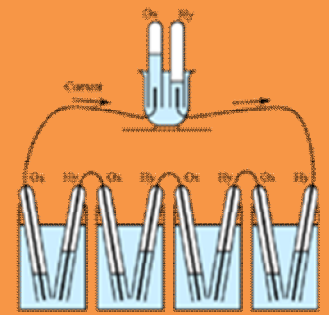


# CCARIII

## Bahía Blanca 2014



## III WORKSHOP NACIONAL SOBRE CELDAS DE COMBUSTIBLE

BAHÍA BLANCA 5 Y 6 DE JUNIO DE 2014  
CENTRO HISTÓRICO CULTURAL DE LA UNS  
RONDEAU 29

### *Comité Científico y Organizador*

A. Caneiro (CAB-CNEA)  
H. Corti (CAC-CNEA)  
M. Duarte (INIEC-UNS)  
A. Juan (IFISUR-UNS)  
D. Lamas (UNCOMA)  
S. Larrondo (CITEDEF)  
F. Prado (IFISUR-UNS)  
A. Serquis (CAB-CNEA)  
J. Sieben (INIEC-UNS)  
G. Zimicz (IFISUR-UNS)

### *Página web*

Nicolás García (IFISUR-UNS)

### *Fotografía UNS*

Fernando Buezas (IFISUR-UNS)



# PROGRAMA CCARIII

Jueves 5 de Junio de 2014		Viernes 6 de Junio de 2014	
9:30	Recepción	9:00 9:30	O15: <b>A. Serquis</b> , A. Soldati, L. Baqué, A. Fernandez Zuvich, F. Napolitano, D. Lamas, y S. Larrondo (CAB-CNEA/CITEDEF/CONICET) "Nanomateriales en Celdas de Combustible de Oxido Sólido"
9:55	Apertura del Workshop	9:30 10:00	O16: <b>J. Sieben</b> (UNS/CONICET) "Catalizadores multimetálicos nanoestructurados para la electro-oxidación de alcoholes"
10:00 10:55	O11: Perez-Coll y <b>G. Mather</b> Inst. de Cerámica y Vidrio-CSIC Madrid –España "Transporte protónico a alta y baja temperatura en materiales cerámicos"	10:00 10:20	O7: <b>M. Zimicz</b> , D. Lamas, S. Larrondo (CITEDEF/UNCOMA/UNS) "Structural study of CeO <sub>2</sub> .9ZrO <sub>2</sub> nanocatalysts under redox and catalytic CH <sub>4</sub> oxidation conditions"
11:00 11:30	Café	10:20 10:40	O8: <b>P. Cappellari</b> , G. García, C. Barbero, E. Pastor, G. Planes. (UNRC/CONICET) "Estudio de electro-oxidación de ácido Fórmico en electrodos de Pt modificados con monocapas Atómicas de Au."
11:30 12:00	O12: J. de Diego, N. Heredia, M. Bruno, <b>F. Viva</b> , H. Corti (CAC/CNEA/CONICET) "Preparación y caracterización de ensamblajes electrodo-membrana de ABPBI"	10:40 11:00	O9: <b>V. Comignani</b> , M. Brigante, M. M. E. Duarte, J. M. Sieben (UNS/CONICET) "Estudio de la Electro-oxidación de etanol con catalizadores nanoestructurados Pt-NiO/C"
12:00 12:20	O1: <b>F. Napolitano</b> , A. Soldati, J. Geck, L. Suecun, L. Acuña, D. Lamas y A. Serquis (CAB-CNEA/CITEDEF/UNCOMA) "Caracterización in-situ de la estructura cristalina y electrónica de óxidos (La,Sr)(Ti,Co)O <sub>3</sub> simulando condiciones de operación como electrodo de celda de combustible simétrica"	11:00 11:30	Café
12:20 12:40	O2: N. Veizaga, V. Rodriguez, T. Rocha, E. González, O. Scelza, <b>S. de Miguel</b> (INCAPE/FIQ-UNL/CONICET) "Influencia de diferentes métodos de preparación en electrocatalizadores bimetalicos para celdas DMFC"	11:30 12:00	O17: <b>J. Sacanell</b> , A. Leyva, D. Lamas (CAC-CNEA/CITEDEF/CONICET) "Mecanismos de transporte en Cátodos para Celdas de Combustible de Óxido Sólido hechos con Nanotubos de Manganitas"
12:40 13:00	O3: <b>J. Basbus</b> , M. Moreno, A. Caneiro y L. Mogni (CAC-CNEA/CONICET) "Efecto del dopado con Pr en las Propiedades Estructurales, Electricas, Termodinamicas y Mecanicas en BaCeO <sub>3-δ</sub> como Electrolito para PC-SOFC"	12:00 12:30	O18: <b>L. Mogni</b> , A. Montenegro-Hernandez, K. Yakal-Kremsky, A. Caneiro, S. Barnett (CAB-CNEA/CONICET) "Utilización de Tomografía 3D FIB-SEM Para el estudio de procesos en electrodos porosos: Determinación de parámetros cinéticos a partir del modelado de la respuesta electroquímica"
13:00 14:30	Almuerzo	12:30 12:50	O10: N. Fortunato, F. Nores Pondal, <b>P. Giunta</b> (ITHES-UBA/CONICET) "Simulación numérica de una celda de combustible PEM: Capacidad de la Doble Capa Electroquímica"
14:30 15:00	O13: <b>J. Busalmen</b> (UNMdP-CONICET) "Celdas de combustible microbianas: el poder de las masas"	12:50 14:30	Almuerzo
15:00 15:30	O14: <b>A. Soldati</b> (CAB-CNEA/CONICET) "Estudio de interfases electrode/electrolito por técnicas TEM/STEM en muestras preparadas por FIB"	14:30 15:00	O19: <b>H. Corti</b> , G. Salvo, H. Grinschpun, M. Bruno, F. Viva (CAC-CNEA/CONICET) "Celda de Combustible PEM de 5 Kw como Sistema Auxiliar en una Subestación Eléctrica de EDENOR"
15:30 15:50	O4: <b>D. Martínez-Casillas</b> , y O. Solorza-Feria. (CINVESTAV-México)	15:00 15:20	O11: <b>J. Franco</b> , A. Sanguinetti, H. Fasoli, M. Lavorante y R. Aiello (CITEDEF)

