizada. Estos análisis dan más soporte, a que la presencia de los catalizadores Au y Pt, fueron sintetizados y obtenidos en forma metálica.





Figura 36 EDS de nanopartículas de Pt/C Vulcan 80/20



Figura 37 EDS de nanopartículas de Au/C Vulcan 80/20.



7.4.2 Análisis Microscópico de los catalizadores

Las nanopartículas de oro y platino soportadas en carbón vulcan fueron observadas por microscopía electrónica para asegurar que se encontraban dentro del soporte carbonoso. La figura 38 muestra las imágenes correspondientes al catalizador de oro soportado en carbón vulcan, de lado izquierdo se muestra una nanopartícula de oro de aproximadamente 33 nm en alta resolución, así como el patrón de difracción que corresponde a este metal; además, del lado derecho se observan un conjunto de nanopartículas sobre el soporte (carbón vulcan), con su respectivo patrón de difracción, corroborando que si es esta nanopartícula presente en el soporte carbonoso.



Figura 38 Micrografías de los catalizadores de Au en carbón vulcan.

Por otro lado, la figura 39 muestra las nanopartículas de platino sobre el soporte carbonoso; del lado izquierdo se pueden observar nanopartículas con tamaño aproximado de 3-5 nanómetros y al igual que las del lado derecho es posible observar que se encuentran soportadas sobre el carbón vulcan. También se puede observar el patrón de difracción, el cual muestra la distancia interplanar (d=0.1886 nm) de la estructura cristalina, probablemente del Pt (200) correspondiente a la nanopartícula, ya que coincide con el que se reporta en la literatura⁴⁹. Igualmente se corrobora la existencia del platino en el soporte carbonoso.





Figura 39 Micrografías del catalizador de Pt en carbón vulcan.

7.4.3 Voltamperometría cíclica de los catalizadores.

Debido a que la mezclas de copolímeros sulfonados con las nanopartículas de oro y plata no mostraron buenas propiedades mecánicas, se definió mezclar nanopartículas de oro con carbón vulcan para evaluar electroquímicamente, haciendo lo mismo con nanopartículas de platino como metal de referencia.

Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica del metanol para comprobar la actividad catalítica del platino (metal de referencia) y la figura 40 muestra el voltamperograma obtenido para la catálisis de metanol en la celda electroquímica.





Figura 40 Voltamperograma de Pt/C sobre el electrodo de carbón vítreo en H₂SO₄ y MeOH 0.5 M.

El voltamperograma obtenido es característico de la oxidación de metanol utilizando Pt como catalizador y el voltamperograma muestra la forma reportada por otros autores⁵⁰, donde se observa la oxidación del metanol en un potencial de 300 a 700 mV en el sentido anódico y una reducción en 600 a 150 mV en el sentido catódico.

También se comprobó la actividad catalítica del nanocatalizador de Au, al oxidar metanol, como se puede observar en la figura 41. Los picos de oxidación y reducción pueden ser observados en los potenciales de 850 mV, en el sentido anódico y en sentido catódico, de 600 a 400 mV, respectivamente. El voltamperograma tiene la forma característica de este proceso, como lo reportan


diferentes autores^{1,50–52}, con la pequeña diferencia de que el voltamperograma obtenido llega hasta un potencial de 980 mV aproximadamente.



Figura 41 Voltamperograma de Au/C sobre el electrodo de carbón vítreo en H₂SO₄ y MeOH 0.5 M.

Comparando los resultados en cuestiones de corriente generada de los voltamperogramas obtenidos con las nanopartículas de Au y Pt sobre carbón Vulcan y tomando en cuenta que se evaluaron de la misma manera, solo cambió el metal catalizador, se puede decir que el electrodo de Au generó más corriente; alrededor de 0.18 mA, contra 0.09 mA generados por la oxidación del metanol catalizada con Pt; aunque en términos de potencial esta reacción ocurre a potenciales menores.

