



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LA
POLIANILINA Y SU INTERACCIÓN EN EL AMBIENTE
DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM**

Tesis que presenta

MANUEL ANTONIO DZUL ALCÁZAR

En opción al título de

MAESTRO EN MATERIALES POLIMERICOS

Mérida, Yucatán, México
Enero de 2008



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México a enero de 2008

Manuel Antonio Dzul Alcázar

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis (Dra. Mascha A. Smit) por su apoyo tanto académico como humano a lo largo de estancia en el CICY.

A los que me ayudaron con la realización de este proyecto, tanto como a Tanit Toledano Thompson, aportando datos para la comparación del material y con su amistad.

A mis tutores y revisores por tomar el tiempo de revisar este proyecto, y a mis compañeros y amigos que me brindaron su amistad y conocimientos en algunos aspectos del proyecto.

A mi familia que siempre me apoyo a lo largo de mi vida y a la formación como persona.

A mis padres que me han brindado todo su amor, comprensión, cariño y apoyo tanto moral como económico.

Al proyecto 47066 del CONACYT por el apoyo otorgado y al proyecto 18975, del Fondo Mixto del Estado de Quintana Roo por las facilidades otorgadas en la realización del proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado con el número de registro el 191594. En la duración a lo largo del proyecto.

Agradezco a mi amor y esposa por su apoyo y su infinito amor que me ayuda a superarme ante todo. Te amo vida mía

Gracias.....

ÍNDICE

	PÁGINA
INDICE DE TABLAS.....	iv
INDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO 1	
ANTECEDENTES.....	6
1.1. Celda de Combustible.....	6
1.1.1. Operación.....	6
1.1.2. Tipos de Celdas de Combustible	9
1.1.3. Aplicaciones de celdas de combustible.....	11
1.1.4 Ventajas y Desventajas.....	12
1.2. Polímeros Electroconductores	13
1.2.1 Historia	13
1.2.2. Dopado de polímeros electroconductores	14
1.2.2.1. Teoría de bandas	16
1.2.2.2. Conductividad en polímeros.....	19
1.3. Polianilina	22
1.3.1. Anilina	22
1.3.2. Polianilina (PAni)	23
1.3.3. Síntesis.....	24
1.3.3.1. Polimerización química.....	24
1.3.3.2. Polimerización electroquímica	25

1.3.4. Propiedades de la polianilina (PAni)	28
1.3.4.1. Propiedades eléctricas de la polianilina	28
1.3.4.2. Propiedades reversibles de la polianilina	28
1.3.4.3. Propiedades Mecánicas	31
1.3.5. Voltamperometría cíclica (VC)	31
CAPITULO 2	
METODOLOGÍA	36
2.1. Construcción de electrodos de Platino	36
2.2. Polimerización.....	38
2.3. Voltamperometría Cíclica.....	39
2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	40
2.5. Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	41
2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	42
CAPITULO 3	
RESULTADOS	44
3.1. Polimerización.....	44
3.2. Voltamperometría Cíclica (VC).....	48
3.2.1 Comparación de sustratos	48
3.2.2 Voltamperometría Cíclica en ambiente controlado	54
3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	62
3.4. Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	65
3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	68
CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	75
BIBLIOGRAFÍA	76
ANEXOS	81

ANEXO 1	82
ANEXO 2	83
ANEXO 3	84

INDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1.1. Aplicaciones para diferentes tipos de celdas de combustible y las potencias requeridas.....	11
Tabla 2.1 Pasos de polimerización potenciodinámica.....	39
Tabla 2.2 Condiciones de operación de la celda electroquímica	40
Tabla 2.3 Condiciones de preparación de las muestras de PANi, para TGA.	41
Tabla 2.4 Condiciones de pretratamiento de PANi antes de realizar espectroscopia de FTIR	42
Tabla 2.5 Condiciones de PANi el estudio en MEB y magnificaciones utilizadas para obtención de las micrografías	43

INDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1. Principios de una celda de combustible	7
Figura 1.2. Variación típica del potencial con la corriente para una celda de combustible ^[3] .	9
Figura 1.3. Ganadores del premio Nóbel en Química, año 2000	14
Figura 1.4. Formación de los orbitales de enlace y antienlace, banda de valencia, banda de conductividad y banda prohibida	16
Figura 1.5. Diagrama mostrando las bandas prohibidas relativas y su relación con la conductividad del material	18
Figura 1.6. Clasificación de materiales según su conductividad.	20
Figura 1.7. Representación esquemática de la estructura de bandas de: (a) un polímero neutro aislante; (b) un polímero con polarón; (c) un polímero con un bipolarón y (d) un polímero con bandas bipolarónicas ^[15] .	21
Figura 1.8. Unidad básica de anilina	23
Figura 1.9. Estados de oxidación de la polianilina, 1A, y 2A son derivados de la amina mientras que 1S y 2S son derivados de sales de amonio.	24
Figura 1.10. Polimerización electroquímica de la anilina a polianilina	27
Figura 1.11. Voltagrama de PANi sobre electrodo de carbón vítreo en 1M HCl _(aq) ; a 50 mV/s; la estructura y el color cambian cuando ocurre un cambio en el potencial el pH de la segunda reacción redox	29

Figura 1.12. Protonación y reacciones redox entre varios estados de la PANi	30
Figura 1.13. Tipos de voltagramas	32
Figura 1.14. Señal de potencial triangulada	33
Figura 1.15. Ejemplo de una curva de voltamperometría cíclica	34
Figura 2.1. Barras de acero inoxidable 304 antes de ser embebidas con la resina epóxica	37
Figura 2.2. Embebedor de electrodos: a) componentes, b) interior del embebido, c) orificios del embebido con diámetro de 10 mm, d) ensamblado completo	37
Figura 2.3. Celda electroquímica para pruebas en ambientes de aire, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno	40
Figura 3.1. Polimerización potenciodinámica de PANi en diferentes sustratos: a) fibra de carbón, b) disco de acero inoxidable SS304 de 0.28 cm ² de área, c) disco de platino de 0.20 cm ² de área y d) disco de carbón Vítreo de 0.20 cm ² de área	45
Figura 3.2. Polimerización por VC de PANi sobre electrodo de Pt en un electrolito de 0.1 M H ₂ SO ₄ a 25 mV/s, 30 ciclos.	46
Figura 3.3. Polimerización por método galvanostático de muestras de PANi depositado sobre platino en solución acuosa de 0.1 Mnilina + 0.1 M H ₂ SO ₄ .	47
Figura 3.4. Voltagramas de platino (azul) y carbón vítreo (verde) obtenidos por VC en 0.1 M de H ₂ SO ₄ , presentando último ciclo (tres ciclos realizados) a 25 mV/s.	49

Figura 3.5. Voltagramas a diferentes velocidades de barrido de PAni/CV y PAni/Pt, a un intervalo de potencial de -600 a 1000 mV, en un electrolito de 0.1 M H ₂ SO ₄	50
Figura 3.6. VC de PAni sobre Platino (Pt4) a un barrido de 25 mV/s en una solución de 0.1 M H ₂ SO ₄ , en condiciones estándar de presión y temperatura	52
Figura 3.7. Voltamperometría cíclica de PAni sobre carbón vítreo (CV) a 25 mV/s en una solución de 0.1 M de H ₂ SO ₄ , en condiciones estándar de ambiente y temperatura	53
Figura 3.8. Voltagramas de PAni sobre CV a 25 mV/s a temperatura-ambiente y 60 °C.	54
Figura 3.9. Celda electroquímica de cinco bocas	55
Figura 3.10. Voltagrama de PAni sobre platino a= 0.20 cm ² , ambiente nitrógeno, electrolito 0.1 M H ₂ SO ₄ , con agitación continúa	56
Figura 3.11. Voltagrama de PAni sobre platino (a= 0.20 cm ²), bajo aire, con agitación continua	57
Figura 3.12. Voltagrama de PAni sobre P (abajo)t y PAni sobre CV (arriba), en ambiente rico en oxígeno, electrolito 0.1 M H ₂ SO ₄ con agitación continua ambos sustratos con un área efectiva de 0.2 cm ²	58
Figura 3.13. VC en ambiente de Hidrógeno: a) PAni sobre Pt (a = 19.63 cm ²) y, b) PAni sobre CV (a = 0.1963 cm ²), ambas en condiciones estándar y a 60 °C, en un electrolito de 0.1 M H ₂ SO ₄ con agitación continua	61

Figura 3.14. Termogramas de PANi con un barrido de 10 °C/min en una ambiente de nitrógeno. a- con un pre-tratamiento de 90 min en 0.1 M de H ₂ SO ₄ a temperatura ambiente b- con un pre-tratamiento de 90 min en 0.1 M de H ₂ SO ₄ a 60 °C	63
Figura 3.15. TGA y DTG de muestras de polianilina. A) pre-tratamiento a 60 °C en una solución de 0.1 M de ácido sulfúrico durante 90 min .y b) pre-tratamiento de 90 min en 0.1 M de H ₂ SO ₄ a Temperatura ambiente	64
Figura 3.16. Espectros de FTIR de polianilina con tres diferentes pre-tratamientos: a) temperatura ambiente, reducida, b) temperatura ambiente, oxidada y c) 60 °C, oxidada	66
Figura 3.17. Micrografías de fibra de carbón a) sin polímero, b) con polímero (depositado por vía potenciodinámica)	68
Figura 3.18. Micrográfica de polimerización galvanostático de PANi sobre fibra de carbón a 0.3 mA/cm ² durante 23 min en una solución acuosa de 0.1 M anilina en 0.1 M H ₂ SO ₄	69
Figura 3.19. Micrografías para PANi preparado en diferentes condiciones de polimerización y en dos diferentes sustratos	70
Figura 3.20. Tamaño de partícula en dos sustratos diferentes: AC) acero inoxidable de tipo 304 de 0.29 cm ² de área y Pt) disco de platino de 0.20 cm ² de área, deposito potenciodinámico	71

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de una caracterización de la polianilina (PAni) en un ambiente controlado en laboratorio de celda de combustible tipo PEM. Recientemente se han reportado la aplicación de diversos polímeros electroconductores en celdas de combustible tipo PEM o DMFC, como soporte para catalizador o recubrimiento anticorrosivo para platos bipolares. Sin embargo, no se conocen estudios extensos para determinar como afecta el ambiente de una celda de combustible a la polianilina en términos de estabilidad y propiedades térmicas.

Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica (VC), en un electrolito acuoso de 0.1 M de H_2SO_4 , presentan similitud en los procesos oxido-reducción de la PAni. En un medio saturado con hidrógeno (H_2) a temperatura ambiente, solo se presenta la oxidación de PAni, sin embargo, a 60 °C se observa también la oxidación del H_2 a potenciales de -200 mV. Los análisis de TGA determinan que PAni es estable hasta 175 °C y en temperaturas de operación de una celda de combustible tipo PEM. Los espectros de infrarrojo presentan diferencias entre muestras oxidadas y reducidas en el intervalo de banda de 1356 a 1390 cm^{-1} correspondientes a la vibración de estiramiento de C-N-. Las muestras oxidadas y pre-tratadas en 0.1 M de H_2SO_4 a 60 °C presentan espectros similares a muestras reducidas. Las micrografías presentan diferencias entre muestras reducidas y oxidadas por el tamaño de partícula de 1 a 3 micras y 1 a 5 micras, respectivamente. La PAni puede ser utilizada como cátodo para la oxidación del hidrógeno.

ABSTRACT

In this work the results are presented of the characterization of polyaniline (PAni) characterization in a simulated atmosphere of Proton Exchange Membrane fuel cell (PEM). Application of diverse electroconductive polymers on fuel cells has been reported for PEMFC or DMFC, for example as support for the catalyst or anticorrosive coating for metal bipolar plates. Nevertheless, extensive studies are not known to determine how the atmosphere of a fuel cell affects PAni in terms of stability and thermal properties.

The results obtained by cyclic voltamperometry (VC), in an electrolyte of 0.1 M H_2SO_4 , present similar curves for the oxidation-reduction of the PAni in all atmospheres studied (oxygen, air, nitrogen) at room temperature. In a saturated hydrogen (H_2) atmosphere at room temperature, only oxidation of PAni is observed, while at 60 °C also the oxidation of H_2 at potentials of -200 mV is observed. The TGA analyses determine the stability of the in conditions of operation for a fuel cells type PEM. The infrared PAni's spectrum present differences between samples oxidized and reduced in the interval between 1359 to 1394 cm^{-1} corresponding to vibration C-N-, the samples oxidized and pre-treated in 0.1 M H_2SO_4 to 60°C display spectrum similar to reduced samples. The SEM micrographs display differences between samples reduced and oxidized by the size of the order of 1 to 5 microns and 2 to 6 microns, respectively.

INTRODUCCIÓN

La energía ha sido definida como la capacidad de producir trabajo, es decir, de llevar a cabo procesos para desplazar, modificar o transformar un cuerpo mediante la acción de una fuerza. La primera ley de la termodinámica explica que la energía de un cuerpo no se crea, no se gana ni se pierde, la energía se conserva y sufre transformaciones. El trabajo de un sistema mecánico corresponde a una transformación de la energía. El carbón, petróleo y gas natural (hidrocarburos) son las fuentes principales de la energía que se utiliza en la sociedad y de las cuales dependemos en gran medida. Sin embargo, las evidencias de su agotamiento son cada vez más contundentes ^[1].

Los problemas de contaminación ambiental así como la futura crisis energética mundial, hacen pensar en el ahorro de energía, así como la utilización de fuentes alternas (renovables) de energía. Esto aplicado a la vida moderna se traduce en:

- Utilizar eficientemente la energía.
- Mejorar la calidad del medio ambiente.

Las energías renovables podrían solucionar muchos de los problemas ambientales, como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas y la contaminación atmosférica. Las energías renovables podrían cubrir un tercio del consumo de electricidad y reducir las emisiones de dióxido de carbono ^[1].

Durante las últimas tres décadas se han producido grandes avances, no solamente en lo tecnológico sino también en generar las condiciones

adecuadas para su utilización. Existen tecnologías nuevas que se utilizan actualmente para el aprovechamiento de energías no contaminantes como son:

- Energía solar
- Energía eólica
- Energía hidráulica
- Energía geotérmica
- Energías extraídas de la biomasa (bionergía).
- Celda de combustible y otros sistemas electroquímicos.

En los países desarrollados se están haciendo grandes esfuerzos por introducir nuevas fuentes de energía, por bajar sus precios y hacerlas competitivas. Es así que las industrias energéticas de mayor crecimiento durante la última década han sido, precisamente, la energía solar y eólica con crecimientos superiores al 20% anual ^[1,2].

Durante esta última década ha surgido el interés por las llamadas celdas de combustible, que en esencia son sistemas en los cuales se utiliza un combustible (por ejemplo hidrógeno) el cual al reaccionar con un oxidante (como el oxígeno) produce electricidad ^[1,2]. Las celdas de combustible permiten promover una diversidad de energía y una transición hacia fuentes de energía renovables. Así, una variedad de distintos combustibles pueden ser usados en éstas, combustibles tales como hidrógeno, metano, etano, gas natural, así como gas licuado (LPG) ^[2,3]. La energía requerida para la producción de hidrógeno podría ser provista a partir de biomasa, sistemas eólicos ó bien solares.

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, un juez galés y honorable científico ^[4,5]. El verdadero interés en celdas de combustible, como un generador práctico, no vino sino hasta comienzos de los años 60 cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó la celda de combustible en lugar del riesgoso generador nuclear y de la costosa energía solar. Fueron celdas de combustible las que proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo ^[5]. En este momento cientos de compañías en todo el mundo están trabajando en celdas de combustible, sin embargo, los materiales para la celda de combustible en general son costosos, con problemas de tiempo de vida y/o desempeño, por lo cual existe una investigación intensiva para encontrar materiales alternativos. En varias publicaciones han reportado la aplicación de diversos polímeros electroconductores en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico PEMFC (por sus siglas en inglés) o metanol directo DMFC, por ejemplo como soporte para el catalizador o como recubrimiento anticorrosivo para platos bipolares metálicos. Sin embargo, no se ha investigado como afecta el ambiente de la celda a estos materiales en términos de estabilidad, propiedades eléctricas y propiedades electroquímicas, ni que efecto tienen su presencia sobre el funcionamiento de las celdas.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se exponen las celdas de combustible, su operación, los tipos de celda que existen y su intervalo de operación. También se da una descripción de los polímeros electroconductores, específicamente polianilina y sus estados de oxidación, mecanismo de dopado y otras características.

1.1. Celda de Combustible

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte energía química de forma directa en energía eléctrica; en ella, el hidrógeno reacciona con el oxígeno (O_2) del aire y se produce agua (H_2O) y calor. Esta celda tiene tres partes fundamentales un ánodo, un cátodo y un electrolito (Figura 1.1) y según el tipo de celda de combustible, será la demanda de energía eléctrica ^[6].

1.1.1. Operación

Los gases de reacción se alimentan a ambas caras de los electrodos. La distribución del combustible y el flujo del oxidante debe ser uniforme sobre los electrodos para asegurar un buen funcionamiento (Figura 1.1). Las celdas de combustible utilizan típicamente el hidrógeno como combustible, pero, hay una gama de otros posibles combustibles tales como:

- Metanol
- Etanol.
- Gas natural.
- Gas licuado de petróleo.

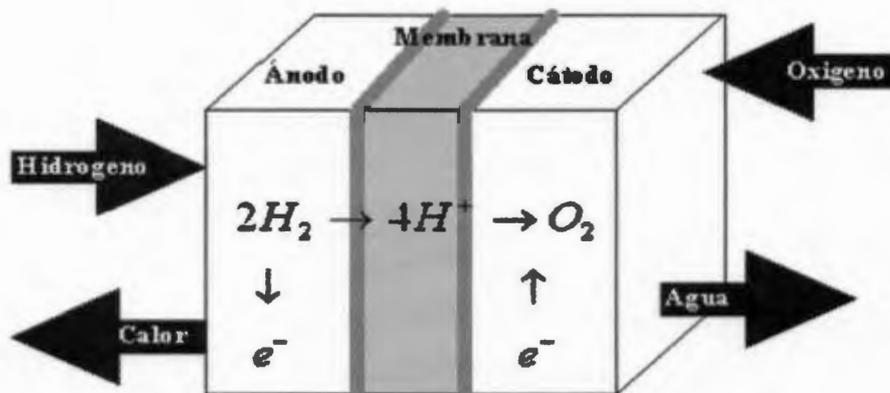
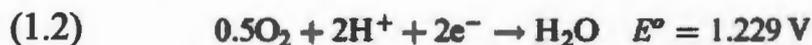
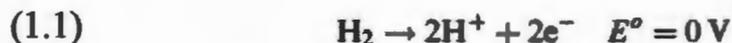


Figura 1.1. Principios de una celda de combustible

El mejor desempeño de una celda se alcanza con la reacción del hidrógeno y oxígeno puros, de acuerdo a las siguientes reacciones:



donde E° es el potencial estándar de la reacción.

Por lo tanto, el potencial teórico estándar de una celda de combustible es 1.23 V (la diferencia entre los dos potenciales estándar). Uno de los atractivos de la celda de combustible es su alta eficiencia en la conversión de la energía química en eléctrica. A diferencia del motor de combustión, donde

el calor de la combustión primero se convierte en energía mecánica, que posteriormente será convertida en energía eléctrica, la eficiencia de una celda de combustible no está limitada por el ciclo de Carnot. En una celda de combustible la eficiencia eléctrica (teórica) máxima, ε , en las condiciones estándares de temperatura y presión, es dada por el cociente del cambio de la energía libre de Gibbs, ΔG , de la reacción al cambio de la entalpía, ΔH :

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-2FE^\circ}{\Delta H} \quad (1.3)$$

donde F es la constante de Faraday.

Para una celda de combustible con baja temperatura, donde el producto es agua líquida, la eficiencia es de aproximadamente 83%. En casi todas las celdas de combustible prácticas, la eficiencia teórica no se alcanza debido a las pérdidas irreversibles del voltaje asociadas al flujo actual. Para una celda de combustible la eficiencia electroquímica, ε_e , se puede definir como el voltaje real alcanzado dividido por la energía libre de Gibbs:

$$\varepsilon_e = \frac{-2FE}{\Delta G} \quad (1.4)$$

donde E es el potencial producido por la celda.

El potencial producido por la celda de combustible disminuye típicamente con la corriente como se muestra en la Figura 1.2, debido a varias pérdidas del voltaje. Estas pérdidas del voltaje se producen de la polarización

del electrodo, la resistencia óhmica y las limitaciones del transporte de la masa como se muestra en la Figura 1.2 (a,b,c) respectivamente [3]:

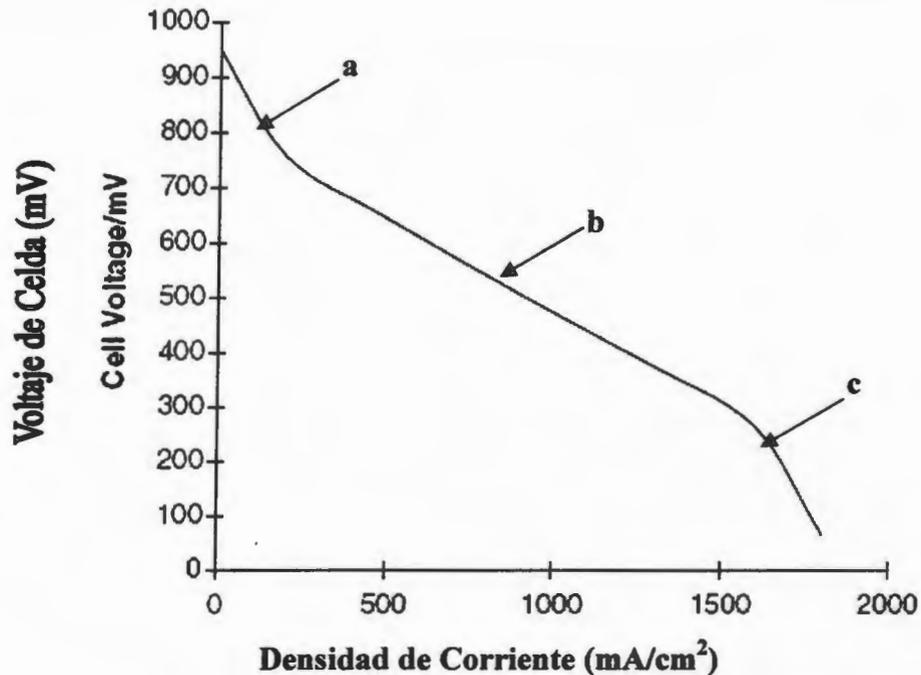


Figura 1.2. Variación típica del potencial con la corriente para una celda de combustible [3].