	"Nano-Partículas Electrocatalizadoras Base Pd para la RRO en Celdas de Combustible"		"Desempeño de baterías a combustible PEM con número de elementos variable"
15:50 16:10	O5: <b>M. Arce</b> , P. Quaino, J. Fernández (FIQ-UNL) "Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno en Electrodo Bimetálicos"	15:20 15:40	O12: M. Catueño, P. Giunta, <b>F.J. Nores Ponal</b> y M. Laborde (ITHES-UBA/CONICET) "Caracterización, adaptación y operación de una celda de combustible PEM comercial de 2,5 Kw"
16:10 16:30	O6: <b>C. Setevich</b> , F. Prado, A. Caneiro (UNS/CAB-CNEA/CONICET) "Estudio comparativo de la Resistencia de Polarización en Cobaltitas con Elevado Contenido de Ba como Cátodo de celdas IT-SOFC"	15:40 17:00	Café + Mesa redonda+Final
16:30 18:30	Café + posters		
21:00	Cena		

<b>Contribuciones Orales</b>	<b>8</b>
<b>011</b> <u>D. PÉREZ COLL, G.C. MATHER</u> <i>TRANSPORTE PROTÓNICO DE ALTA Y BAJA TEMPERATURA EN MATERIALES CERÁMICOS</i>	8
<b>012</b> J. DE DIEGO, N. HEREDIA, M. BRUNO, <u>F. VIVA</u> , H. CORTI <i>PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ENSAMBLES ELECTRODO-MEMBRANA DE ABPBI</i>	9
<b>013</b> <u>J. P. BUSALMEN</u> <i>MICROBIAL FUEL CELLS: EL PODER DE LAS MASAS</i>	10
<b>014</b> <u>A. SOLDATI, L. BAQUÉ Y A. MONTENEGRO</u> <i>ESTUDIO DE INTERFASES SOFC POR FIB/TEM</i>	11
<b>015</b> <u>J. M. SIEBEN</u> <i>CATALIZADORES MULTIMETÁLICOS NANOESTRUCTURADOS PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES</i>	12
<b>016</b> <u>J. SACANELL</u> , A. G. LEYVA, D. G. LAMAS <i>MECANISMOS DE TRANSPORTE EN CATODOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO HECHOS CON NANOTUBOS DE MANGANITAS</i>	13
<b>017</b> <u>L. MOGNI, A. MONTENEGRO-HERNANDEZ, K. YAKAL-KREMSKY, A. CANEIRO, S. BARNETT</u> <i>UTILIZACIÓN DE TOMOGRAFÍA 3D FIB-SEM PARA EL ESTUDIO DE PROCESOS EN ELECTRODOS POROSOS: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DEL MODELADO DE LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA</i>	14
<b>018</b> A. SERQUIS, A. SOLDATI, L. BAQUÉ, A. FERNANDEZ-ZUVICH, F. NAPOLITANO, D.G. LAMAS, y S. LARRONDO <i>NANOMATERIALES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO</i>	15
<b>019</b> <u>H. CORTI, G. SALVO, H. GRINSCHPUN, M. BRUNO, F. A. VIVA</u> <i>CELDA DE COMBUSTIBLE PEM DE 5 KW COMO SISTEMA AUXILIAR EN UNA SUBESTACIÓN ELÉCTRICA DE EDENOR</i>	16
<b>01</b> <u>F. NAPOLITANO, A. SOLDATI, J. GECK, L. SUECUN, L. ACUÑA, D. LAMAS Y A. SERQUIS</u> <i>CARACTERIZACIÓN IN-SITU DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y ELECTRÓNICA DE ÓXIDOS (La,Sr)(Ti,Co)O<sub>3</sub> SIMULANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN COMO ELECTRODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE SIMÉTRICA</i>	17
<b>02</b> N. VEIZAGA, V. RODRIGUEZ, T. ROCHA, E. GONZÁLEZ, O. SCELZA, <u>S. DE MIGUEL</u> <i>INFLUENCIA DE DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARACIÓN EN ELECTROCATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA CELDAS DMFC</i>	18
<b>03</b> <u>F. BASBUS, M. MORENO, A. CANEIRO Y L.V. MOGNI</u> <i>EFFECTO DEL DOPADO CON Pr EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRICAS, TERMODINAMICAS Y MECANICAS EN BaCeO<sub>3-δ</sub> COMO ELECTROLITO PARA PC-SOFC</i>	19
<b>04</b> <u>D.C. MARTÍNEZ-CASILLAS, and O. SOLORZA-FERIA</u> <i>NANO-PARTÍCULAS ELECTROCATALIZADORAS BASE PD PARA LA RRO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE</i>	20