De esta manera, podemos observar que los nanometales sintetizados directamente sobre el carbón vulcan para formar la capa catalítica, están efectivamente



funcionando para catalizar la reacción redox del metanol (es mejor el oro por generar más corriente)

8. Conclusiones.

8.1 De la síntesis de los materiales poliméricos.

Se logró llevar a cabo la síntesis del PSAA en una relación molar de 94:6, parcialmente entrecruzado con 0.01 % de TMPTMA. Posteriormente el copolímero fue efectivamente sulfonado con ácido sulfúrico, tal como fue corroborado por FTIR mediante la aparición de los respectivos grupos funcionales en el material obtenido.

Mediante la técnica de reducción de sales, fueron sintetizados los catalizadores de oro y plata en tamaño nanométrico, esto se comprobó mediante la técnica de HRTEM, y el plasmon resonante por espectroscopia UV-Vis. Estas nanopartículas se adicionaron al 4% en el copolímero sulfonado, sin embargo, las membranas resultantes después del proceso de casting no tuvieron propiedades mecánicas útiles como membranas (frágiles). Por lo que no pudo continuarse el trabajo de caracterización y evaluación con ellas.

Como alternativa al estudio de catálisis, se preparó una tinta catalítica mediante síntesis directa de nanopartículas de Au y Pt en carbón vulcan. Los estudios de TEM y EDS corroboraron su existencia y mediante rayos X se amplió la caracterización al obtener los planos cristalográficos y asegurar que estaban soportados en el carbón. Su actividad catalítica fue corroborada mediante voltamperometría cíclica de metano en medio ácido.

En cuanto a la capacidad de intercambio protónico del copolímero sulfonado, con respecto al no sulfonado, fue evaluado mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica, cuando un electrodo de trabajo fue recubierto con los copolímeros y se obtuvo un voltamperograma clásico del platino recubierto con el copolímero sulfonado. Los experimentos de impedancia dieron a conocer resultados que comprueban diferencias en la resistencia óhmica entre los materiales poliméricos sintetizados, antes y después de la sulfonación.



Finalmente, se concluye que las membranas sintetizadas, así como los nanocatalizadores preparados, muestran factibilidad para utilizarse como materiales en una celda de combustible.

9 Trabajo a Futuro

Llevar a cabo los experimentos electroquímicos que cumplan con la finalidad de evaluar la capacidad catalítica de los metales sintetizados en tamaño nanométrico, así como la capacidad de evaluar el transporte protónico a través del PSAAS sintetizado

Evaluar la capacidad del PSAAS para trabajar en condiciones reales de una celda de combustible.



10. Referencias

- 1. Wang, C. *et al.* Multimetallic Au/FePt₃ nanoparticles as highly durable electrocatalyst. *Nano Lett.* **11**, 919–26 (2011).
- Abdullah, N. & Kamarudin, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. *J. Power Sources* 278, 109–118 (2015).
- 3. Du, B. *et al.* PEM fuel cells: status and challenges for commercial stationary power applications. *JOM* **58**, 45–49 (2006).
- Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R. & McGrath, J. E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem. Rev.* 104, 4587–611 (2004).
- 5. Daletou, M. K., Kallitsis, J. & Neophytides, S. G. in *Interfacial Phenomena in Electrocatalysis* (ed. Vayenas, C. G.) **51**, 369 (Springer New York, 2011).
- 6. Wang, X. & Wang, S. in *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology* (ed. Zang, L.) 393–424 (Springer London, 2011).
- Hombrados, a. G. *et al.* Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy. *J. Power Sources* 151, 25–31 (2005).
- 8. Yee, R. S. L., Rozendal, R. A., Zhang, K. & Ladewig, B. P. Cost effective cation exchange membranes: A review. *Chem. Eng. Res. Des.* **90**, 950–959 (2012).
- 9. Smitha, B., Sridhar, S. & Khan, a. a. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *J. Memb. Sci.* **259**, 10–26 (2005).
- Merlano, N. P. M. & Lucas, E. A. toscano. Evaluación de una membrana de intercambio protónico obtenida a partir de copolímero de éster acrílico y estireno para su aplicación en una celda de combustible. (Universidad de cartagena, 2013).
- Trogadas, P., Parrondo, J., Mijangos, F. & Ramani, V. Degradation mitigation in PEM fuel cells using metal nanoparticle additives. *J. Mater. Chem.* 21, 19381 (2011).