1.1.2. Tipos de Celdas de Combustible

Las celdas de combustible se dividen en 5 categorías [3,6,7] que típicamente clasifican las celdas por su electrolito (abreviadas por sus siglas en inglés) como se muestra también en la Figura 1.3:

1. PEMFC (celda de combustible de membrana de intercambio protónico). Trabajan a temperaturas bajas (alrededor de 80 grados Celsius) y sus ventajas son una mayor densidad de potencia y vida útil.

Es la tecnología que más se usa en aplicaciones de transporte: por ejemplo en vehículos ligeros.

2. **DMFC** (celda de combustible de metanol directo). Consiste en una pequeña celda tipo PEMFC, la cual funciona con metanol sin reformar. Es utilizada para aplicaciones portátiles y de microelectrónica (cortadoras de césped, computadoras portátiles, teléfonos celulares).
3. **SOFC** (celda de combustible de óxido sólido). Opera a una temperatura alta (arriba de 650 y hasta 1000 °C) y produce vapor, CO₂ y electricidad. No requiere metales preciosos para el catalizador, ni del proceso de reformación (obtención de H₂ a partir de hidrocarburos ligeros). Puede utilizarse en escalas grande y pequeña, en sistemas de alta potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica para edificios o conjuntos habitacionales.
4. **AFC** (celda de combustible de alcalina). Es uno de los diseños más viejos, se usaba desde 1960 en los Estados Unidos, en el programa espacial. Su costo es muy alto y requiere hidrógeno y oxígeno puros comprimidos, por lo cual es muy poco comercial. Trabaja a temperaturas entre 150 y 200 °C. Tiene alrededor de 70% de eficiencia.
5. **PAFC** (celda de combustible de ácido fosfórico). Se puede aplicar en pequeños sistemas de potencia o estacionarios. Trabaja a temperaturas medias (de 150 a 250 °C). A menores temperaturas, el ácido fosfórico es un conductor iónico pobre, y puede ocurrir envenenamiento severo en el ánodo del catalizador platino (Pt) por monóxido de carbono (CO). Requiere de un reformador externo y soporta hasta 1.5% de concentración de monóxido de carbono (CO) en el cátodo.

6. **MCFC** (celda de combustible de carbonato fundido). Es la más adecuada para grandes sistemas de potencia. Actúa a temperaturas aproximadas de 650 °C; tanto su construcción como su operación son más económicas, ya que usa níquel como catalizador, y como combustible, hidrocarburos.

1.1.3. Aplicaciones de celdas de combustible

Las aplicaciones de celdas de combustible varían de acuerdo al tipo de celda tal como se lista en la tabla 1.1. [7].

Tabla 1.1. Aplicaciones para diferentes tipos de celdas de combustible y las potencias requeridas.

Potencia	Tipo de Aplicación	Ejemplos	Tipo de Celda
< 1 KW	Básica estacionaria y portátil	Iluminación refrigeración, bombeo, radio comunicación, telefonía celular	PEM
1 KW – 10 KW	Estacionaria	Uso residencial, estaciones de trabajo y computadoras personales, UPS, equipo digital	PEM / SOFC
10kW – 250kW	Estacionaria (generación distribuida) y transporte	Pequeñas comunidades, uso comercial como oficinas, bancos y hospitales, autos y autobuses	PAFC / PEM / SOFC
250kW – 1MW	Estacionaria (generación distribuida)	Residencial, comercial, industrial	SOFC / MCFC
1MW	Estacionaria (generación distribuida y centralizada)	Cualquier uso	SOFC / MCFC

1.1.4 Ventajas y Desventajas

Las ventajas del uso de las celdas de combustible son numerosas. Específicamente son:

- Se tienen eficiencias del 60% hasta el 80% en comparación con la media del 30% de los motores de combustión interna.
- Los vehículos que utilizan sólo hidrógeno como combustible para alimentar las celdas se pueden considerar como vehículos con cero emisiones o mínima, ya que esto depende del combustible que se haya usado para producir hidrógeno.
- No requiere de una recarga, sólo se agrega el combustible al tanque como en un auto de combustión interna.
- Son silenciosas, ya que no tiene partes móviles ^[7].
- El diseño modular permite flexibilidad en el tamaño y mayor confiabilidad en la manufactura a causa de un menor número de piezas móviles ^[6].
- Tienen un rango de aplicación muy amplio, ya que son sistemas que pueden operar desde un intervalo de watts (W) a megawatts (MW).

Sin embargo, existe también un número de desventajas:

- La disponibilidad de hidrógeno es limitado. Esto es debido a que todavía no existen gran cantidad de estaciones de suministro de este combustible optándose por otros combustibles ricos en H₂, pero que

emiten contaminantes, aunque la contaminación es mucho menor que la producida por la quema de combustibles fósiles.

- Los materiales con los que se fabrican las celdas son costosos.
- El incremento de aditamentos (reformador, baterías, entre otros) incrementa el peso en el caso de vehículos.

1.2. Polímeros Electroconductores

1.2.1 Historia

La palabra “polímero” proviene de las palabras griegas Poly y Meros, que significa muchas partes. Son moléculas largas o macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de un número de moléculas más pequeñas llamadas monómeros ^[8,9,10]. Se consideran materiales de gran utilidad, frecuentemente gracias a su baja conductividad eléctrica, que permitía utilizarlos como aislantes eléctricos. Sin embargo existe un grupo de polímeros conductores electrónicos, que son basados en un sistema conjugado de enlaces π -extendido, con enlaces simples y dobles alternados a lo largo de la cadena ^[10]. Este grupo de polímeros fueron reportados por primera vez por Shirakawa, Heeger y Mac Diarmid (Figura 1.3) en la década de los 70's ^[11,12], lo que les resultó obtener el premio Nóbel de Química en el año 2000 (por descubrir las propiedades conductoras del poliacetileno). Un australiano de nombre D. E. Weiss, quien había trabajado con anterioridad con polipirrol electroconductor, pero no publicó sus resultados ^[13].

En 1975 Hideki Shirakawa preparó un sistema polimérico completamente formado por unidades de acetileno con un halógeno (cloro), con lo cual obtuvo una película de aspecto metálico, el cual al analizarlo por espectroscopía de infrarrojo no detectó ningún espectro del material, sino una absorción del 100%, cuando el halógeno cloro fue añadido, lo que implicaba que el cloro podría ser un portador de cargas, y por tanto, se trataba de un polímero conductor.

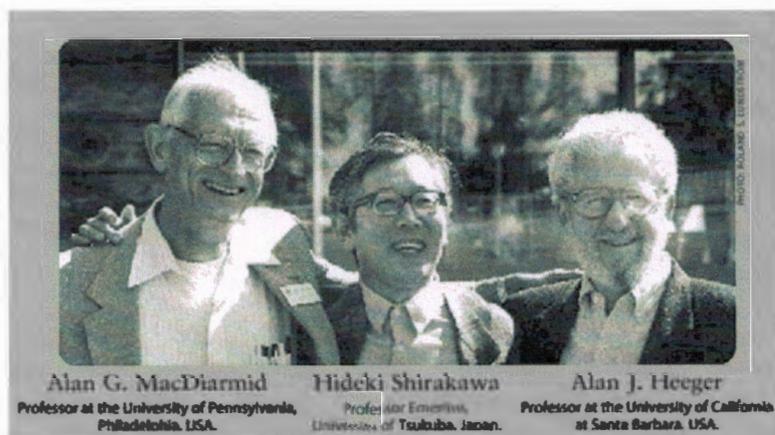


Figura 1.3. Ganadores del premio Nóbel en Química, año 2000

1.2.2. Dopado de polímeros electroconductores

El mecanismo del dopado de los polímeros conjugados es esencialmente una reacción de transferencia de carga que origina la oxidación o reducción parcial del polímero. Así, si el polímero conductor tuviera un exceso de cargas negativas en su cadena, daría lugar a la entrada de cationes en su estructura. En este caso, la conductividad es debida al movimiento de los electrones en la banda de conducción y el polímero dopado es de tipo *n*. De manera inversa, si los portadores mayoritarios fuesen los vacantes en la cadena polimérica, éstos

serían contra balanceados por la entrada de aniones en su estructura y la conducción se daría por el movimiento de las vacancias en la banda de valencia, siendo el polímero dopado del tipo p ^[9].

Los polímeros que poseen un sistema conjugado de enlaces π tienen la habilidad de poder delocalizar cargas eléctricas y electrones libres. Esos electrones pueden moverse a lo largo de los átomos constituyentes de la molécula, causando en su vecindad la inducción de cargas, provocando así una distorsión de la distribución de las cargas eléctricas. De esta forma se genera entonces una región de polarización que se desplaza junto con el electrón en movimiento. Después que el electrón atraviesa una sección de la cadena en el (caso de polímeros), esa región retorna a la normalidad. Ese sistema que contiene un electrón que se desplaza junto con su carga eléctrica inducida, se llama polarón.

El polarón podría intercambiar otro electrón con un segmento diferente de la cadena polimérica, generando así un segundo polarón independiente. Podría también intercambiar un electrón en el segmento del polarón original, produciendo un bipolarón.

Un polarón no es más que un radical iónico, de manera que un radical catión correspondería a un polarón positivo y, en consecuencia, un dicatión sería un bipolarón positivo, mientras que un radical anión sería un polarón negativo que al reducirse pasaría a formar un dianión o bipolarón negativo ^[14].

Si el polímero tiene dos estructuras de resonancia equivalentes, el bipolarón podría desdoblarse en dos iones independientes, generando una especie con spin neto igual a cero, conocida como solitón. De esta manera, los solitones se forman sólo cuando existen estados degenerados.

Puesto que los polarones, bipolarones y solitones pueden moverse a lo largo de una cadena polimérica, ellos han sido definidos como cuasipartículas, y son consideradas las portadoras de carga ^[14].

1.2.2.1. Teoría de bandas

El nivel de conductividad de los materiales se puede explicar a partir de la teoría de bandas. Considere dos átomos diferentes que forman un enlace. La formación del enlace involucra la generación de dos nuevos niveles de energía (Figura 1.4); un nivel de enlace, ocupado por los dos electrones y un nivel antienlace que se encuentra vacío. El último puede ser ocupado temporalmente si los electrones del nivel de enlace adquieren suficiente energía (por medio de calor o luz) para hacer la transición.

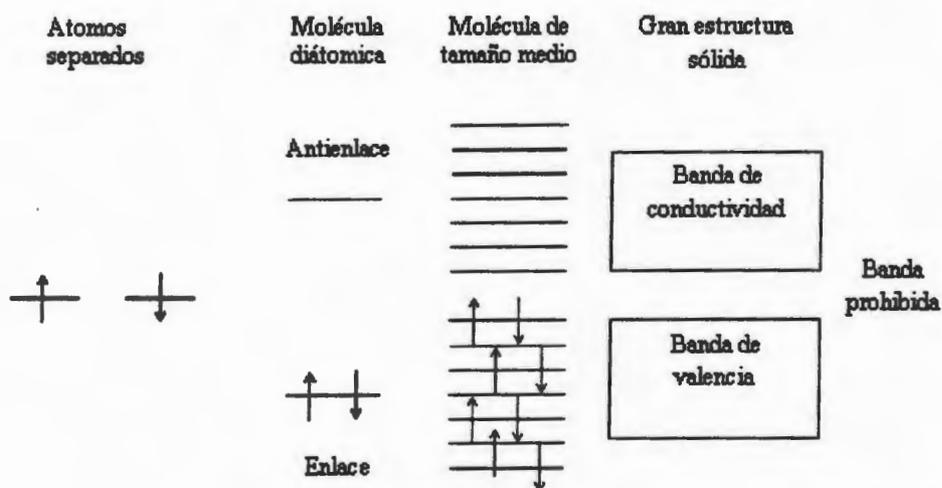


Figura 1.4. Formación de los orbitales de enlace y antienlace, banda de valencia, banda de conductividad y banda prohibida

Los enlaces de una molécula compleja siguen los mismos principios. Para cada enlace es formado un nivel de enlace y antienlace que se adiciona a la estructura electrónica general (Figura 1.4). En la molécula de un polímero o un sistema sólido, miles de átomos pueden estar involucrados y el número de orbitales moleculares llega a ser grande.

Más allá de un cierto tamaño de molécula, los orbitales de enlace pueden saturar la escala de los niveles de energía tomando una forma continua de niveles ^[10], lo cual es conocida como banda de enlace o de valencia.

- La banda de valencia: está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.
- La banda de conducción: está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

Entre la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC) existe una zona denominada banda prohibida (Figura 1.5.) ^[9], que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones.

La magnitud de esa banda prohibida, en adición al nivel de ocupación en BV y BC permite clasificar los materiales como aislantes, semiconductores y conductores. Si las bandas están completamente llenas o completamente vacías, o si la banda prohibida es muy grande, no habrá conducción

(materiales aislantes). Si la situación es tal que la banda prohibida es relativamente pequeña, permitiendo que ocurra excitación de electrones desde la BV hacia la BC, habrá una conductividad eléctrica razonable (semiconductores). Cuando no existe la brecha de banda o cuando las bandas de conducción o valencia están cercanas y parcialmente llenas, hay una alta conductividad correspondiente a los metales. La Figura 1.5 muestra como el diagrama de la teoría de bandas permite clasificar la conductividad de materiales ^[9].

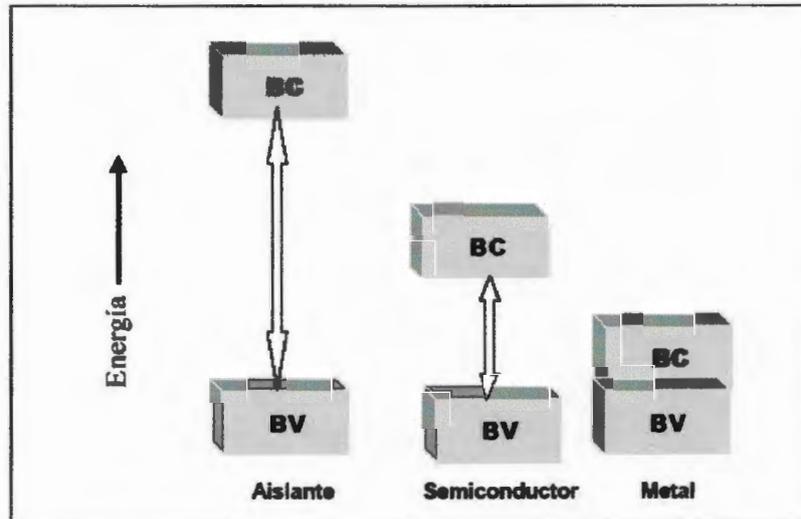


Figura 1.5. Diagrama mostrando las bandas prohibidas relativas y su relación con la conductividad del material

1.2.2.2. Conductividad en polímeros

Los polímeros pueden ser materiales aislantes, semiconductores y conductores, según la conductividad que tienen ^[9]:

- Los conductores tienen conductividad de 10^5 Scm^{-1} o mayores, la cual disminuye al aumentar la temperatura.
- Los aislantes tienen conductividad del orden de $10^{-28} \text{ Scm}^{-1}$, la cual aumenta con la temperatura.
- Los semiconductores tienen conductividad intermedia entre conductores y aislantes, la cual aumenta con la temperatura.

En un polímero "convencional" (aislante) los electrones de valencia están formando enlaces químicos entre los átomos y prácticamente no tienen libertad de movimiento. Esta visión tan simple permite comprender porqué la gran mayoría de polímeros son, en condiciones normales, aislantes eléctricos. Cuando a temperaturas normales se aplica un campo eléctrico sobre el polímero, la energía adicional que adquieren sus electrones no es suficiente como para que éstos puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. En consecuencia, los electrones no pueden moverse libremente y el polímero es un material aislante ^[9,14,15].

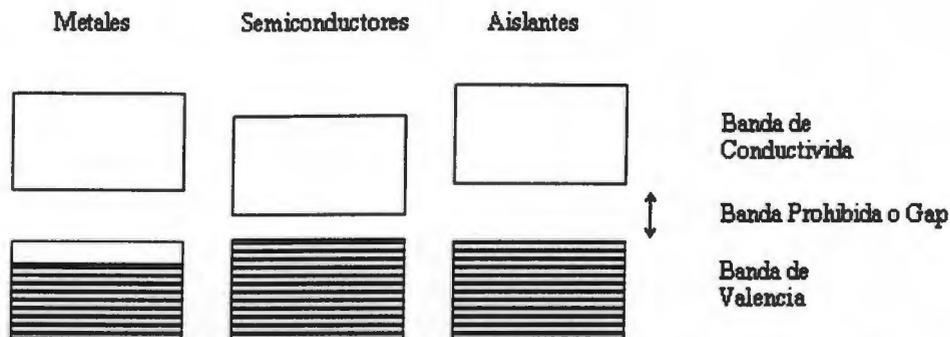


Figura 1.6. Clasificación de materiales según su conductividad.

Polímeros conductores

Los polímeros electrónicamente conductores (intrínsecos) son estructuras conjugadas, en las cuales la cadena carbonada del polímero consiste de enlaces alternados sencillos y dobles [9]. Este hecho permite una deslocalización considerable de los electrones de valencia a lo largo del sistema de enlaces π de la cadena polimérica. Sin embargo, esta deslocalización no suele ser suficiente para que el material sea conductor. El polímero neutro con estas características puede convertirse en conductor si se hace reaccionar con un agente oxidante (o con uno reductor). El proceso que tiene lugar es una reacción redox entre las cadenas poliméricas y los aceptores (o los dadores) de electrones.

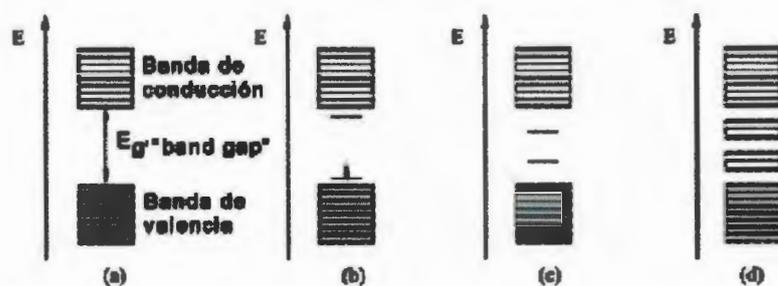


Figura 1.7. Representación esquemática de la estructura de bandas de: (a) un polímero neutro aislante; (b) un polímero con polarón; (c) un polímero con un bipolarón y (d) un polímero con bandas bipolarónicas ^[15].

Si la banda de valencia está solo parcialmente llena por los electrones permisibles, o si las dos bandas se superponen tal que no existe barrera energética entre ambas, la aplicación de un potencial permitirá el paso de algunos de los electrones hacia niveles vacantes donde estarán libres para desplazarse a través del sólido produciendo corriente eléctrica. Esto sería la descripción de un conductor. Estos estados electrónicos situados en la banda prohibida, facilitan el proceso de conducción ^[9,12]. En el caso de la oxidación, la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia (denominado HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía (denominado LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se estabiliza. Ello conlleva la aparición de dos estados situados en la banda (Figura 1.7b) ^[11]. Si se arranca un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un bipolarón (bipolarón positivo), o dicación. El bipolarón formado en el dopado p implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en la brecha de banda (Figura 1.7c). Al aumentar el nivel

de dopado, se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el gap (Figura 1.7d). En el dopado de tipo n, se pueden formar polarones y bipolarones negativos, estando los estados electrónicos del bipolarón ocupados por electrones. El polímero electroconductor dopado posee una conductividad eléctrica muy superior a la del polímero no dopado.

Una vez dopado el polímero y convertido en polímero conductor se produce un movimiento en las posiciones de los enlaces debido a la introducción de carga ^[10, 16].

1.3. Polianilina

1.3.1. Anilina

La anilina $C_6H_5NH_2$ (Figura 1.8) descrita por primera vez por Letheby ^[17] en 1862 y sus propiedades electrocrómicas fueron también observadas en el siglo pasado por Goppelsröder ^[18]. Actualmente, este material es extensivamente estudiado e informaciones sobre las condiciones de síntesis y sus propiedades. Una forma de obtención de anilina es apartir del benceno en dos pasos. Primero, el benceno se nitra (reaccionado con el ácido nítrico, una forma de reacción por sustitución electrofílica) para dar nitrobenceno. En segundo lugar, el nitrobenceno es reducido a anilina. Posibles agentes de reducción para el segundo paso son el H_2 (con un catalizador), el sulfuro del hidrógeno, el hierro, el zinc, o acero. Muchos derivados de la anilina se pueden preparar en forma semejante.