- 12. da Silva, L. *et al.* Humidity and pH sensor based on sulfonated poly-{styreneacrylic acid} polymer. *Mater. Sci. Eng. C* **29**, 599–601 (2009).
- Benavides, R., Oenning, L., Paula, M. & Silva, L. Da. Properties of Polystyrene/Acrylic Acid Membranes After Sulphonation Reactions. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 17, 85–90 (2014).
- Rezaei Niya, S. M. & Hoorfar, M. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review. *J. Power Sources* 240, 281–293 (2013).
- 15. Andújar, J. M. & Segura, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 2309–2322 (2009).
- Grimes, P. G. Historical pathways for fuel cells. *IEEE Aerosp. Electron. Syst. Mag.* 15(12), 1–10 (2000).
- Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 9349–9384 (2010).
- 18. EG&G Technical Services, I. *Fuel cell handbook*. (2004).
- 19. Hernández S *et al. Celdas de Combustible*. (Sociedad Mexicana del Hidrógeno, 2010).
- Othman, M. H. D., Ismail, A. F. & Mustafa, A. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application – A Review.
 5, 1–36 (2010).
- 21. Fernández, F. J. Síntesis y caracterización de membranas híbridas organoinorgánicas para su uso en pilas de combustible . (Universidad politecnica de valencia, 2008).
- Mosa, J. & Aparicio, M. Cerámica y Vidrio fosfowolfrámico obtenidas por solgel para pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC). *Bol. Soc. Esp. Ceram V. 46* 46, 267–272 (2007).
- 23. MONDACA, E. E. V. ESTUDIO DE LA INTERFASE ELECTRODO/ELECTROLITO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO



PEM MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA. (Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2006).

- Lee, C. H., Park, H. B., Lee, Y. M. & Lee, R. D. Importance of Proton Conductivity Measurement in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7617–7626 (2005).
- Yuan, X.-Z. .., Song, C., Wang, H. & Zhang, J. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. (Springer London, 2010). doi:10.1007/978-1-84882-846-9
- Oenning, L. W. Entrecruzamiento, sulfonación e incorporación de nanopartículas metálicas en membranas de poli (estireno-co-ácido acrílico) y su implicación en celdas de combustible. (Centro de Investigación en Química Aplicada, 2012).
- Benavides, R. *et al.* Electrochemical comparison of two sulfonated styrene PEM membranes synthesized by different methods. *J. Appl. Electrochem.* 45, 1211–1215 (2015).
- 28. Angulo, G. *et al.* Cyclic voltammetry studies of n-type polymers with nonalternant fluoranthene units. *Electrochim. Acta* **54**, 1584–1588 (2009).
- Zhang, J., Li, J., Huang, L. & Liu, Z. Gradient copolymers of styrene-methyl acrylate and styrene-acrylic acid by organostibine-mediated controlled/living radical polymerization and their glass transition behaviors[†]. *Polym. Chem.* 4, 4639–4647 (2013).
- 30. Silverstein M.Robert, Webster X. Francis, K. J. D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Organic Chemistry (2005).
- Melo, L., Benavides, R., Martínez, G., Da Silva, L. & Paula, M. M. S. Degradation reactions during sulphonation of poly(styrene-co-acrylic acid) used as membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **109**, 343–352 (2014).
- 32. Yang, J. *et al.* Benzimidazole grafted polybenzimidazoles for proton exchange membrane fuel cells. *Polym. Chem.* **4**, 4768 (2013).
- 33. Ávila-García, I., Plata-Torres, M., Domínguez-Crespo, M. A., Ramírez-



Rodríguez, C. & Arce-Estrada, E. M. Electrochemical study of Pt–Pd, Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Sn/C in acid media for hydrogen adsorption–desorption reaction. *J. Alloys Compd.* **434-435**, 764–767 (2007).