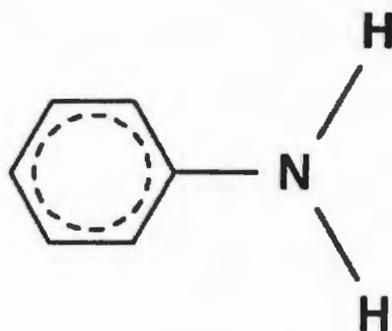


Figura 1.8. Unidad básica de anilina

1.3.2. Polianilina (PAni)

La polianilina (PAni) está compuesta de unidades repetitivas de anilina (Figura 1.8) en forma de espina dorsal de átomos de nitrógeno alternados y anillos de benceno. Existe una variedad de estados de oxidación de PAni con diferentes propiedades físicas y químicas. La PAni tiene tres estados de oxidación principales (Figura 1.9.): la leucoemeraldina (LM) base (forma totalmente reducida); la emeraldina (EM) (forma parcialmente oxidada); y la pernigranalina (PG) base (forma totalmente oxidada)^[9].

La PAni es uno de los polímeros conductores de mayor interés debido a su estabilidad química y alta conductividad. Además puede ser mezclada con diferentes polímeros sin que se produzca su degradación y puede ser polimerizada por vía química o electroquímica.

En la PAni existe formas de oxidación y reducción de la PAni, y sólo una de ellas es altamente conductora^[19, 20, 21]. La conductividad eléctrica de la PAni puede ser variada de aquella de un aislador (10^{-10} S/cm) a aquella de un conductor (1×10^2 S/cm), dependiendo del estado de oxidación, así como de la técnica de procesamiento

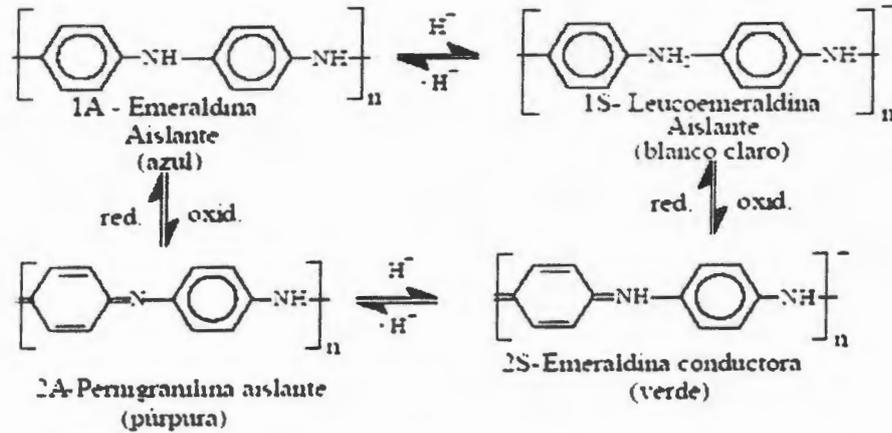


Figura 1.9. Estados de oxidación de la polianilina, 1A, y 2A son derivados de la amina mientras que 1S y 2S son derivados de sales de amonio.

1.3.3. Síntesis

La PANi puede ser sintetizada por un número de diferentes métodos, de los cuales los principales son por la vía química o electroquímica.

1.3.3.1. Polimerización química

La polimerización de la Polianilina es llevada a cabo típicamente por vía de oxidación del monómero de anilina por un oxidante fuerte como persulfato de amonio a 0.5 °C en una solución acuosa de un ácido protónico como es el HCL. Formando con esto un precipitado de polímero conductor. Se debe de cuidar el tipo de oxidante, ya que este puede haber entrecruzamiento y degradación del polímero ^[22]

1.3.3.2. Polimerización electroquímica

La electropolimerización de la anilina a polímero conductor requiere de condiciones en solución ácidas. Esto es importante por dos razones:

- La anilina solo es soluble en agua bajo condiciones ácidas.
- La forma conductiva de la polianilina solo ocurre en condiciones ácidas, ya que requiere de una protonación.

Los métodos para llevar a cabo la reacción de polimerización se pueden clasificar en dos grupos:

- Galvanostático o Galvanodinámico: en el cual se controla la corriente sobre el electrodo de trabajo.
- Potenciostático o Potenciodinámico: en el cual se controla el potencial.

Los pasos de la reacción se muestran en el diagrama esquemático (Figura 1.10) ^[23], y se explican a continuación.

Paso 1. Iniciación. Determinan los pasos para el proceso de formación del radical catión de anilina, el cual tiene varias formas de resonancia (orto, para). Estas formas de resonancia están asociadas a la incorporación de un posible agente (C) el cual puede ser la forma iónica del electrolito utilizado durante la reacción electroquímica.

Paso 2. Enlace de radicales. Acoplamiento de radicales de las formas de resonancia N hacia la posición para, llevándose acabo una rearomatización a un estado neutro (formación de oligómeros).

Paso 3. Propagación de cadena. Oxidación de los oligómeros del radical catión, el cual está deslocalizado sobre la unidad de anilina en toda la cadena, favoreciendo el enlace químico que ocurre entre cationes a lo largo de la cadena.

Paso 4. Dopado. Ocurre durante el crecimiento de la cadena, resultando un polaron del dopaje que ocurre en los orbitales π de la cadena del polímero, el cual se encuentra deslocalizado en la parte externa del polímero, obteniendo una alta conductividad de la polianilina, o por la movilidad de la carga. Como el polaron es formado por un proceso de oxidación, tiene una carga positiva la cual necesitara de la incorporación de un anión a la estructura de la cadena del polímero.

El anterior mecanismo es el que ha sido aceptado de forma general. Sin embargo, este depende además de las condiciones de la reacción y del acoplamiento de otros agentes ^[19].

Las técnicas potenciodinámicas o a potencial constante son los más empleados, porque el potencial requerido para la polimerización es cercano al potencial de sobreoxidación de la PANi y al controlar el potencial se evita este proceso no deseado. Esta sobreoxidación resulta en un estado irreversible del polímero con propiedades mecánicas y electrónicas inferiores ^[23].

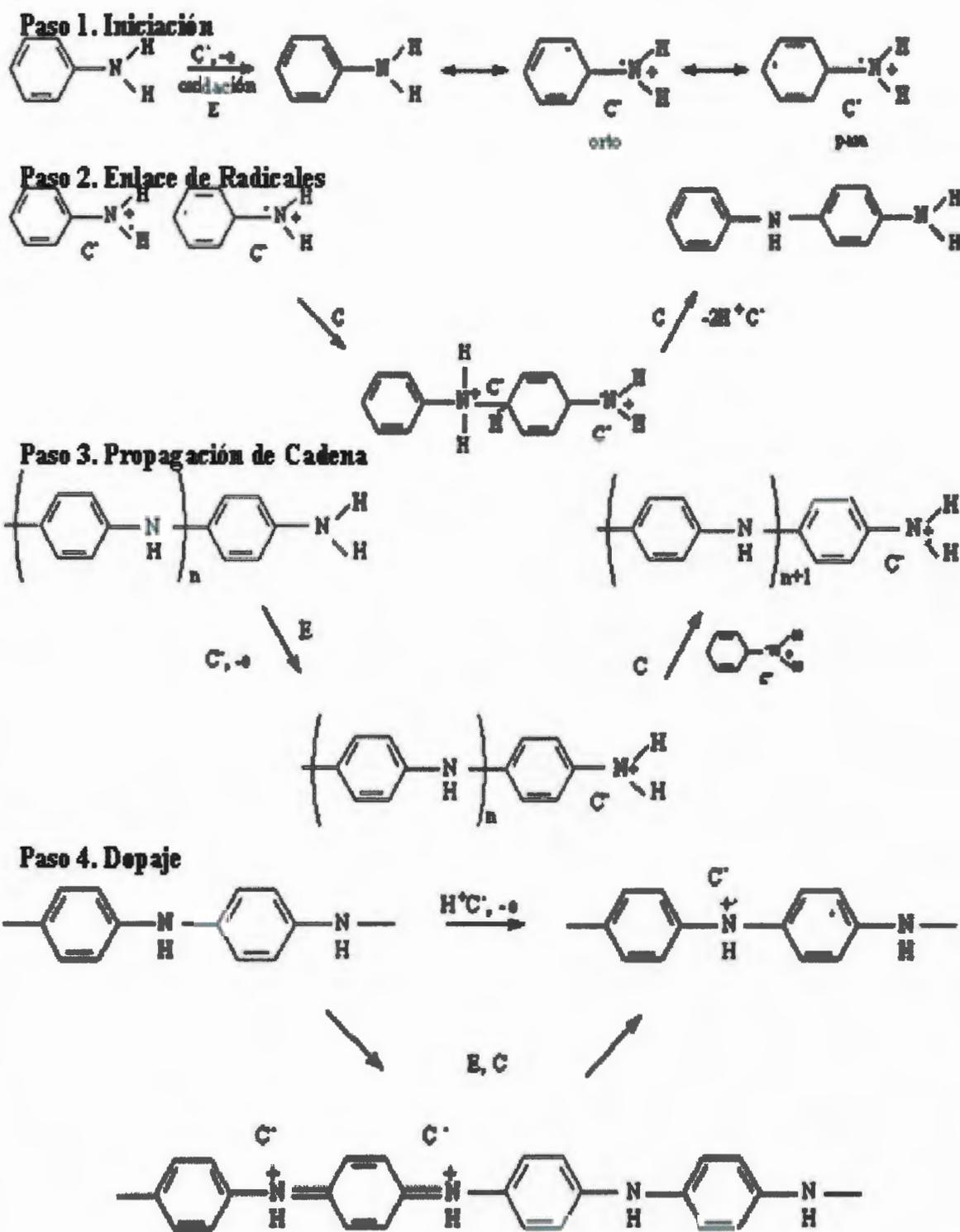


Figura 1.10. Polimerización electroquímica de la anilina a polianilina

1.3.4. Propiedades de la polianilina (PAni)

1.3.4.1. Propiedades eléctricas de la polianilina

Como ya descrito anteriormente, la conductividad de la PAni depende de su estado de oxidación, y este depende de factores como son la temperatura, la humedad y el contenido en agua en el polímero, del conteo de especies y los grupos funcionales en el monómero. En general, los grupos funcionales disminuyen su conductividad resultando en polímeros con conductividad intermedia. Además, las condiciones de preparación, particularmente la formación de defectos estructurales y la morfología del polímero influyen la conductividad. También ha sido reportado que la conductividad de la PAni depende de si el polímero es colocado o expuesto a un solvente. A este fenómeno, se le conoce como “dopado secundario” [23].

La forma de mayor conductividad es la esmeraldina y se presenta cuando se tiene cerca del 50 % del polímero dopado por protonación

1.3.4.2. Propiedades reversibles de la polianilina

El cambio de los estados de oxidación puede ser observado usando voltamperometría cíclica en condiciones adecuadas (Figura 1.11) [14, 23].

La PAni es un material que experimenta dos procesos redox cuando está en su estado protonado (Figura 1.11). Se encuentra la leucoesmeraldina (reducido), la poliesmeraldina (semioxidado), y por último se encuentra la pernigranalina, la forma oxidada. La sal de esmeraldina es forma más conductiva de PAni [23].

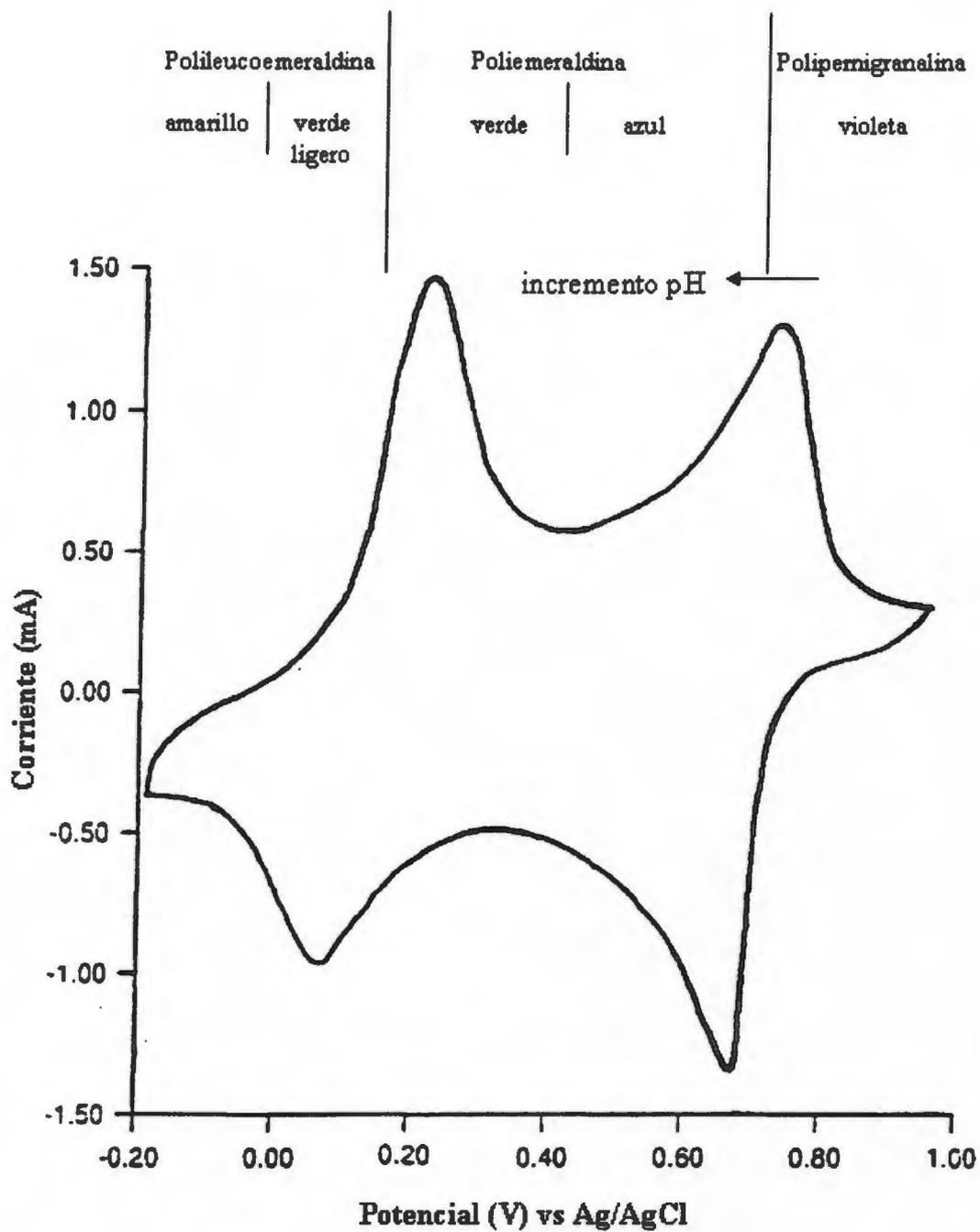


Figura 1.11. Voltagrama de PANi sobre electrodo de carbón vítreo en 1M HCl_(aq); a 50 mV/s; la estructura y el color cambian cuando ocurre un cambio en el potencial el pH de la segunda reacción redox

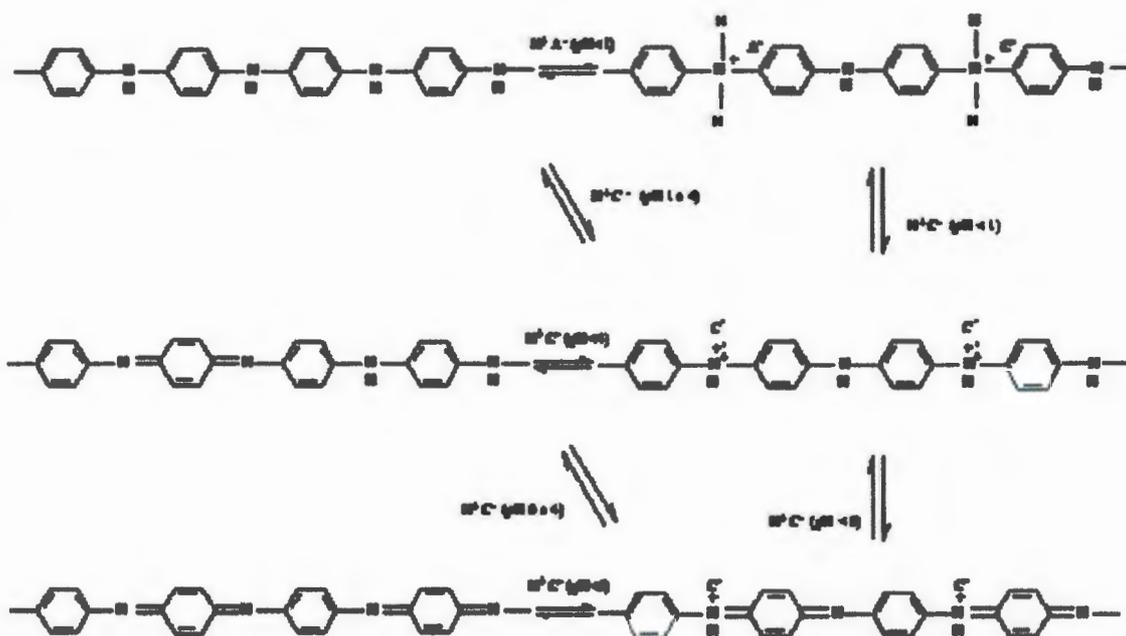


Figura 1.12. Protonación y reacciones redox entre varios estados de la PANi

La PANi puede cambiar su conductividad por la adición de ácidos o bases que protonen los sitios adecuados del polímero. Estos estados y su interacción compleja en las reacciones involucradas se pueden observar en la Figura 1.12. A pH mayores a 4, la PANi pierde su estado conductivo.

La PANi presenta transiciones entre sus estados. Por lo tanto, las propiedades conductivas varían y pueden ser controladas por la aplicación de un potencial y/o por el pH del electrolito. Además no sólo las propiedades conductivas pueden ser cambiadas, incluso el color del polímero cambia en cada uno de los estados. Estas propiedades se aplican por ejemplo en sensores.

1.3.4.3. Propiedades Mecánicas

Los factores que determinan la influencia de las propiedades mecánicas de la PANi son aspectos moleculares (peso molecular, densidad de entrecruzamiento, cristalinidad, etc.).

Asimismo, se ha observado que el potencial aplicado en la electropolimerización tiene efectos sobre las propiedades mecánicas de la PANi. La preparación de las películas de PANi de 0.8 a 1.0 V resultan en películas quebradizas. Además la caracterización estructural de las películas de PANi bajo estas condiciones indica que estas son no-conductivas ^[24].

Entre las aplicaciones potenciales de la polianilina en celdas de combustible pueden ser las siguientes ^[25]:

- Recubrimiento conductor e inhibidor de la corrosión para platos bipolares.
- Soporte conductor para catalizador inorgánico.
- Catalizador.

1.3.5. Voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría reúne a una serie de técnicas analíticas en las cuales se realizan medidas de la intensidad de corriente obtenidas al aplicar un potencial sobre un electrodo de trabajo. El potencial aplicado suele ser variable, siguiendo diversos programas en función de tiempo. Esto da lugar a

las voltagramas (Figura 1.13) de: barrido lineal (A), de impulsos (B), cíclicas (C), etc ^[26].

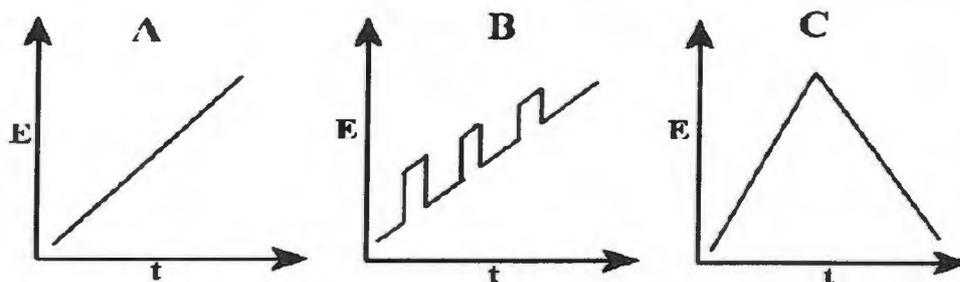


Figura 1.13. Tipos de voltagramas

Una voltagrama es la representación gráfica de la curva $E - I$ (Figura 1.13) obtenida experimentalmente al aplicar un barrido de potencial determinado. En un caso sencillo (una especie A se reduce a un producto P), un voltamperograma de barrido lineal adquiere la forma de una curva sigmoideal, denominada onda voltamperométrica.

La voltamperometría cíclica es una técnica instrumental analítica mediante la cual se consigue oxidar o reducir compuestos disueltos en el seno de un disolvente mediante la aplicación de un potencial positivo o negativo, respectivamente. La señal que se aplica al electrodo de trabajo, cuyas condiciones son estacionarias y sin agitación de la disolución, es una señal de potencial triangular (Figura 1.14).

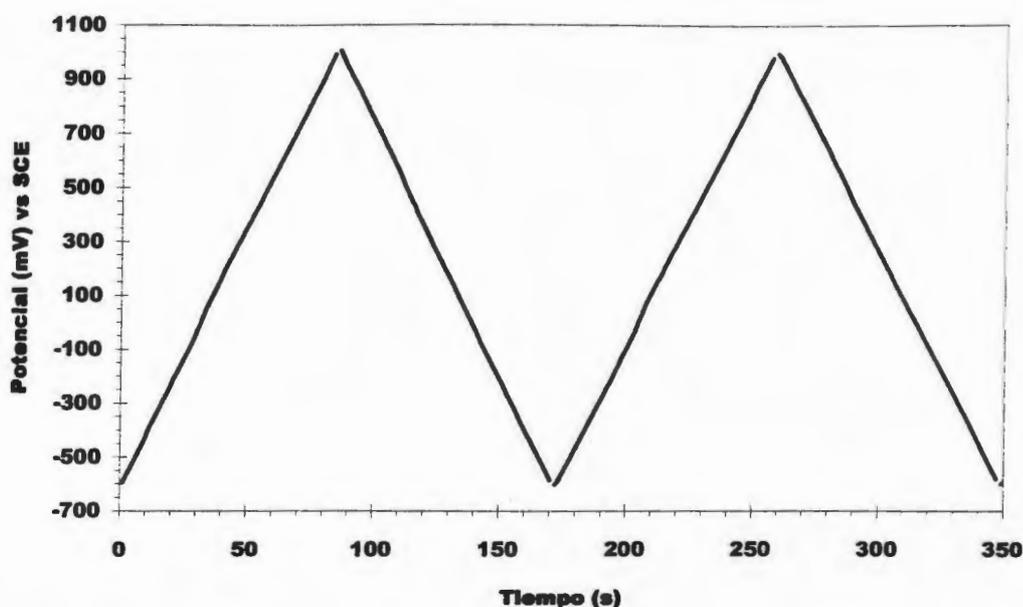


Figura 1.14. Señal de potencial triangulada

El rango de potencial impuesto en cada experimento debe incluir el rango en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos, y la dirección en la que se produzca el barrido. La voltamperometría cíclica genera una curva que muestra picos de oxidación y de reducción (Figura 1.15). La corriente de los picos se debe principalmente a dos componentes:

- La corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dado por la ecuación de Nernst. Dicha corriente disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo.
- La segunda es la corriente controlada por la difusión normal.

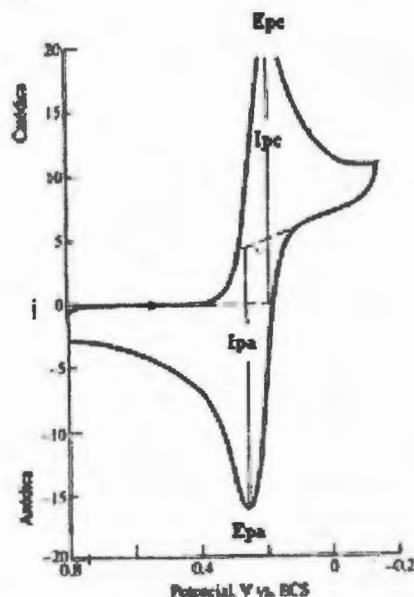


Figura 1.15. Ejemplo de una curva de voltamperometría cíclica

La técnica voltamperométrica es usada, principalmente, como herramienta para análisis cualitativo. Los parámetros principales que permiten la identificación del analito son: el potencial de pico catódico (E_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), la corriente (mA/cm^2) de pico catódica (i_{pc}) y la densidad de corriente de pico anódico (i_{pa}) (puntos especificados en la Figura 1.15)^[23].

Otro uso de esta técnica permite el estudio de los mecanismos y cinéticas de los procesos de óxido/reducción, así como los voltamperogramas cíclicos pueden revelar la presencia de intermediarios en las reacciones de óxido/reducción.

La técnica de voltamperometría cíclica permite estudiar:

- reversibilidad de reacciones,
- determinación del número de electrones transferidos en una reacción redox y
- determinación de constantes de equilibrio para reacciones químicas acopladas.

Además permite evaluar el comportamiento del electrodo, y expresar el efecto de este, después de un número de ciclos, en términos de la relación de capacidades inicial y de descarga del electrodo ^[27].

CAPITULO 2

METODOLOGÍA

En este capítulo se aborda la metodología utilizada para la polimerización y la preparación de las muestras de PANi para cada tipo de caracterización. Se utilizaron electrodos de platino y carbón vítreo para voltamperometría cíclica (VC), placas de acero inoxidable (SS304) de 4 cm² de área de depósito para Termogravimetría (TGA), electrodos de platino para Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y electrodos de platino, acero inoxidable y fibra de carbón para Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Asimismo se describe como fueron realizadas cada una de las pruebas de caracterización.

2.1. Construcción de electrodos de Platino

Se construyeron electrodos de platino mediante el siguiente procedimiento. Se cortó una barra de acero inoxidable (SS304) de 0.6 cm de diámetro para obtener barras de 13 cm de largo y como se muestra en la Figura 2.1. Esta aleación cuenta con características como se muestra en el ANEXO 1. Después de obtener las barras de acero inoxidable se diseñó un embebido de electrodos (ANEXO 2), se soldó un disco de platino de 0.5cm de diámetro a cada barra de acero. Luego se embebieron (Figura 2.2) con resina epóxica para su fabricación.

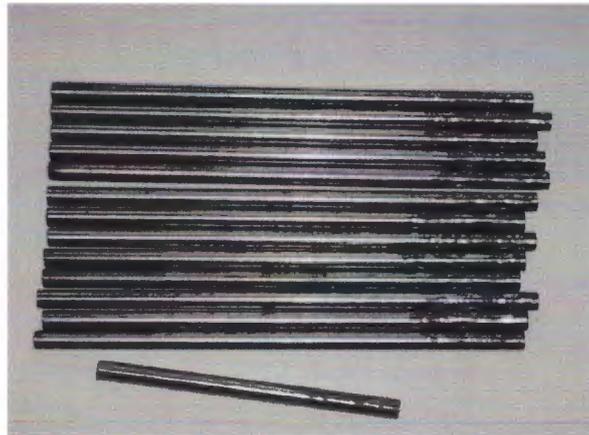


Figura 2.1. Barras de acero inoxidable 304 antes de ser embebidas con la resina epóxica

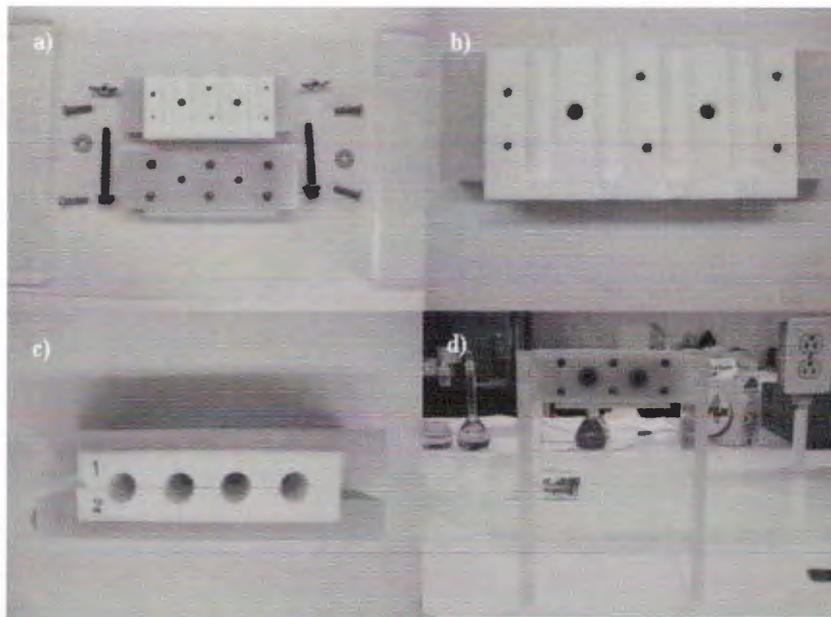


Figura 2.2. Embebedor de electrodos: a) componentes, b) interior del embebido, c) orificios del embebido con diámetro de 10 mm, d) ensamblado completo

Para obtener los electrodos de platino para las pruebas electroquímicas se colocaron discos de platino de 5 mm de diámetro, sobre una de las puntas de las barras de acero inoxidable, posteriormente se colocaron en el molde

(Figura 2.3d) y se le vació la mezcla de resina epóxica (DER 331) mezclado con un catalizador (ANC-1784) en la proporción 100/45.5 en peso. Los electrodos fueron desmoldados y rectificadas. Luego de rectificar se lijaron con lijas de número 800, 1500 y 2000 de granos por pulgada cuadrada (in²) de la marca Fandelli, para luego ser pulidos con alumina de 1 y 0.5 micras. Finalmente se lavaron con agua destilada.

Se realizó voltamperometría cíclica a cada electrodo construido y se comparó con un electrodo de platino comercial, esto para cerciorarse que no estuviera expuesto al acero o estaño.

2.2. Polimerización

Se realizó la polimerización con tres métodos distintos (potenciodinámica, galvanostática y ciclado de potencial). La polimerización potenciodinámica ^[28] se realizó sobre una fibra de carbón comercial de la marca Goodfellow, electrodos de platino, de carbón vítreo y acero inoxidable (SS304). De estos últimos se usaron placas de 4 cm² de área de depósito para TGA. Las polimerizaciones se realizaron en una solución de 0.1 M de anilina en 0.1 M de ácido sulfúrico, los electrodos fueron lavados con agua destilada antes de realizar cada polimerización. Se usó una celda electroquímica, con un electrodo de referencia (Calomel saturado) y un hilo de platino (diámetro 0.05 cm) como contraelectrodo. Se utilizó un potenciostato de la marca Gill AC con número de serie 884 (Autotafel). Los tres pasos para la polimerización potenciodinámico se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Pasos de polimerización potenciodinámica

Intervalo (mV)	Barrido (mV/min)	Tiempo (min)
0 a 600	200	3
600 a 900	30	10
900	---	30

La polimerización galvanostática se realizó a corrientes de: 0.1 mA/cm², 0.2 mA/cm², 0.22 mA/cm², 0.245 mA/cm², 0.34 mA/cm², 0.35 mA/cm², 0.38 mA/cm² y 1.5 mA/cm².

El ciclado de potencial (VC) se realizó en un intervalo de potencial de 0 a 900 mV a un barrido de 25 mV/s con 30 ciclos.

2.3. Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica se llevó a cabo en un potenciostato de la marca Gill AC (Autotafel). Las muestras se colocaron en una solución de 0.1 M de ácido sulfúrico y se hicieron barridos de potencial a 25, 50 y 100 mV/s a diferentes intervalos dependiendo de la prueba a efectuar. Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente y a una temperatura de 60 °C, en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de referencia de calomel saturado y un hilo de platino (diámetro 0.05 cm) como electrodo auxiliar.

Se colocó una celda electroquímica (Figura 2.3) sobre una placa de calentamiento con una solución de 0.1 M H₂SO₄ a una temperatura de 60 °C con agitación constante. La celda se mantuvo bajo ambientes de nitrógeno

(N₂), oxígeno (O₂), hidrógeno (H₂) y aire. Las condiciones de operación se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de operación de la celda electroquímica

Intervalo (mV)	Barrido (mV/s)	Ambientes
-600 a 1000	25	N ₂ , O ₂ , H ₂ , Aire
-350 a 1000	25	N ₂ , O ₂ , H ₂ , Aire

Los electrodos utilizados fueron de Carbón Vítreo (CV), Platino (Pt), Platino /PAni (Pt/PAni) y Carbón Vítreo/PAni (CV/PAni).

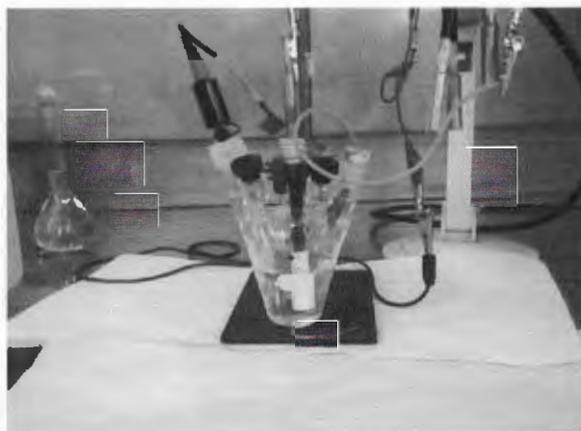


Figura 2.3. Celda electroquímica para pruebas en ambientes de aire, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno

2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se utilizó el analizador termogravimétrico TGA de la marca Perkin Elmer modelo TGA-7. Se prepararon muestras de PAni sobre placas de acero inoxidable (PAni/SS304), con el fin de obtener la cantidad mínima

recomendada para el TGA ya que en los electrodos de carbón vítreo, platino y acero la cantidad máxima llegaba a 2.5 mg, de igual manera para la fibra de carbón. Por tanto, se decidió realizar la polimerización sobre placas de acero de 4 cm² de área efectiva obteniéndose de 5 a 6 mg por placa. Las condiciones de preparación se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Condiciones de preparación de las muestras de PAni, para TGA.

Muestra	Tipo de polimerización	Condiciones
PAni/SS304	Potenciodinámica	Sumergida en 0.1 M de ácido sulfúrico por 90 min. temp ambiente
PAni/SS304	Potenciodinámica	Sumergida en 0.1 M de ácido sulfúrico por 90 min a 60 ° C

Se colocó 5 mg de PAni en una charola de platino. Las muestras fueron expuestas a una temperatura en un rango de 50 a 300 °C, con un barrido de temperatura de 10 °C/min en una ambiente de nitrógeno.

2.5. Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se prepararon pastillas de KBr + PAni, para lo cual, se pesó PAni hasta una cantidad menor o igual a 0.1 mg, con 126 mg de KBr.

Para análisis de FTIR se empleó un espectrofotómetro de la marca NICOLET modelo Prestigie 460 Magna. Las muestras fueron pre-tratadas como se muestra en la tabla 2.4, antes de realizar la espectroscopia de FTIR.

Tabla 2.4 Condiciones de pretratamiento de PANi antes de realizar espectroscopia de FTIR

Muestra	Condiciones
PAni	Oxidadas a potencial constante (900 mV), por 5 min, en un electrolito de 0.1 M de H ₂ SO ₄ .
PAni	Reducidas a potencial constante (-600 mV), por 5 min, en un electrolito de 0.1 M de H ₂ SO ₄ .
PAni	Oxidado a potencial constante (900 mV), por 5 min, en un electrolito de 0.1 M de H ₂ SO ₄ , seguido por inmersión en 0.1 M de ácido a 60 °C por 90 min

En la tabla 2.4 se pueden observar las condiciones en las que las muestras de PANi fueron sometidas antes de la preparación de las pastillas, luego fueron llevadas a una estufa con temperatura de 60 °C. Este análisis se realizó con el propósito de identificar los cambios estructurales en mi polímero y a 60 °C (oxidado y reducido)

2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras de PANi fueron preparadas en electrodos de platino y acero inoxidable. Una vez polimerizado y pretratado, se raspo y se colocó el polvo en una cinta adherente de carbón conductiva. Los tratamientos a la PANi se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Condiciones de PANi el estudio en MEB y magnificaciones utilizadas para obtención de las micrografías

Muestra	Magnificación	Condiciones
PAni	2000x 10000x 25000x 50000x	Sin tratamiento
PAni		Después de voltamperometría cíclica (Estado final, reducida)
PAni		Sumergida en 0.1 M de ácido sulfúrico t = 90 min (oxidada)
PAni		Oxidada a potencial constante en un electrolito de 0.1 M de H ₂ SO ₄ . Sumergida y calentada a 60 °C en 0.1 M de ácido sulfúrico t = 90 min

Se utilizó un microscopio de la marca JEOL modelo LV6360 en modo de electrones secundarios.

CAPITULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización realizadas a la polianilina en condiciones normales (presión y temperatura) y en condiciones de operación en celda (60 °C), en diferentes ambientes (oxígeno, nitrógeno, aire e hidrógeno).

3.1. Polimerización

Para determinar cual método de síntesis da mejores propiedades conductivas y tamaño de partícula de PANi para su posible aplicación en celdas de combustible, se realizó la síntesis electroquímica de la polianilina con diferentes metodologías sobre varios sustratos. Se obtuvieron curvas de las síntesis de polianilina realizadas mediante métodos potenciodinámicos ^[28] de tres pasos, ciclado de potencial y método galvanostático, sobre fibra de carbón, platino, acero inoxidable de tipo 304 (SS304) y carbón vítreo, sintetizadas en condiciones estándar de presión y temperatura en laboratorio.

La polimerización potenciodinámica de la síntesis en diferentes sustratos se muestra en la Figura 3.1 (únicamente se muestran las primeras dos etapas de polimerización). Para todas las muestras se manifiesta una curva típica, relacionada a las etapas de polimerización (descritas en el capítulo 2). En la primera etapa de 0 a 650 mV se encuentra un pequeño incremento en la corriente el cual es causado por la oxidación de los primeros monómeros en la interfase electrodo-electrolito ^[29].

En el intervalo de potencial de 0 a 350 mV en el platino (Figura 3.1c) se presenta actividad para la reducción de oxígeno ^[30] indicada por corrientes negativas entre -0.12 a -0.001 mA/cm². En el intervalo de 330 mV a 650 mV la corriente en todos los sustratos es baja lo cual indica que no hay actividad de polimerización. En el intervalo de polimerización de 650 a 900 mV se observa en todos los casos un incremento en la corriente, ya que en este intervalo ocurre la formación de dímeros, seguido de los primeros oligómeros, iniciando el crecimiento de la cadena.

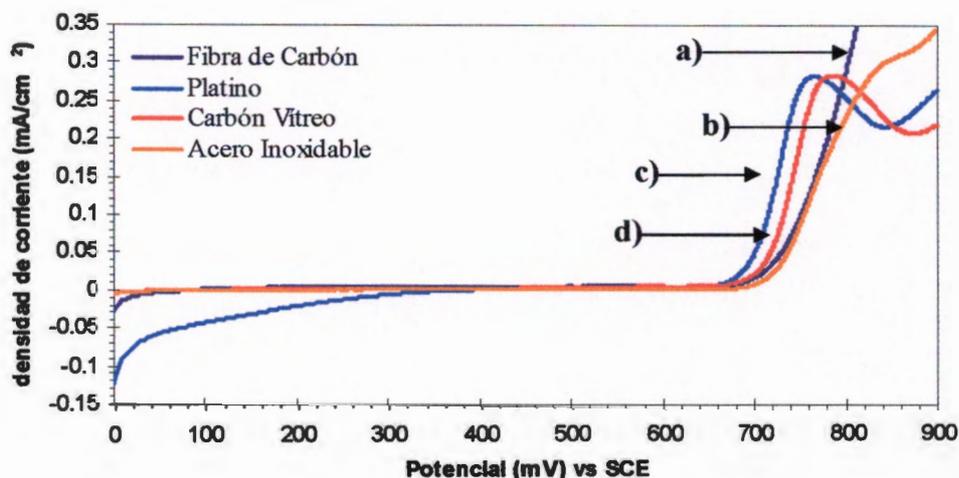


Figura 3.1. Polimerización potenciodinámica de PANi en diferentes sustratos: a) fibra de carbón, b) disco de acero inoxidable SS304 de 0.28 cm² de área, c) disco de platino de 0.20 cm² de área y d) disco de carbón Vítreo de 0.20 cm² de área

Para las muestras de fibra de carbón, acero inoxidable y carbón vítreo presenta las condiciones similares en la polimerización de igual manera que el platino. Aunque, la fibra de carbón presenta un aumento lineal en la polimerización debido al área interfacial del sustrato el cual es mayor

La Figura 3.2 muestra una curva de polimerización por ciclado de potencial, llevada a cabo en electrodo de Pt de 0.20 cm^2 de área efectiva de polimerización con un ciclado en el intervalo de 0 a 950 mV con un barrido de 25 mV/s.

Las corrientes en el primer ciclo son debido a la nucleación por la oxidación de monómeros de anilina y la formación de la primera capa de película mostrada en la Figura 3.2_{A1}^[31]. Durante los ciclos restantes la densidad de corriente se incrementa gradualmente por el aumento en la cantidad de polímero depositado y el intercambio iónico por parte del dopante correspondiente. Con mayor número de ciclos se observan unos picos más definidos por la oxidación-reducción de leucoemeraldina (LM) a emeraldina (EM) y de emeraldina (EM) a pernigranalina (PG)^[31,32].

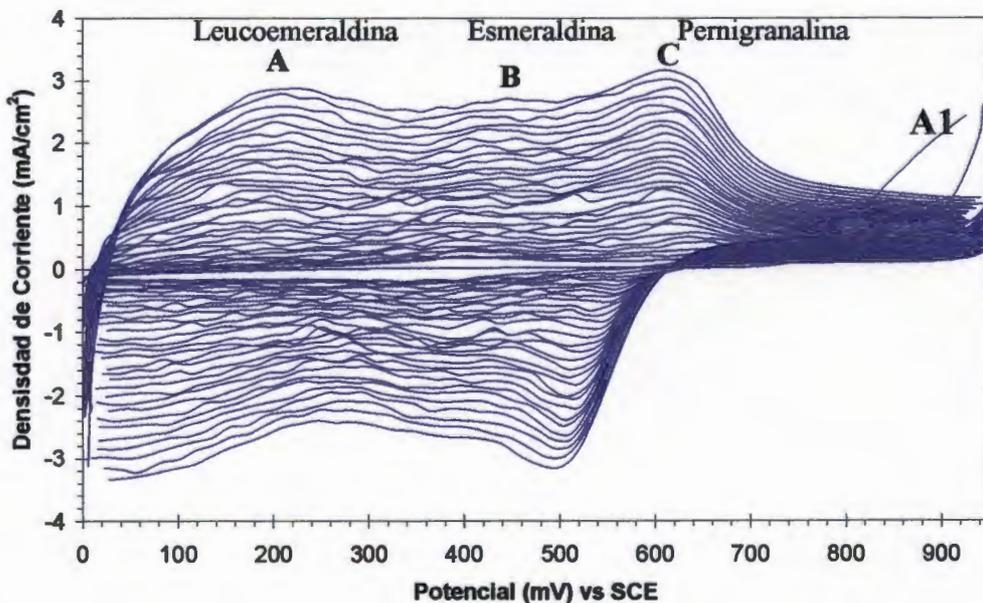


Figura 3.2. Polimerización por VC de PANi sobre electrodo de Pt en un electrolito de $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 25 mV/s , 30 ciclos.