- Conway, B. E., Angerstein-Kozlowska, H., Sharp, W. B. a. & Criddle, E. E. Ultrapurification of water for electrochemical and surface chemical work by catalytic pyrodistillation. *Anal. Chem.* 45, 1331–1336 (1973).
- Lim, B.-R. *et al.* Fabrication and Characterization of High-activity Pt/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Bull. Korean Chem. Soc.* 31, 1577– 1582 (2010).
- 36. Amendola, V. & Meneghetti, M. Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV
 vis Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 113, 4277–4285 (2009).
- C. Martínez, J., A. Chequer, N., L. González, J. & Cordova, T. Alternative Metodology for Gold Nanoparticles Diameter Characterization Using PCA Technique and UV-VIS Spectrophotometry. *Nanosci. Nanotechnol.* 2, 184– 189 (2013).
- Osonga, F. J. *et al.* Greener synthesis and characterization, antimicrobial and cytotoxicity studies of gold nanoparticles of novel shapes and sizes. *RSC Adv.* 6, 2302–2313 (2016).
- Singh, S. *et al.* Cytotoxic and genotoxic assessment of glycolipid-reduced and -capped gold and silver nanoparticles. *New J. Chem.* **34**, 294 (2010).
- 40. Galazzi, R. M. *et al.* The importance of evaluating the real metal concentration in nanoparticles post-synthesis for their applications: A case-study using silver nanoparticles. *Talanta* **146**, 795–800 (2016).
- Annamalai, J. & Nallamuthu, T. Green synthesis of silver nanoparticles: characterization and determination of antibacterial potency. *Appl. Nanosci.* 6, 259–265 (2015).
- Wu, S. *et al.* Green synthesis of gold nanoparticles using aspartame and their catalytic activity for p-nitrophenol reduction. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 213 (2015).



- Al-najjar, M. M., Halim, S. & Hamad, E. The Glas Transition Temperaure of Nitrated Polystyrene / Poly (Acrylic Acid) Blends. *polymer engineering and science* 36, 2083–2087 (1996).
- Yan, W., Petkov, V., Mahurin, S., Overbury, S. & Dai, S. Powder XRD analysis and catalysis characterization of ultra-small gold nanoparticles deposited on titania-modified SBA-15. *Catal. Commun.* 6, 404–408 (2005).
- Cardoso, E. *et al.* Acute and chronic administration of gold nanoparticles cause DNA damage in the cerebral cortex of adult rats. *Mutat. Res.* 766-767, 25–30 (2014).
- Liu, J. *et al.* Performance improvement of activated nanoporous carbon supported gold catalyst as an anode for direct borohydride–hydrogen peroxide fuel cells. *RSC Adv.* 4, 17129 (2014).
- Wang, X., Wang, H., Wang, R., Wang, Q. & Lei, Z. Carbon-supported platinum-decorated nickel nanoparticles for enhanced methanol oxidation in acid media. *J. Solid State Electrochem.* **16**, 1049–1054 (2011).
- Wu, F., Liu, Y. & Wu, C. Preparation of Pt/C Nanocatalysts by Ethylene Glycol Method in Weakly Acidic Solutions. *J. Mater. Sci. Technol.* 26, 705–710 (2010).
- 49. Khanal, S. *et al.* Synthesis, characterization, and growth simulations of Cu-Pt bimetallic nanoclusters. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1371–9 (2014).
- Luo, J. *et al.* Electrocatalytic oxidation of methanol: carbon-supported gold– platinum nanoparticle catalysts prepared by two-phase protocol. *Catal. Today* 99, 291–297 (2005).
- Borkowska, Z., Tymosiak-Zielinska, A. & Nowakowski, R. High catalytic activity of chemically activated gold electrodes towards electro-oxidation of methanol. *Electrochim. Acta* 49, 2613–2621 (2004).
- 52. Hernández, J., Solla-Gullón, J., Herrero, E., Aldaz, A. & Feliu, J. M. Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaline media: Unusual electrocatalytic activity. *Electrochim. Acta* **52**, 1662–1669 (2006).