Para la polimerización realizada por método galvanostático (Figura 3.3), se observa que para densidades de corriente de 0.2 a 0.38 mA/cm², el potencial aumenta por arriba del potencial de oxidación de Pani (600 a 900 mV), sobreoxidando al polímero (arriba de 1050 mV). Para densidades de corriente de 0.1 y 1.5 mA/cm² se presentan límites de potencial entre el rango de polimerización del polímero aunque su comportamiento se considera irregular por inconsistencias de potencial como se muestra en la Figura 3.3.

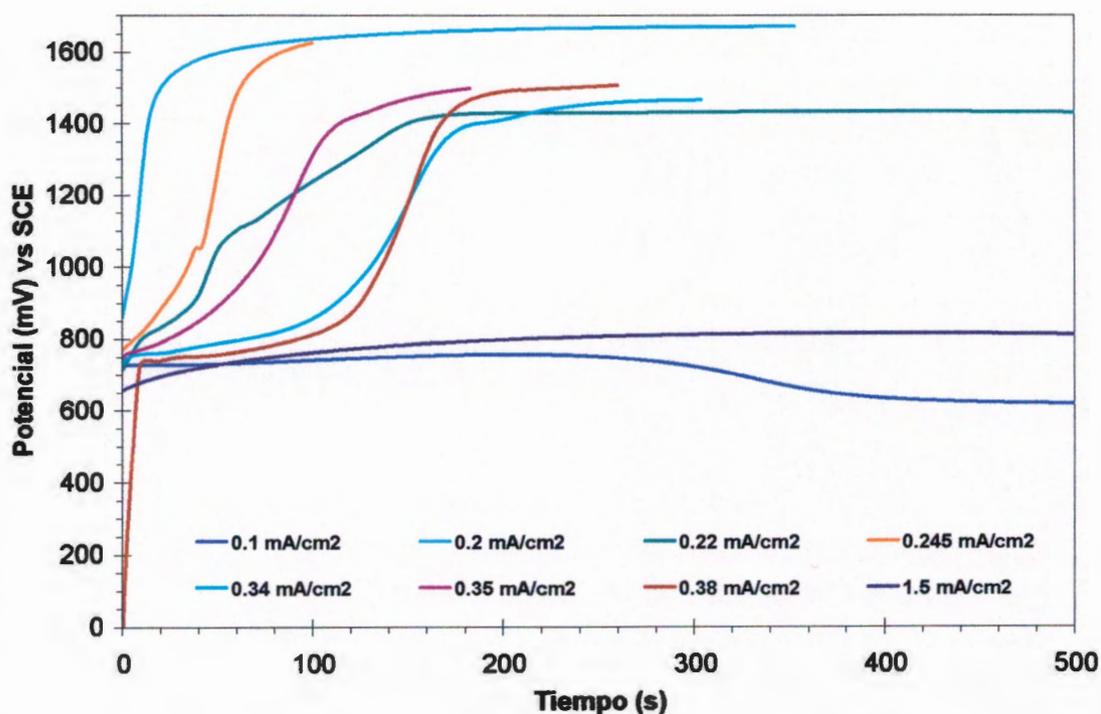


Figura 3.3. Polimerización por método galvanostático de muestras de Pani depositado sobre platino en solución acuosa de 0.1 Mnilina + 0.1 M H₂SO₄.

Se descarto el método de polimerización galvanostática debido a las inconsistencias en la corriente (Figura 3.3), ya que se tiene que determinar una corriente que resulte en un potencial en el intervalo de 600 a 900 mV, sin que llegue al potencial de sobreoxidación.

El método de ciclado (Figura 3.2.) presentó un depósito pobre debido al desprendimiento de polímero (comparación visual) en comparación con el depósito obtenido por el método potenciodinámico, aunque se mantuvo el mismo tiempo de polimerización.

Con base en los resultados obtenidos mediante los tres métodos de polimerización, así como los resultados de microscopía electrónica de barrido como descrito mas adelante, se decidió dar preferencia a la polimerización por el método potenciodinámico, en comparación con los otros dos métodos.

3.2. Voltamperometría Cíclica (VC)

3.2.1 Comparación de sustratos

Se evaluó la electroactividad de la PANi por medio de curvas de VC, como se describió en la sección 2.3, con el fin de ver su comportamiento en condiciones estándar de ambiente y temperatura y a las condiciones simuladas de operación de una celda de combustible tipo PEM (medio ácido a 60 °C).

La Figura 3.4 presenta la curva típica del platino (azul) y del carbón vítreo (verde), usando un electrolito de 0.1 M H₂SO₄ en solución acuosa, en un intervalo de -400 a 1000 mV vs SCE con una velocidad de barrido de 25 mV/s (1500 mV/min). Se puede apreciar la interacción del platino con el electrolito (curva azul), mientras que en el carbón vítreo (CV) se observa una baja actividad con densidades de corriente muy pequeñas entre 0.01 y -0.035 mA/cm². La curva del platino (Pt) presenta un pico hacia potenciales positivos entre -200 y -300 mV, el cual se debe a la desorción de protones adsorbidos en los distintos planos del Pt. Y a potenciales negativos de -300 mV se

presenta la reducción del hidrógeno obteniéndose hidrógeno gaseoso. Para el electrodo de carbón vítreo se observan procesos de actividad de oxidación y reducción en el intervalo de potencial de -250 a 1000 mV vs SCE, probablemente debido a un proceso capacitivo o a la oxidación y reducción de grupos superficiales.

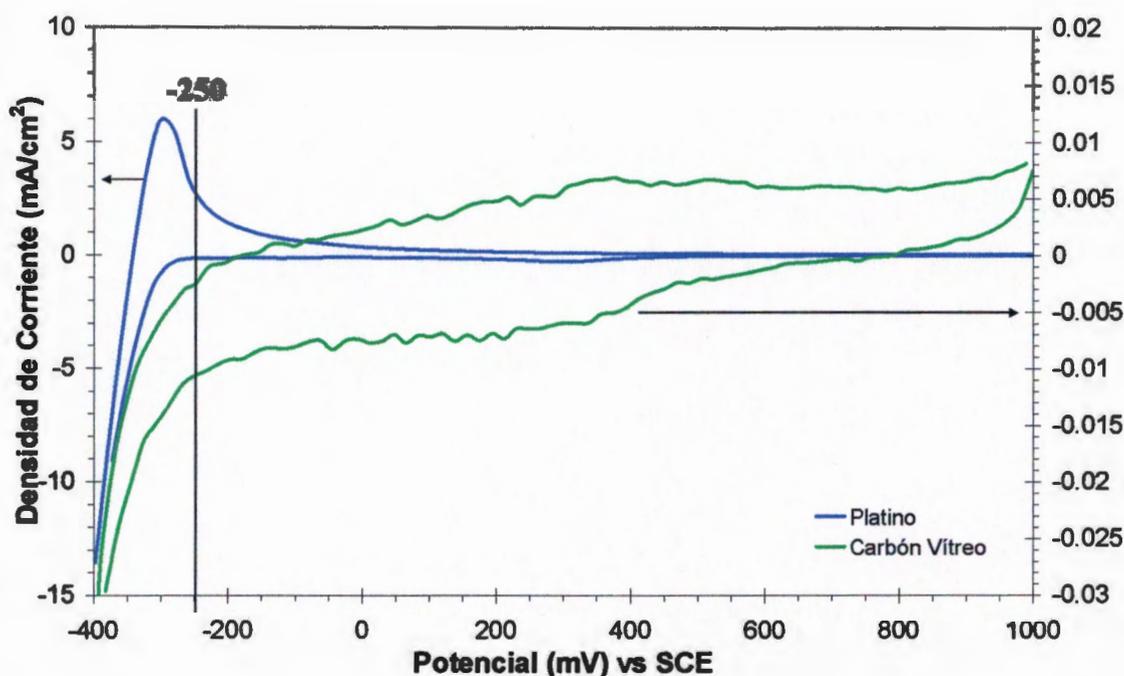


Figura 3.4. Voltagramas de platino (azul) y carbón vítreo (verde) obtenidos por VC en 0.1 M de H₂SO₄, presentando último ciclo (tres ciclos realizados) a 25 mV/s.

Se realizaron pruebas de VC a electrodos de carbón vítreo (CV), CV/PAni, Platino (Pt) y Pt/PAni, a diferentes velocidades de barrido (25, 50 y 100 mV/s), ilustrado en la Figura 3.5, con el fin de verificar la velocidad de barrido que proporciona mayor información respecto al polímero. En base a los resultados obtenidos, se eligió una velocidad de barrido de 25 mV/s (1500

mV/min), debido a que a mayor velocidad de barrido la corriente aumenta, pero al mismo tiempo los picos se traslapan como se ve en el caso de platino/PAni.

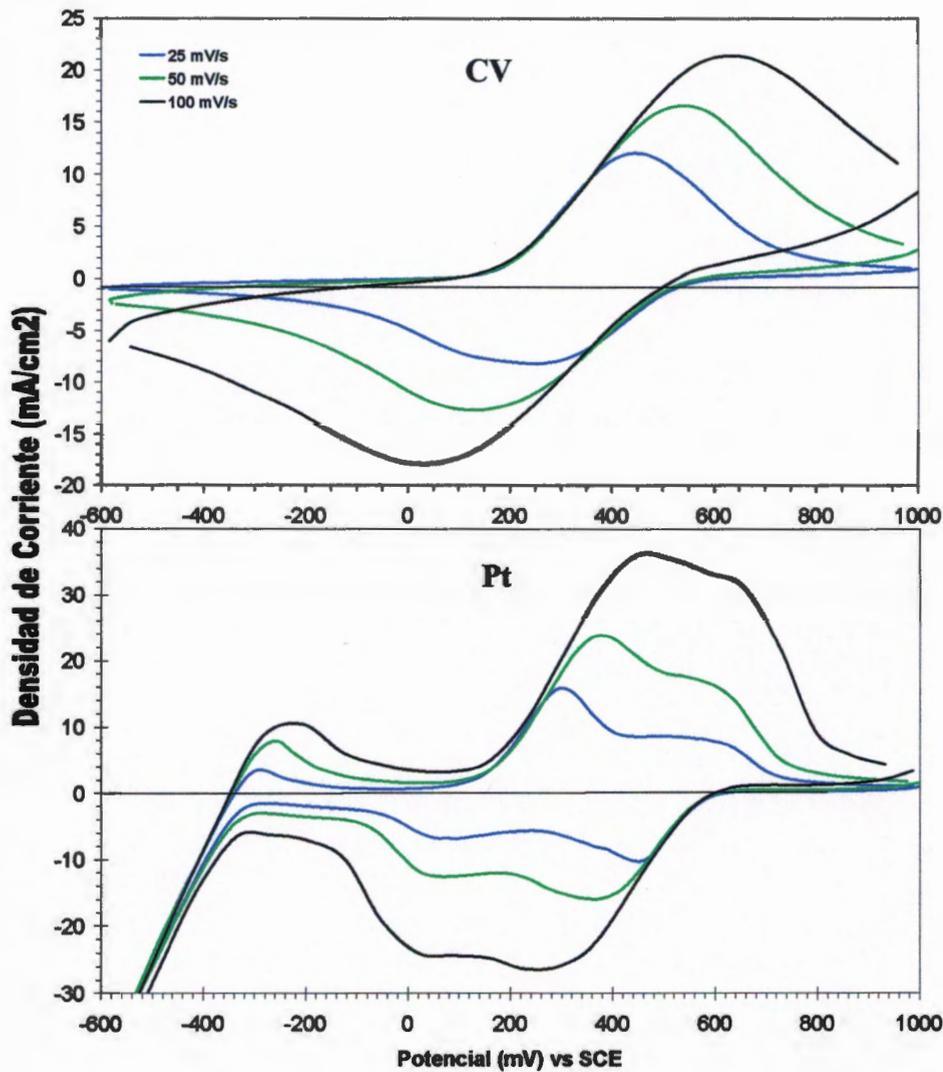


Figura 3.5. Voltagramas a diferentes velocidades de barrido de PAni/CV y PAni/Pt, a un intervalo de potencial de -600 a 1000 mV, en un electrolito de 0.1 M H₂SO₄

La Figura 3.6 muestra los resultados obtenidos para PANi sobre platino, en una solución acuosa de 0.1 M H₂SO₄, a un intervalo de -400 a 1200 mV vs SCE. Se presentan dos picos en el intervalo de 98 a 770 mV en la parte anódica por la oxidación de leucoemeraldina a emeraldina y de emeraldina a pernigranilina ^[29, 31], como descrito en el capítulo 1 (sección 1.3.4.2). Los picos en la parte catódica corresponden a las reducciones correspondientes.

Se observa un incremento en la densidad de corriente en la parte anódica (Figura 3.5 Pt) en el intervalo de -350 a -280 mV, debido a la intervención del platino como fue mencionado anteriormente (como se observo en las Figuras 3.4 y 3.5), indicando la presencia de zonas descubiertas o una falta de adherencia del polímero con el sustrato, los picos de oxidación hacia potenciales positivos de PANi/Pt corresponden de EM a PG y hacia potenciales negativos de PG a LM respectivamente.

En el intervalo de 100 a 360 mV se muestra un aumento en la densidad de corriente (1.3 a 18.0 mA/cm²) debido al inicio de la oxidación de la PANi, de leucoemeraldina (LM) a emeraldina (EM) ^[30].

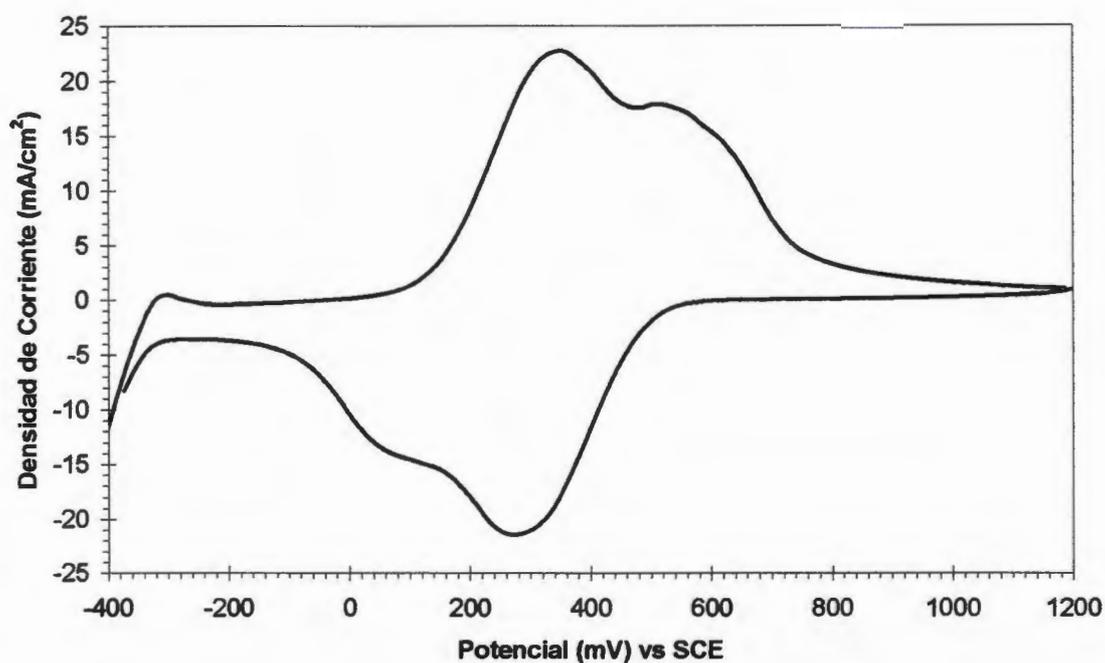


Figura 3.6. VC de PANi sobre Platino (Pt4) a un barrido de 25 mV/s en una solución de 0.1 M H₂SO₄, en condiciones estándar de presión y temperatura

Con respecto a la zona catódica, se presenta el proceso opuesto y reversible de la zona anódica entre 530 a -100 mV para las reducciones de PG a LM con densidades de corrientes de -1 y -3 mA/cm² respectivamente.

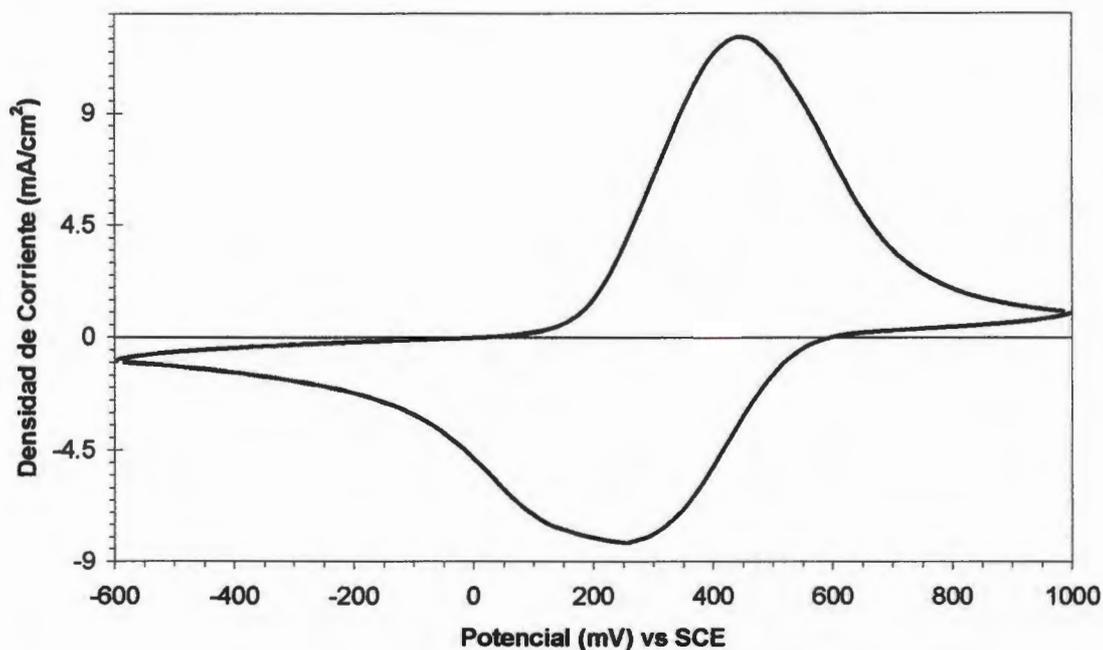


Figura 3.7. Voltamperometria cíclica de PANi sobre carbón vítreo (CV) a 25 mV/s en una solución de 0.1 M de H₂SO₄, en condiciones estándar de ambiente y temperatura

Para el carbón vítreo (Figura 3.7), se distingue la oxidación (86 a 800 mV) de PANi a una densidad de corriente máxima de 12 mA/cm² a 453 mV, y dos picos de reducción, observándose que estos picos se encuentran traslapados en un intervalo de potencial de 240 a 160 mV (Figura 3.7), y correspondiendo a las transiciones de PG a LM.

La Figura 3.8 representa la actividad de la PANi en un electrodo de carbón vítreo en el intervalo de -600 a 1000 mV y a diferentes temperaturas (25 y 60 °C).

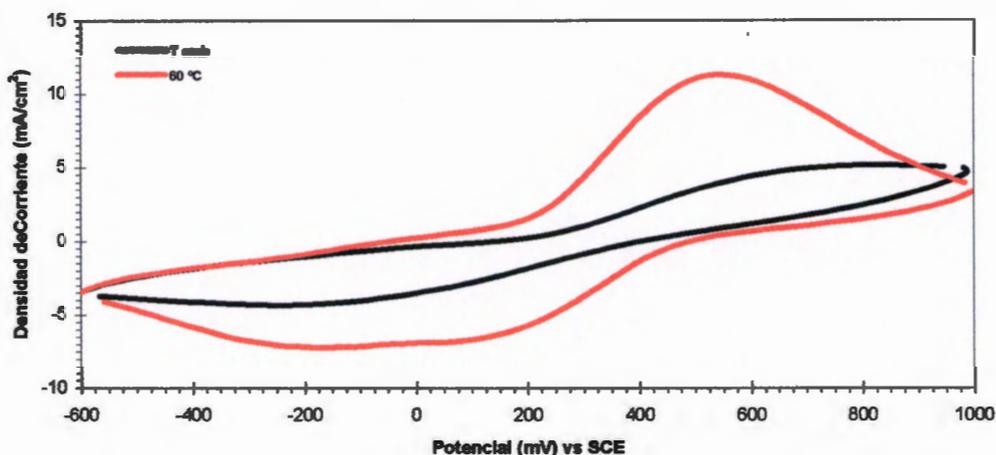


Figura 3.8. Voltagramas de PANi sobre CV a 25 mV/s a temperatura ambiente y 60 °C.

Las curvas de voltamperometría, muestran un incremento en la corriente de oxidación y de reducción de PANi con el incremento de la temperatura de 25 a 60 °C. Se puede observar que el potencial de oxidación para un barrido positivo ^[33], se desplaza ligeramente hacia potenciales negativos con el aumento de la temperatura, probablemente debido a un aumento en el movimiento de las cadenas de PANi lo cual propicia la degradación de los compuestos de PANi ^[33].

3.2.2 Voltamperometría Cíclica en ambiente controlado

Para determinar las propiedades y el comportamiento del polímero electroconductor dentro de una celda de combustible, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica en un ambiente de celda simulado. Esto se llevó a cabo dentro de una celda electroquímica (Figura 3.9.) bajo ambientes de O₂,

N_2 , aire e H_2 , con electrodos de PANi/Pt y PANi/CV con un barrido de 25 mV/s vs SCE, en un electrolito de 0.1 M H_2SO_4 con agitación continua.



Figura 3.9. Celda electroquímica de cinco bocas

Para PANi sobre Pt en un ambiente de nitrógeno (Figura 3.10) y a temperatura ambiente, únicamente se aprecia la conversión de EM a PG y PG a LM (y viceversa). La pérdida de corriente que se observa probablemente causado por un desprendimiento de PANi del sustrato (visible durante la VC).

A 60 °C se observa un desplazamiento del pico de oxidación como el de reducción hacia valores de potencial mas positivos y negativos respectivamente, así como un traslape de los mismos.

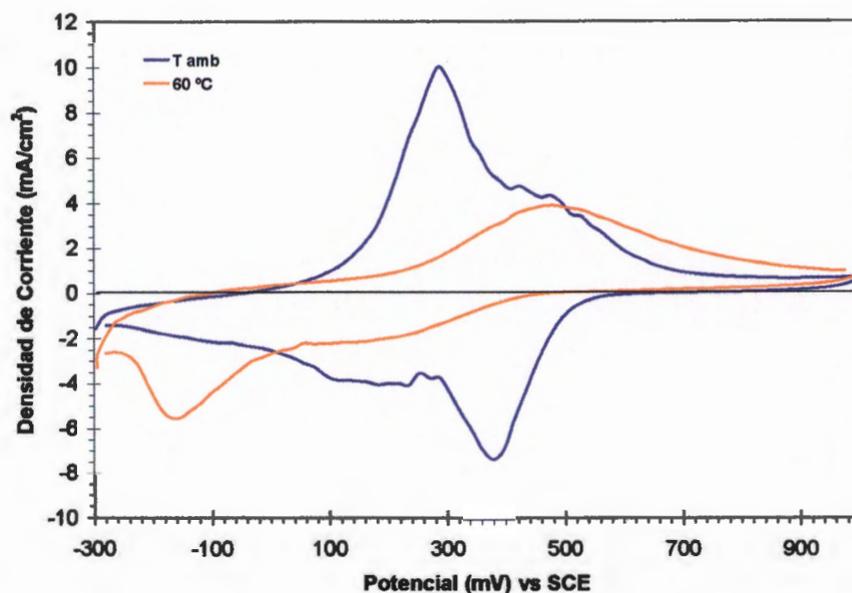


Figura 3.10. Voltagrama de PANi sobre platino $a= 0.20 \text{ cm}^2$, ambiente nitrógeno, electrolito $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, con agitación continúa

La curva de voltamperometría cíclica de PANi sobre Pt bajo aire y a temperatura ambiente (Figura 3.11), presenta un pico de -325 a -266 mV perteneciente a la oxidación del H_2 en el platino (ya mencionado en el capítulo 3.2). Se distinguen los picos de oxidación y reducción de PANi en los intervalos de 40 – 720 mv. La reducción del oxígeno, ocurre en los potenciales que están cerca del proceso del cambio de la emeraldina en leucomeraldina dentro de los intervalos de potencial de 250 a 0 mV, según Chandrakanthi1 y Careem^[36, 37]. La presencia de PANi sobre Pt ha sido reportada para mejorar la actividad catalítica del Pt^[37].

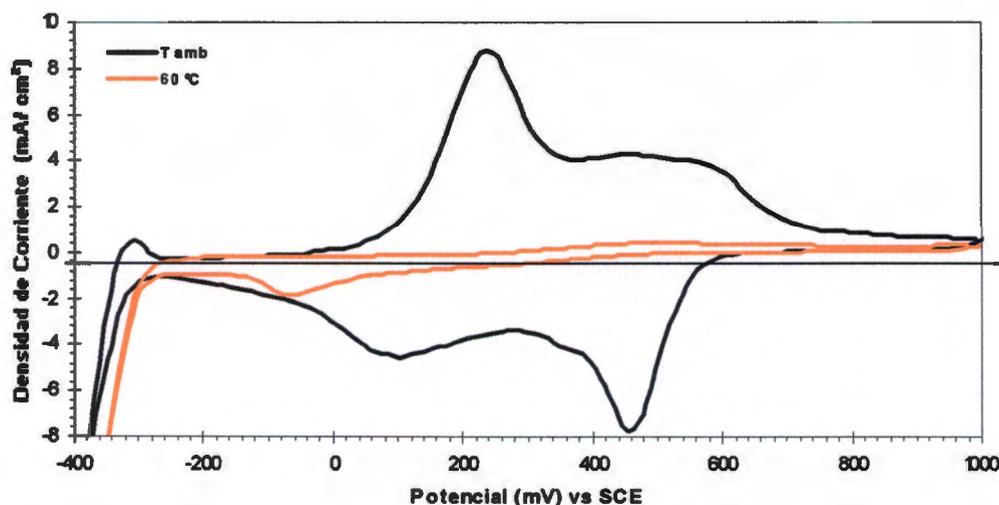


Figura 3.11. Voltagrama de PANi sobre platino ($a = 0.20 \text{ cm}^2$), bajo aire, con agitación continua

Para el voltagrama correspondiente a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa que las densidades de corriente se redujeron drásticamente, presentándose desprendimiento del polímero (visto durante todas las pruebas realizadas), con una baja densidad de corriente por una posible oxidación de PANi o del agua, el cual se presentó a una corriente máxima de 0.4 mA/cm^2 .

La Figura 3.12 muestra los voltagramas de PANi sobre Pt y PANi sobre CV en ambiente de oxígeno. Para el electrodo de Pt se observa que la actividad electroquímica se encuentra desplazada hacia los potenciales negativos.

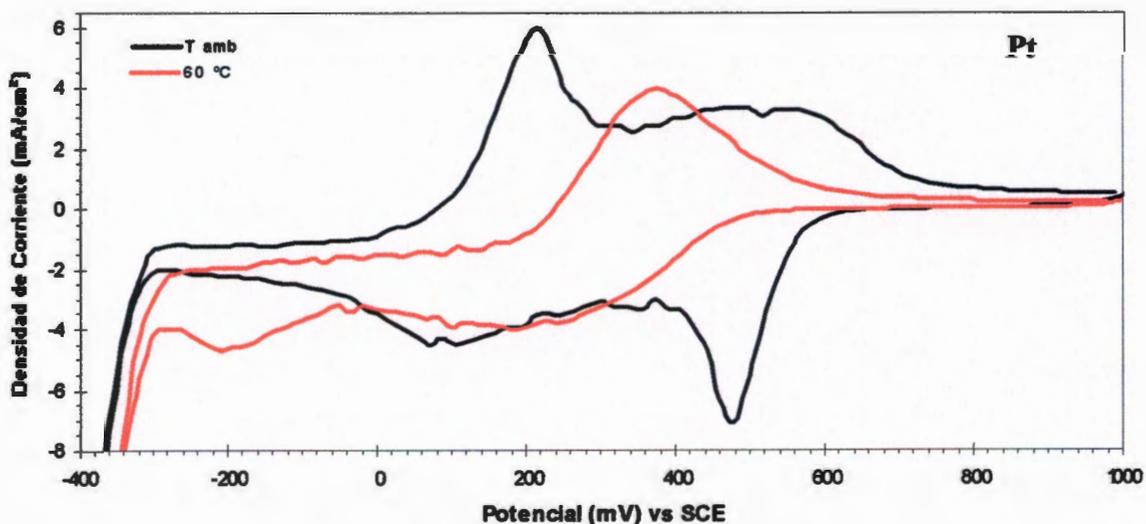
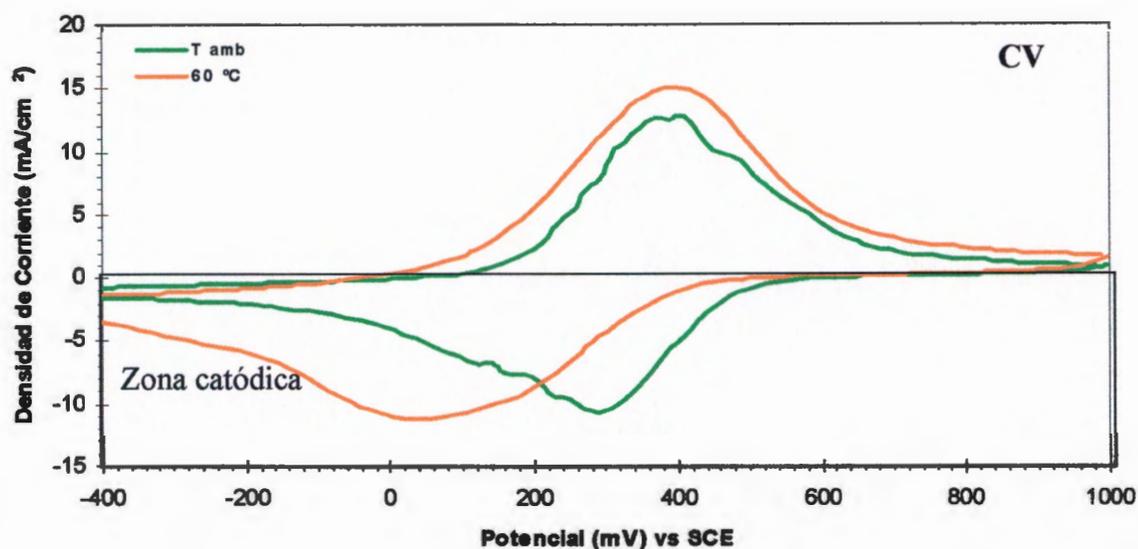


Figura 3.12. Voltagrama de PANi sobre P (abajo)t y PANi sobre CV (arriba), en ambiente rico en oxígeno, electrolito 0.1 M H_2SO_4 con agitación continua ambos sustratos con un área efectiva de 0.2 cm^2

Se presenta un primer pico anódico (Figura 3.12Pt) correspondiente al PANi/Pt a temperatura ambiente en el intervalo de potencial de 18 a 330 mV, con una densidad de corriente máxima de 5.8 mA/cm^2 a 219 mV correspondiente a la oxidación de la LM, y un segundo pico a un potencial de

400 a 600 mV correspondientes a la oxidación de la EM (Figura 3.12Pt para PANi sobre platino a temperatura ambiente). También, se observan dos picos de reducción. El primer pico a un potencial de 600 a 400 mV, corresponde a la reducción de PG a EM con densidad de corriente máxima de -7.1 mA/cm^2 . El segundo pico a un potencial de 250 a 0 mV, corresponde a la reducción de EM a LM, pero posiblemente también tiene lugar la reducción de oxígeno, de acuerdo a otros reportes ^[34].

Al emplear calor para el PANi/Pt (60 °C) los picos de oxidación del polímero se desplazan hacia potenciales positivos (traslapados) pero disminuyendo su densidad de corriente máxima hasta 4 mA/cm^2 a un potencial de 376 mV (Figura 3.12Pt PANi/platino a 60 °C), indicando un reacomodo de las cadenas ^[35], o pérdida de polímero. La zona catódica presenta un desplazamiento de los dos picos de reducción de PANi hacia potenciales de oxidación del oxígeno con un desplazamiento hacia este pico de 290 mV hacia potenciales negativos (-200 mV ^[36]), aunque se ha mencionado que el proceso de reducción del oxígeno en PANi ocurre en los potenciales que están cerca del proceso del cambio de la emeraldina a leucoemeraldina ^[36]. El cambio observado con el aumento en temperatura coincide con lo observado bajo aire. El pico de reducción observado a -200 mV se relaciona a la reducción de oxígeno. En los electrodos de platino sin polianilina, este pico de reducción no se observó indicando un aumento en la actividad electrocatalítica por la presencia de la polianilina.

En el caso del PANi/CV, se observan densidades de corrientes máximas de 12 y 15 mA/cm^2 para el pico a 25 °C y a 60 °C respectivamente para la zona anódica. La zona catódica presenta picos máximos de densidad de corriente de -10 y -11 mA/cm^2 a 25 °C y 60 °C respectivamente, por la

reducción de PANi. Se observan desplazamientos de los picos temperaturas de operación de celda (60 °C), debidos probablemente al reacomodo de las cadenas y al desdopado del polímero.

Las curvas de PANi sobre CV presentan una similitud a las obtenidas por disco rotatorio (ANEXO 3).

En la Figura 3.13 se muestra la actividad de PANi en un ambiente de hidrógeno a 25 °C y a 60 °C depositado sobre electrodos de platino y carbón vítreo. En la Figura 3.13a se muestra la curva para PANi sobre el electrodo de Pt en ambiente de H₂ a temperatura ambiente (25 °C) y la Figura 3.13b muestra la curva obtenida para el electrodo de CV. Se observa la oxidación de la PANi con densidades de corriente máximas de 25 y 2 mA/cm² para Pt y CV respectivamente para la ^[39].

El PANi/CV presenta una zona oxidación de PANi máxima con una densidad de corriente de 1.6 mA/cm², para Pani a temperatura ambiente (25 °C). Este resultado se verifico por VC en disco rotatorio (ANEXO 3).

Los picos que corresponden a la actividad a 60 °C a partir de -280 mV para PANi/Pt y a -180 mV para PANi/CV, parecen indicar la oxidación del hidrógeno mientras que la oxidación de la PANi se traslapa con la oxidación continua del H₂, aunque el pico de oxidación de PANi es más evidente en Pt.

En la parte catódica de los picos a 60 °C, se presenta un pico en el intervalo de 400 a -300 mV para el PANi/Pt y 400 a -180 mV para PANi /CV, posiblemente debido a la reducción del polímero y a la adsorción del H₂ ^[40]

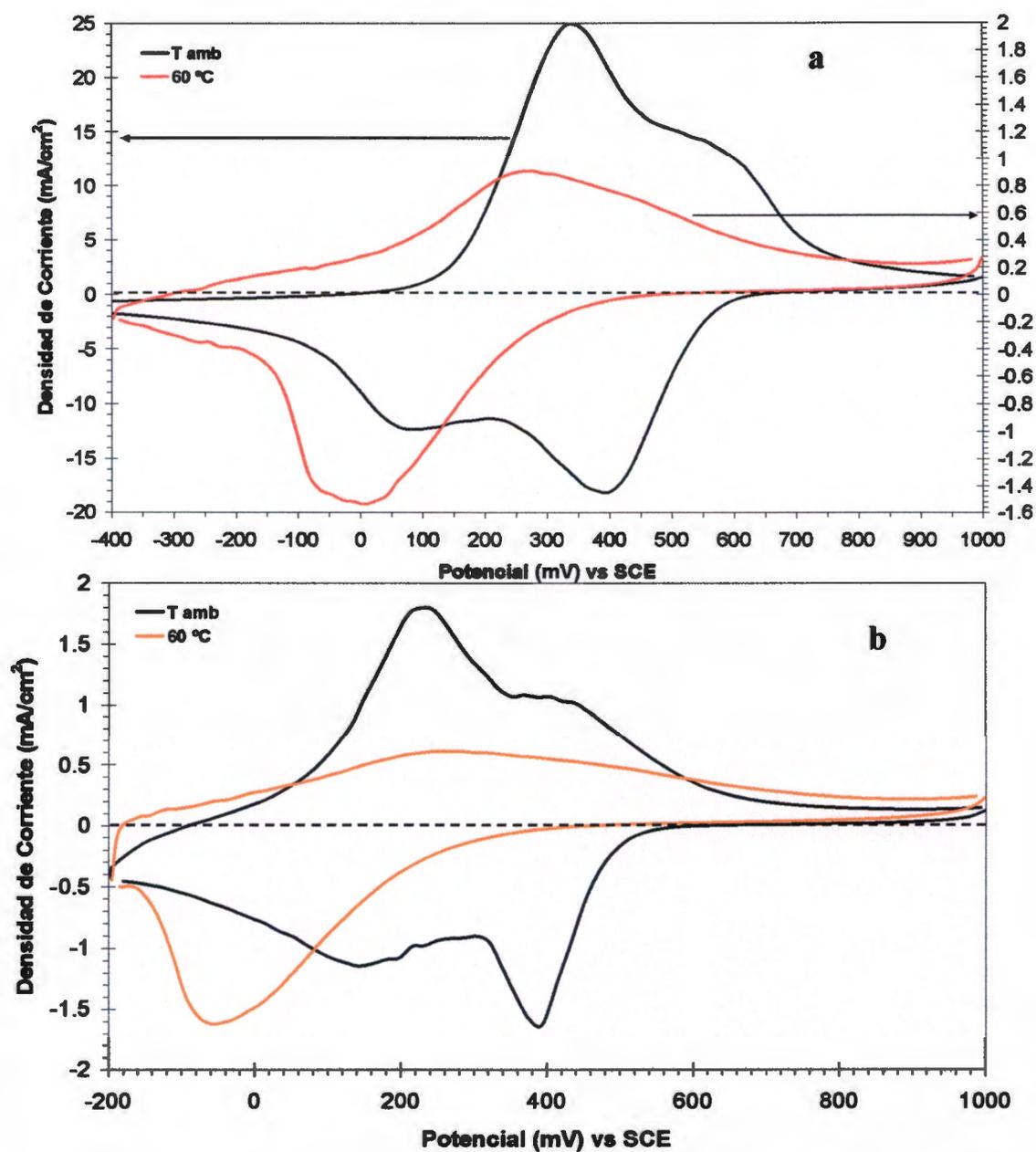


Figura 3.13. VC en ambiente de Hidrógeno: a) PANi sobre Pt ($a = 19.63 \text{ cm}^2$) y, b) PANi sobre CV ($a = 0.1963 \text{ cm}^2$), ambas en condiciones estándar y a 60 °C, en un electrolito de 0.1 M H_2SO_4 con agitación continua

3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron estudios de TGA sobre muestras de PANi depositado por el método potenciodinámico (como descrito en la sección 3) sobre acero inoxidable SS304 (ANEXO 1) con un área de depósito de 2 cm². Para determinar la estabilidad térmica del polímero en las condiciones de operación en una celda. El polímero fue raspado del sustrato de acero inoxidable para poder depositarlo sobre la charola para su análisis.

La Figura 3.14 muestra los resultados de degradación de la PANi con un pre-tratamiento de inmersión por 90 min en solución acuosa de 0.1 M de H₂SO₄, en condiciones estándar de presión y temperatura (Figura 3.15a) y con un tratamiento con H₂SO₄ a 60 °C (Figura 3.14b). Se tomó la pérdida de peso de 96 % como el 100 % de peso de muestra y con respecto a este punto se determinaron las pérdidas de masa a diferentes temperaturas.

Se puede observar (Figura 3.15.) que en el intervalo de 50 a 130 °C, ocurre una pérdida de masa de 7 % del peso total de la PANi, causada por de moléculas de agua presentes y de dopante (H₂SO₄)^[41]. Después se presenta una zona en el cual la polianilina es estable en un intervalo de 125 a 175 °C. posteriormente aparece una caída, tanto para muestras pre-tratada a temperatura ambiente como a 60 °C, presentando una caída mayor la muestra tratada a mayor temperatura (Figura 3.14b) posiblemente debido al deterioro por tratamiento térmico en el ácido sulfúrico (H₂SO₄), como ha sido reportado para tratamientos con HCl^[37, 42].

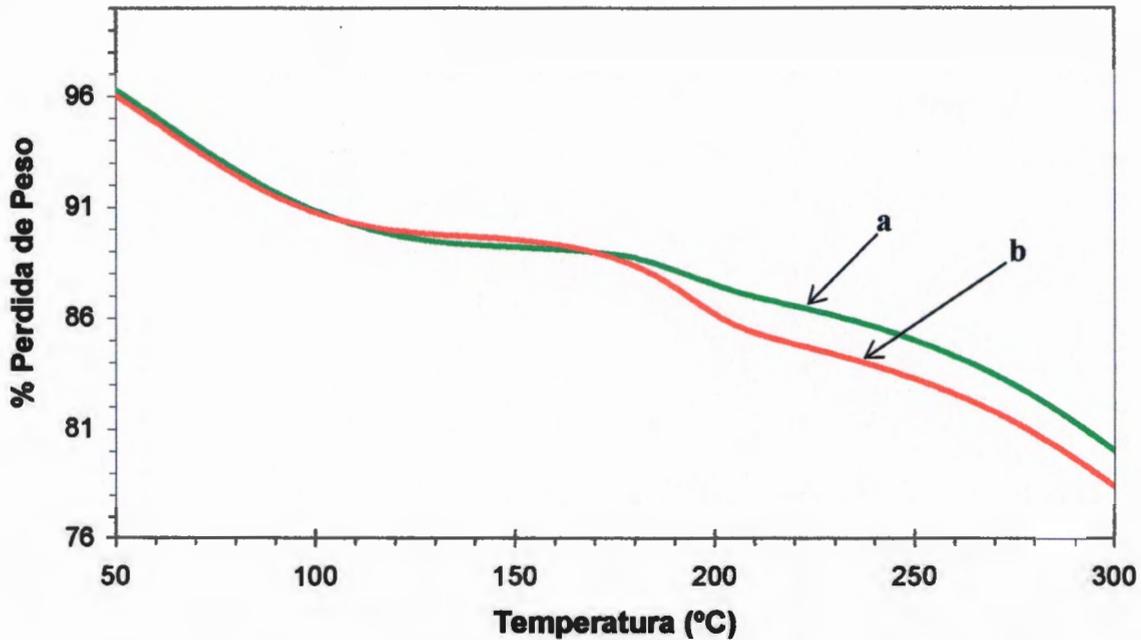


Figura 3.14. Termogramas de PANi con un barrido de 10 °C/min en una ambiente de nitrógeno. a- con un pre-tratamiento de 90 min en 0.1 M de H₂SO₄ a temperatura ambiente b- con un pre-tratamiento de 90 min en 0.1 M de H₂SO₄ a 60 °C

La pérdida de peso en este punto (125 a 175 °C) es del 11.6 % de la pérdida total hasta esta temperatura, en comparación la muestra tratada a temperatura ambiente que presenta solo una pérdida de 10.4 % de pérdida total.

La PANi presenta una pérdida de peso en el intervalo de 175 a 220 °C de 4.6 %. Otros autores han relacionado las pérdidas de masa en este intervalo con la evolución de la anilina no-polimerizada y oligómeros [42]. La degradación estructural del polímero se ha reportado de los 240 a 600 °C como es mencionado por D. Tsocheva, T. Zlatkov [42]. Algunos reportan una temperatura de degradación de 300 °C [37]. La pérdida de peso total para PANi

con pre-tratamiento en H_2SO_4 en condiciones estándar de temperatura es de 13.70 %, mientras que para PANi pre-tratada en H_2SO_4 a 60 °C es de 15.8 %.

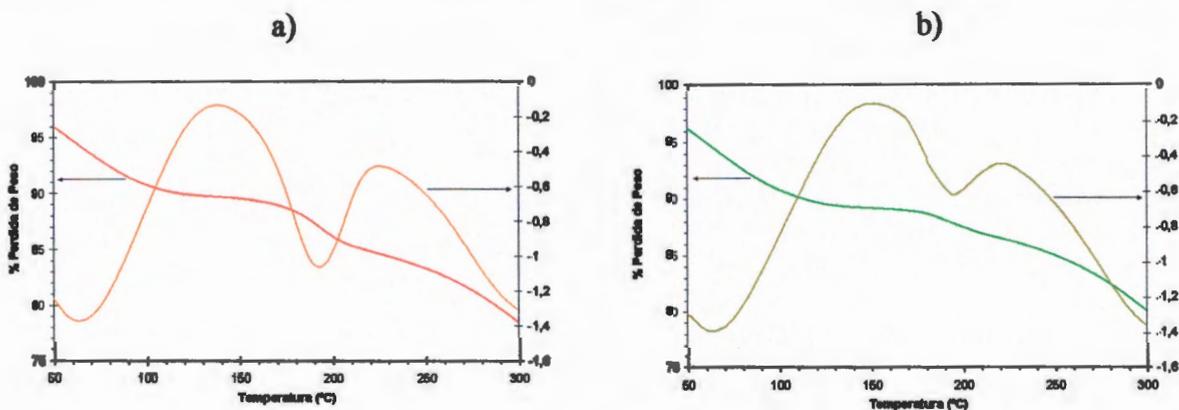


Figura 3.15. TGA y DTG de muestras de polianilina. A) pre-tratamiento a 60 °C en una solución de 0.1 M de ácido sulfúrico durante 90 min .y b) pre-tratamiento de 90 min en 0.1 M de H_2SO_4 a Temperatura ambiente

Todas las muestras presentan estabilidad térmica a la temperatura de operación de una celda de combustible tipo PEM (60 – 80 °C), y su pérdida inicial de peso se atribuye a la pérdida de emeraldina base, alrededor de los 170 °C [42, 43], confirmando la estabilidad térmica de PANi hasta temperaturas cercanas a los 200 °C reportadas por otros autores [42, 45]. Esto es comprobado además en la Figura 3.15 para diferentes muestras donde, además se muestra su derivada, DTG. Las temperaturas de inicio de la degradación de PANi pretratada en condiciones estándar (Figura 3.15b) se encuentran en un intervalo de 170 a 220 °C aproximadamente; para la PANi pre-tratada a 60 °C (Figura 3.15a) se encuentran en un intervalo de 152 a 220 °C, lo que implica que se tiene una menor pérdida total de peso a temperatura menores para PANi tratada a 60 °C, en comparación de la tratada a temperatura ambiente. A una temperatura de 60 °C se presenta una diferencia 2.1 % de pérdida de una

muestra sometida a pre-tratamiento térmico, comparada con la muestra pre-tratada a temperatura ambiente.

3.4. Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de la polianilina reducida, oxidada y con tratamiento térmico (60°C), se muestran en la Figura 3.16(a), (b) y (c) respectivamente. Para la obtención del espectro se utilizó el rango de infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}).

Las bandas principales de absorción de la PANi que se encuentran en 1580 y 1490 cm^{-1} son características de los anillos quinoide y bencenoide respectivamente [37, 44, 45]. En todos los casos la banda correspondiente al bencenoide presenta una mayor intensidad. Las muestras oxidadas presentaron un desplazamiento debido a un reacomodo estructural del polímero debido al dopante desplazando el pico correspondiente al quinoide en la longitud de banda de 1550 cm^{-1} . Para la muestra reducida se encuentra un pico en el intervalo de 1359 a 1394 cm^{-1} (Figura 3.16a) el cual corresponde a la PANi en estado oxidado del enlace (C-N) [45]. La banda a 1295 cm^{-1} corresponde al estrechamiento C-N del grupo amina del polímero en la cadena principal.

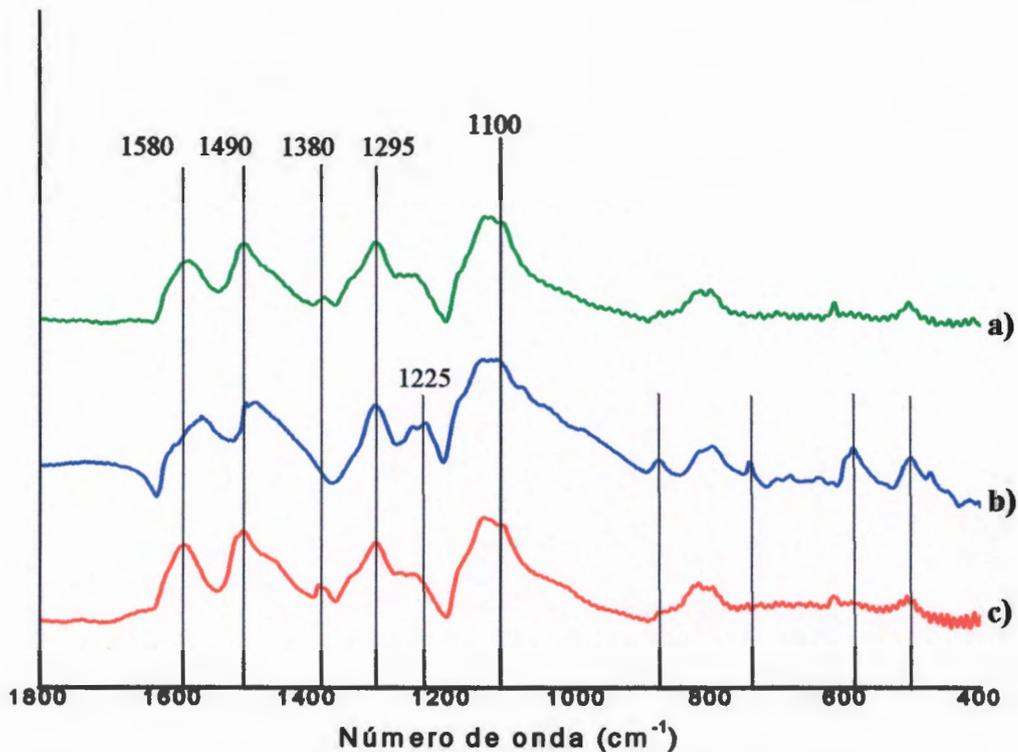


Figura 3.16. Espectros de FTIR de polianilina con tres diferentes pre-tratamientos: a) temperatura ambiente, reducida, b) temperatura ambiente, oxidada y c) 60 °C, oxidada

Se encuentra una banda de vibración ubicada en 1120 cm^{-1} aproximadamente correspondiente a la flexión dentro y fuera del plano de los enlaces C-H que a su vez corresponden a los anillos aromáticos sustituidos en la forma 1,4. ^[46, 47]. Se encuentra un pequeño pico en los espectros correspondiente a anillos aromáticos sulfonados (SO_3^-) en la banda de 1100 cm^{-1} ^[48].

En la muestra oxidada (Figura 3.17b) aparece un pico en 1225 cm^{-1} el cual es atribuido a una amina aromática (C-N) con una absorción fuerte variable ^[44].

Con respecto a los compuestos aromáticos se presentan las siguientes bandas para la muestra oxidada (Figura 3.17b). Las bandas correspondientes al benceno en posición *1,3 disustituidos* de los enlaces C-H se encuentran en el intervalo de 845 a 895 cm^{-1} , además, se encuentra una zona correspondiente al C-H del *1,4 disustituidos* de flexión fuera del plano ^[49]. En el pico de 748 cm^{-1} se encuentran bandas de anillos bencénicos en posición vecinal trisustituida en posición *meta*. Y finalmente, se encuentran las bandas correspondientes a los anillos bencénicos simétricos en posición *para* en el intervalo de 590 a 500 cm^{-1} ^[50], sin embargo, estas bandas también pueden ser atribuidas a halocarburos de bromo (C-Br) ^[51] debido al desdopado del material ocupando el Br como material dopante, Probablemente al KBr.

El espectro correspondiente a la PANi pre-tratada en solución de H_2SO_4 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y luego oxidada (Figura 3.17c) presenta una estructura similar a la PANi reducida teniendo los mismos enlaces que la muestra reducida, esto ocurrido por un desdopado por calor.

Las principales diferencias entre la oxidación y reducción de una muestra son los anillos bencénicos entre el intervalo de bandas de 900 a 500 cm^{-1} , presentando un mayor número de estos compuestos para la PANi oxidada. También se encontró que la PANi oxidada no presenta el pico correspondiente al enlace C-N- (1359 a 1390 cm^{-1}), presente en los espectros de la Figura 3.17a, c.

Aparentemente, se presenta un cambio de estructura en la muestra tratada a $60\text{ }^\circ\text{C}$, el cual puede ser debido a un reacomodo estructural de un

estado oxidado a un estado reducido. Además, este cambio de estructura puede ser debido a la pérdida del ion sulfato de la cadena de PANi, por lo que, la estructura pasa de EM conductora a LM no conductora.

3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 3.17 se observan fibras de carbón antes y después de polimerizar PANi. Para las fibras de carbón después de la polimerización potenciodinámica (Figura 3.17b), se puede notar que la superficie de la fibra ha adquirido una apariencia más rugosa por el depósito del polímero. Se encuentran aglomeraciones de polímero depositado en zonas distintas a lo largo de la fibra. El recubrimiento del polímero obtenido sobre la fibra no es homogéneo y no recubre a todo el hilo de la fibra de carbón como se puede ver en la Figura 3.17a, lo cual se relaciona a la gran área superficial que presenta la fibra de carbón, o a la presencia de sitios preferenciales para el inicio del depósito del polímero.

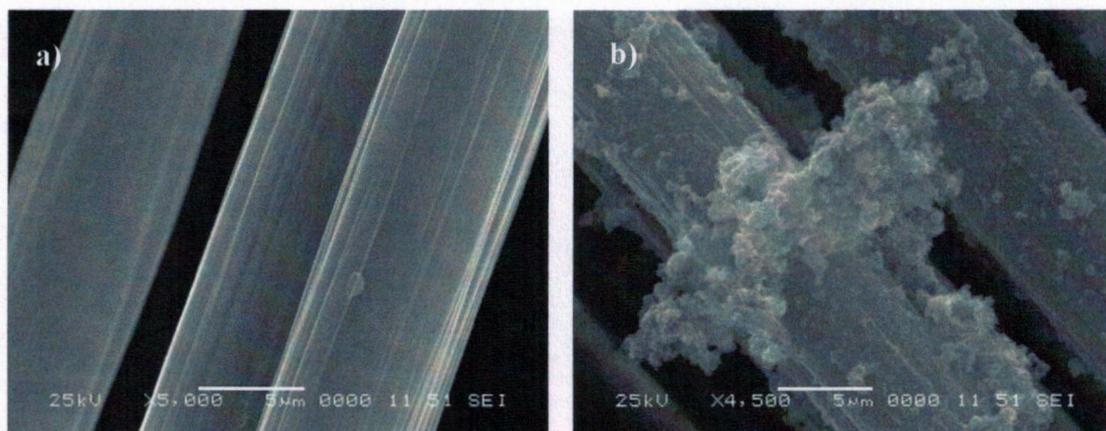


Figura 3.17. Micrografías de fibra de carbón a) sin polímero, b) con polímero (depositado por vía potenciodinámica)

Al efectuar una polimerización galvanostática (Figura 3.19) la PANi recubre casi en su totalidad a la fibra de carbón sin presentar aglomeraciones aisladas ^[46], aunque durante la polimerización se encontró que el intervalo de potenciales excede el potencial de oxidación de la anilina (900 mV) hasta los 1100 mV, rebasando el potencial de sobreoxidación (1050 mV). Aun así, deja zonas descubiertas de la fibra (Figura 3.18). En este tipo de polimerización el depósito parece ser más homogéneo.

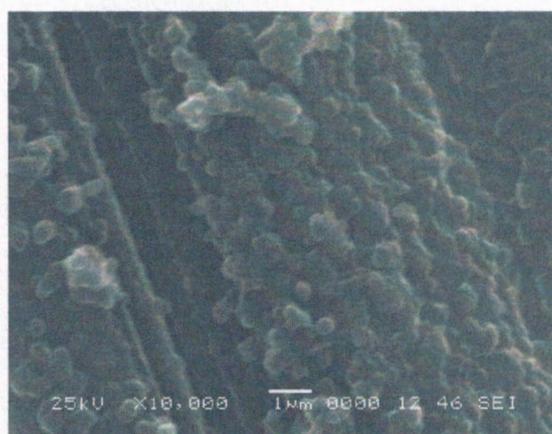


Figura 3.18. Micrografía de polimerización galvanostática de PANi sobre fibra de carbón a 0.3 mA/cm² durante 23 min en una solución acuosa de 0.1 M anilina en 0.1 M H₂SO₄

Para estudiar un posible efecto sobre la morfología de la exposición al medio simulado de una celda de combustible, se raspó PANi de electrodos de acero y platino y se colocó sobre una cinta de carbón conductora, después de haber efectuado pruebas de VC y pruebas potencioestáticas. La Figura 3.19 muestra la micrografías obtenidas para muestras de acero inoxidable de tipo SS304 (AC1 y AC2), y platino (Pt1 y Pt2).

Se observa para las diferentes muestras una morfología muy similar sin diferencia en la dispersión, pero existe una diferencia en el tamaño de partícula: el tamaño de partícula del polímero es menor para ambas muestras en estado reducido (Figura 3.19), lo que coincide con lo reportado en la literatura [38]. Esto está relacionado al desdopado del material, afectando las fuerzas de atracción y repulsión intramoleculares. Se observan algunas zonas con morfología diferente a la de PANi, como en el centro de la imagen (Pt1 Oxidado), las cuales corresponden a la tela de carbón en la que fue depositada la PANi.

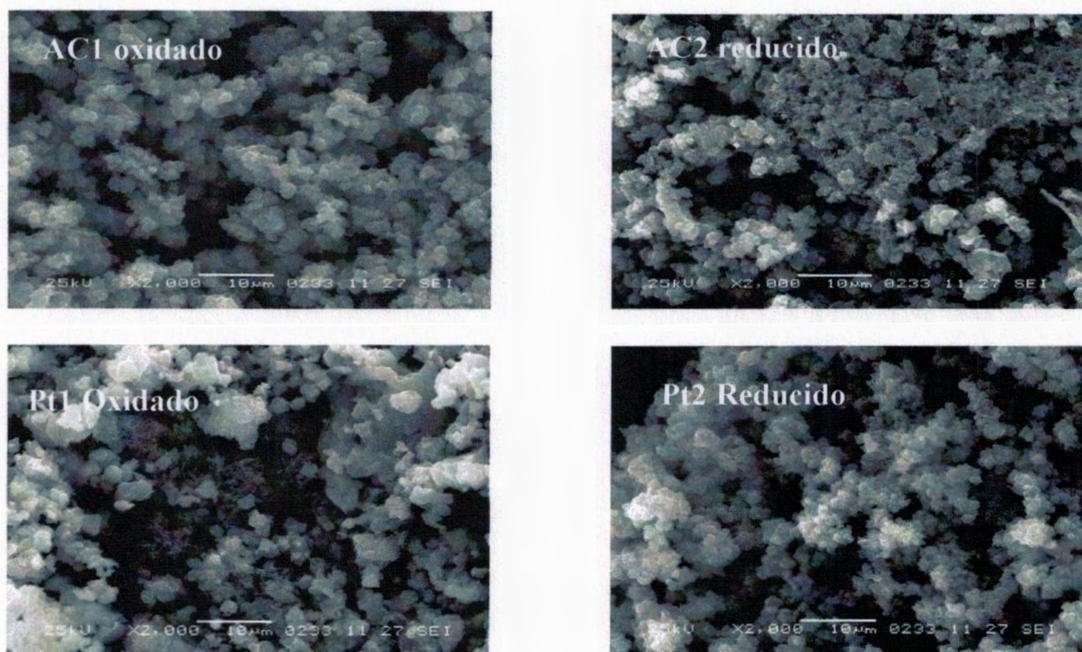


Figura 3.19. Micrografías para PANi preparado en diferentes condiciones de polimerización y en dos diferentes sustratos

Las partículas de PANi son esféricas y uniformes ^[49] (Figura 3.20) con tamaños de partícula que se encuentran entre 1 y 5 micras, coincidiendo con datos reportados en la literatura ^[38, 51, 52].

Los tamaños de partícula mas pequeños se observan para los estados reducidos, mientras que los estados oxidados presentan tamaños un poco mayores de alrededor de 2 a 6 micras.

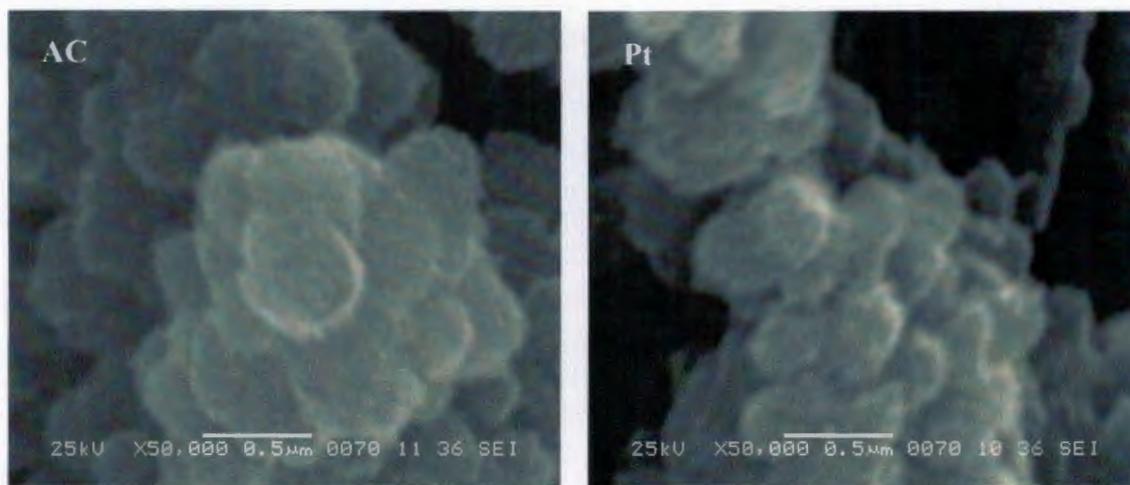


Figura 3.20. Tamaño de partícula en dos sustratos diferentes: AC) acero inoxidable de tipo 304 de 0.29 cm² de área y Pt) disco de platino de 0.20 cm² de área, deposito potenciodinámico

CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas del estudio de la polianilina en diferentes ambientes, así como temperatura de descomposición, su estructura química y morfología se presentan en esta sección.

Se compararon 3 métodos de polimerización electroquímica de la polianilina para determinar el mejor método para lograr los objetivos planteados en este trabajo. El método galvanostático presenta el depósito más homogéneo, pero puede sobreoxidar al polímero por problemas en el control de potencial. Mediante ciclado de potencial se obtuvieron cantidades de polímero bajas. Por lo tanto se decidió continuar trabajar con la polimerización potenciodinámica, por resultar en un depósito relativamente homogéneo de Pani, con mayor cantidad de depósito y sin riesgo de sobreoxidar la muestra.

Mediante voltamperometría cíclica a las muestras obtenidas se observaron curvas típicas que muestran los picos de oxidación y reducción de PANi, indicando los cambios reversibles entre los diferentes estados de oxidación.

Se observó un desplazamiento de los picos para diferentes sustratos y ambientes de acuerdo al sustrato y tratamiento (sin temperatura o a 60 °C).

Para los diferentes ambientes de prueba (nitrógeno, aire, oxígeno e hidrógeno) se observó que, al aumentar la temperatura durante la prueba, de temperatura ambiente a 60 °C, la forma de las curvas de voltamperometría cíclica se modificó. Este puede incluir un desplazamiento de picos, así como un aumento o una disminución de las densidades de corriente para la misma

muestra. Se considera que están involucrados un número de factores, como son una mayor velocidad de reacción y una pérdida de polímero, por desprendimiento causado por la agitación.

Las curvas catódicas de voltamperometría cíclica de PANi a temperatura ambiente en presencia de nitrógeno y el hidrógeno, son similares en forma y rango todos los sustratos estudiados.

Para las curvas de voltamperometría cíclica de PANi bajo hidrógeno se observó que con el aumento de la temperatura la transición de corrientes catódicas a corrientes anódicas ocurre a potenciales más bajas (-160 y -330 para CV y Pt respectivamente.). Este comportamiento puede indicar una actividad para la oxidación del H₂, o estar relacionado a un proceso de absorción/desorción del gas dentro del electrodo.

Los resultados obtenidos mediante TGA como se observan en las termogravimetrías, indican que la polianilina es estable hasta temperaturas de 170 °C para muestras pretatadas a 60 °C, mientras que para las muestras pretratadas en medio ácido a temperatura ambiente se encuentran mas estables con una diferencia de temperatura de 10 °C, teniéndose una estabilidad del polímero hasta los 180 °C. En el rango de temperaturas de operación de una celda de combustible tipo PEM el polímero es estable (60 a 80 C°).

Mediante la espectroscopía de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) se confirmó la presencia de la polianilina, al observar las bandas características de polianilina para todas las muestras.

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de fourier aplicado a muestras oxidadas y reducidas, mostró diferencias entre los espectros de estas muestras. La principal diferencia se determinó en la banda correspondiente al enlace C-N, ubicado en el intervalo de 1359 a 1394 cm⁻¹, que es justo donde

ocurre el cambio de la estructura electrónica de la polianilina al oxidar o reducir, así como se observa un desplazamiento en las bandas correspondientes a los enlaces C=C quinóide y bencenoide (1580 y 1490 respectivamente) para muestras oxidadas.

En la muestra oxidada y después expuesta a medio ácido a 60 °C, se observa un espectro de FTIR similar a la muestra reducida, indicando un desdopado del material durante el tratamiento con calor.

Las micrografías presentan un depósito más homogéneo para muestras sintetizadas por el método potenciodinámico. La polimerización de la polianilina sobre los sustratos estudiados resulta una morfología granular formando zonas con mayor número de gránulos de polianilina.

Las micrografías de MEB indican un tamaño de partícula menor para muestras reducidas (de 1 a 3 micras) en comparación con las muestras oxidadas (1 a 5 micras).

RECOMENDACIONES

Realizar pruebas de voltamperometría cíclica de PANi sobre electrodos de carbón vítreo, con un pre-tratamiento en ácido y una temperatura de 60 °C para ambientes de nitrógeno y aire, para ser comparadas con los resultados obtenidos en este proyecto, con el fin de eliminar reacciones por el sustrato.

Realizar pruebas de voltamperometría cíclica de PANi en disco rotatorio para ambientes de oxígeno, aire, nitrógeno, hidrógeno bajo condiciones de celda (60 °C en medio ácido), para comparar resultados obtenidos en la sección 3.3.

Realizar espectros de infrarrojo de muestras de Pani sin dopante usando ATR, para evitar la intervención de iones de Br en la estructura del polímero.

Profundizar en los mecanismos de reacción con un tipo específico de dopante, con el fin de entender su estructura y mecanismo del polimero en estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J. Rifkin, La economía del hidrógeno, La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra. Barcelona: Ed Paidós, 2002, 324 pp
- [2]. Celda de Combustible, Aplicaciones al Transporte, ficha técnica, CONAE, 2004
- [3]. M. I. Sosa, A. Fushimi, La Cogeneración En El Contexto De Las Tecnologías De Conversión Energética Del Futuro, Departamento Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata
- [4]. P. Gómez Romero, mundo científico, Num 23, abril, 2002, pp 66
- [5]. Revista OMPI, tecnologías ecológicas “automóviles eléctricos y pilas de hidrógeno”, febrero 2007, pp 2-4
- [6]. S. Landeros Ayala; P. Matabuenas Cascajares y O. Solorza, Feria Tecnología del hidrógeno, Revista Ciencia y Desarrollo, Abril 2006, vol. 32, no. 194. p. 20-25, ISSN: 0185-0008
- [7]. U. Cano Castillo, Boletín IIE, septiembre 1999, p 208-215
- [8]. www.es.wikipedia.org/wiki/Polímeros
- [9]. N. Alonso-Vante, Electroquímica y electrocatálisis “Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones”, e-libro.net, ISBN 1-4135-0102-8, de la edición virtual (vol. Ia), pp. 318-322
- [10]. L. Bredas, R. Menon, M. Pomerantz, and P. Doblhofer, Handbook of conducting polymers, Cap 1, 2, 11, 20, (2002)
- [11]. The royal Swedish academy of sciences, the nobel prize in chemistry “conductive polymers”, December 2000, vol 53, nº 12, pp 1-15
- [12]. R. Menon, current science, vol. 79, no. 12, 25 december 2000

- [13]. R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw and D. E. Weiss , Australian Journal of Chemistry Volume 16 Issue 663, pp 1056-1075, (1963)
- [14]. R. A. Flores Estrella, Síntesis Electroquímica de películas electroconductoras derivadas de anilina y pirrol con dbsa por el método potenciodinámico, tesis licenciatura, facultad de ingeniería química UADy, pp 55, (2004)
- [15]. J. Casanovas, Armelin, Elaine, J. I. Iribarren, Molecular modeling tools to design new conducting polymers, vol. 15, no. 4 [cited 2007-05-23], pp. 239-244, (2005)
- [16]. W. D. Callister, "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", Tomo II, Editorial Reverté, (1994)
- [17]. H. Letheby, J. Am. Chem., 15, 161 (1862)
- [18]. M. F. Goppelsröder, Compt. Rend. 1876, 82, 331
- [19]. J. H. Zagal, M. Páez, J. Sturm, S. Ureta-Zañartu, J Electroanal Chem 181:295, 33, (1984)
- [20]. R. K. Sen, J. H. Zagal, E. Yeager, Inorg Chem, 16:3379.34, (1977)
- [21]. J. Zagal, R. K. Sen, E. Yeager, J Electroanal Chem, 83:207, 32-34, (1977)
- [22]. Y. Wei, J. Guang-Way, Chi-Cheung Chan, K. F. Hsueh, R. Hariharan, S. A. Patel, and C. K. Whitecar, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 94, No. 19, (1990)
- [23]. G. Wallace, G. M. Spinks and P. R. Teasdale, Conductive Electroactive polymers, " intelligent Materials Systems, Ed. Tecnomich, ISBN N° 1-56676-437-8, pp108-109, (1997)
- [24]. M. Kaiser, S. Roth, J. Ghosh, D. Bormann, P. Bernier. "State of the Art of Conductivity of Conducting Polymers", NEOME Report, 1995

- [25]. E.; Scrosati, B.; Wachtler, M.; Moreno, *Electrochem, Solid-State Lett.*, Volume 7, Issue 11, pp. A404-A407 (2004)
- [26]. S. P. Kounaves, *handbook of instrumental, techniques for analytical chemistry "voltammetry techniques"*, Ed. Prentice Hall, pp. 717-719, (1997)
- [27]. L. M. Blanco, R. Flores Lira, *método electroquímico para la evaluación de aditivos para baterías de plomo-ácido, ingenierías, enero-marzo 2001, vol IV, N° 10*
- [28]. N. Gospodinova, I. Terlemezyan, *prog. Polym. Sci.*, vol. 23, 1443–1484, (1998)
- [29]. V. Alzate, D. A. Vasco, J. González, *Influencia de los métodos de activación del potencial eléctrico sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de películas de polianilina*, 34, (2005)
- [30] K. Rajendra, N. Munichandraiah, *Journal of Power Source*, 103, 300-304, (2002)
- [31]. Chem, T Wen., and A. Golapan, *syntetic metals* 128, pp 179-189, (2002)
- [32]. L. T. Cai, H. Y. Chen, *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 161-166, (1998)
- [33]. S. Wang, Z. Tan, Y. Li, L. Sun and T. Zhang, *Thermochimica Acta*, vol 441, pp 191-194, (2006)
- [34]. V. G. Khomenko, V. Z Barsukov, A. S Katashinskii, *Electrochimica Acta* 50, (2205) 1675-1683,
- [35]. S. Wang, Z. Tan, Y. Li, L. Sun and T. Zhang, *Thermochimica Acta*, vol 441, sigue 2, pp 191-194, (2006)
- [36]. S. Wang, Z. Tan, Y. Li, L. Sun and T. Zhang, *Thermochimica Acta*, vol 441, sigue 2, pp 191-194, (2006)
- [37]. N. Chandrakanthi, M. A. Careem, *Polymer Bulletin* 44, 101-108 (2000)

- [38]. A. M. Castro Luna, *Journal of Applied Electrochemistry* 30, pp 1137-1142, (2000)
- [39]. V. G. Khomeiko, V. Z Barsukov, A. S Katashinskii, *Electrochimica Acta* 50, (2205) 1675-1683
- [40]. M. J. Croissant, T. Napporn, J. M. Léger, C. Lamy, *Electrochimica Acta*, 43(16-17), 2447-2457 (1998)
- [41] M. Sharma, D. Kaushik, R. Raj and R. K. Pandey, *J Mater Aci: Mater Electrón*, 17, pp 537-541, (2006)
- [42]. D. Tsocheva, T. Zlatkov and L. terlemezyan, *journal of thermal analysis*, vol 53, 895-904, (1998)
- [43]. Electrochemical Polymerization of anilina at Low Supporting-Electrolyte Concentrations and Characterization of Obtained Films, *Russian journal of electrochemistry*, vol 38, Nº 7, pp 707-713, (2002)
- [44]. K. Levon, *polymer*, 36, 14,2733, (1995)
- [45]. F. Fusalba, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 9044, (1991)
- [46]. S. X. Wang, L. X. Sun, Z.C. Tan, F. Xu and Y. S. Li, *J. Therm. Anal. Cal*, 1-4, (2006)
- [47]. I. E. Moreno Cortez, V. A. Gonzalez Gonzalez, J. Romero Garcia, R. cruz Silva, *Ingenierias*, vol X, 34, 36-43, (2007)
- [48]. G. A. Rumbu, I. Stamatina, C. J. Jackson, K. Scott, *Journal of optoelectronics and advanced materials* vol. 8, no. 2, p. 670 – 674, (2006)
- [49]. L. Rongguan, S. Zahng, Q. shi, j. kan, *Synthetic Metals* 150, 115-122, (2005)
- [50]. Courtesy of N. B. colthup Stamford Research Laboratorios. American Cyanamid Company, and the editor of the journal of the Optical society, pp 30-31

[51]. J. A. Dean, Lange's handbook of chemistry, 13 ed., 1985, Mc Graw Hill,
revised 2/10/2002

[52]. V. Lim, E. Kang, K. Neoh, and K. Tan, applied Surface Science 181,
317-326, (2001)

ANEXOS

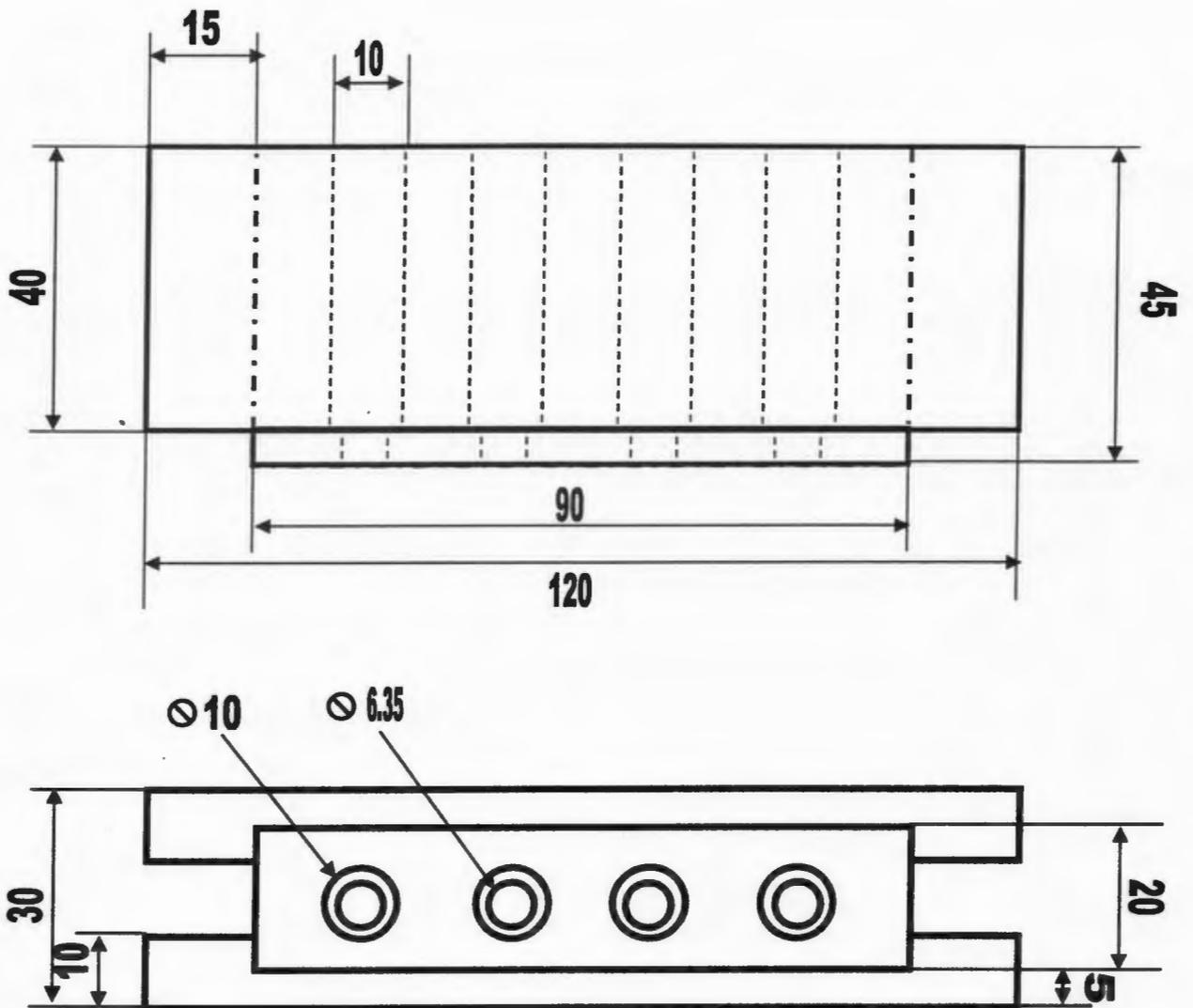
ANEXO 1

La aleación 304 acero inoxidable austenítico de uso general con una estructura cúbica de caras centradas. Es esencialmente no magnético en estado recocido y sólo puede endurecerse en frío. Tiene gran aplicación en las industrias químicas, farmacéuticas, de alcohol, aeronáutica, naval, uso en arquitectura, alimenticia, y de transporte.

<i>Propiedades Físicas</i>	
Densidad (g cm ⁻³)	7,93
Punto de Fusión (C)	1400-1455
<i>Propiedades Mecánicas</i>	
Alargamiento (%)	<60
Dureza Brinell	160-190
Impacto Izod (J m ⁻¹)	20-136
Módulo de Elasticidad (GPa)	190-210
Resistencia a la Tracción (MPa)	460-1100
<i>Propiedades Térmicas</i>	
Coefficiente de Expansión Térmica @20-100C (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	18,0
Conductividad Térmica a 23C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	16,3
Composición Química	
Cr	17-19 %
Ni	8-11 %

ANEXO 2

Diseño de molde para embebido de electrodos de platino y acero inoxidable. Vista frontal y superior, medidas en mm.

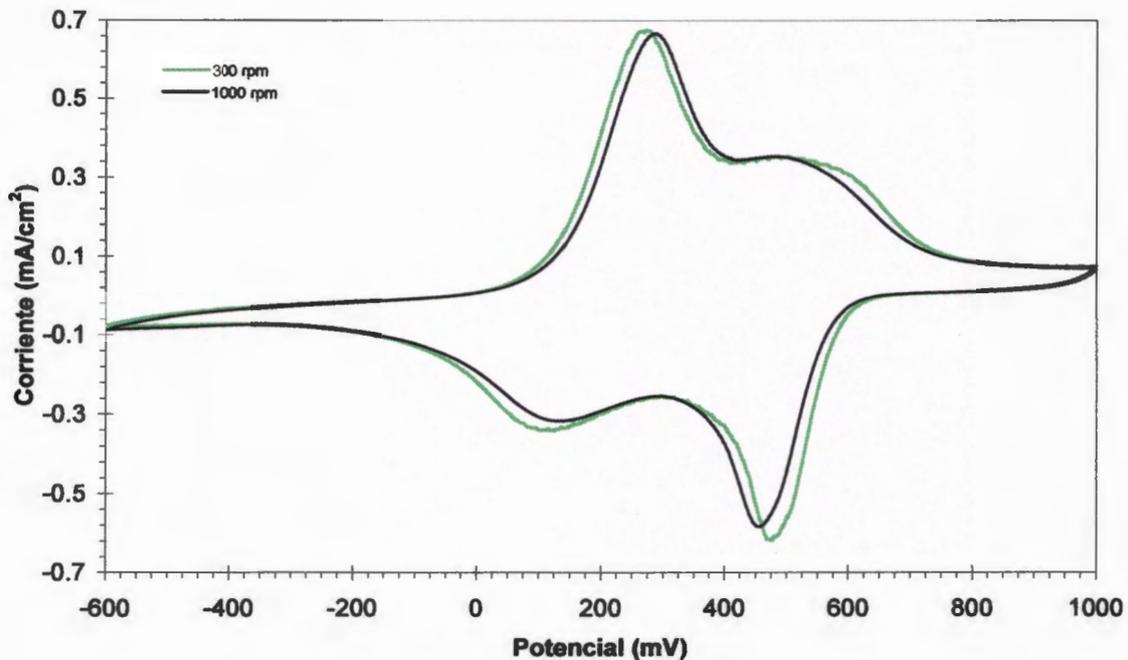


ANEXO 3

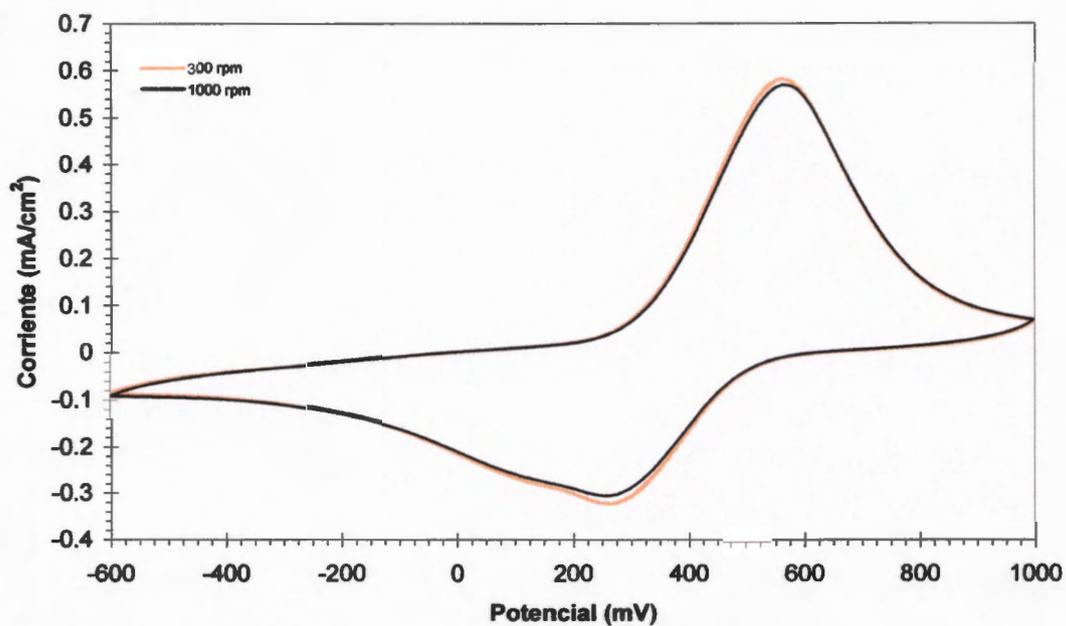
Voltamperometría Cíclica con electrodo de disco rotatorio (RDE) a muestras de PANi sobre carbón vítreo, realizadas en el Instituto Tecnológico de Cancún por la Q.I. Tanit Toledano Thompson

Estas pruebas fueron realizadas bajo ambientes de Nitrógeno (N_2), Oxígeno (O_2), Hidrógeno (H_2) y aire/metanol a 25 mV/s a velocidades de rotación de 300 y 1000 r.p.m. en solución acuosa de 0.1 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Oxígeno



Nitrógeno



Hidrógeno