- O5** M.D. ARCE, P.M. QUAINO, J.L. FERNÁNDEZ  
*ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN ELECTRODOS BIMETÁLICOS* 21
- O6** C. SETEVICH, F. PRADO, A. CANEIRO  
*ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN EN COBALTITAS CON ELEVADO CONTENIDO DE Ba PARA SU USO COMO CÁTODO DE CELDAS IT-SOFC* 22
- O7** M.G. ZIMICZ, D.G. LAMAS Y S.A. LARRONDO  
*STRUCTURAL STUDY OF  $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  NANOCATALYSTS UNDER REDOX AND CATALYTIC  $CH_4$  OXIDATION CONDITIONS* 23
- O8** P. CAPPELLARI, G. GARCÍA, C. BARBERO, E. PASTOR, G. PLANES  
*ESTUDIO DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO EN ELECTRODOS DE Pt MODIFICADOS CON MONOCAPAS ÁTOMICAS DE Au* 24
- O9** V. COMIGNANI, M. BRIGANTE, M. M. E. DUARTE, J. M. SIEBEN  
*ESTUDIO DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ETANOL CON CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS Pt-NiO/C* 25
- O10** N. FORTUNATO, F. NORES PONDAL, P. GIUNTA  
*SIMULACIÓN NUMÉRICA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM: CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA* 26
- O11** J. FRANCO, A. SANGUINETTI, H. FASOLI, M. LAVORANTE Y R. AIELLO  
*DESEMPEÑO DE BATERÍAS A COMBUSTIBLE PEM CON NÚMERO DE ELEMENTOS VARIABLE* 27
- O12** M. CATUEÑO, P. GIUNTA, F. NORES PONDAL y M. LABORDE  
*CARACTERIZACION, ADAPTACION Y OPERACION DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM COMERCIAL DE 2,5 KW* 29

### Posters

- P1** A. ALVAREZ, A. GRAVINA, J. SIEBEN, V. MESSINA, M. DUARTE,  
*PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Sn/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES* 30
- P2** G. CESPEDES, M. ASTEAZARAN, W.E. TRIACA, AM CASTRO LUNA  
*SIMULACIÓN DE LA REACCION DE REDUCCION DE OXIGENO EN PRESENCIA DE METANOL* 31
- P3** A. BONESI, F. CUEVAS-MUÑIZ, J. LEDESMA-GARCÍA, L. ARRIAGA, W.E. TRIACA, A.M. CASTRO LUNA  
*ACTIVIDAD CATALÍTICA DE Au-Ag/C EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES* 32
- P4** S. G. RAMOS, A. C. CONTRERAS, G. A. ANDREASEN, W. E. TRIACA  
*EFFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA SOBRE EL DESEMPEÑO DE UN PROTOTIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>* 33
- P5** E. FUENTES-QUEZADA, A. K. CUENTAS GALLEGOS, G. OROZCO-GAMBOA  
*EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DEL PMo<sub>12</sub> AL CATALIZADOR DE Pt PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL* 34
- P6** D.C. MARTÍNEZ-CASILLAS, and O. SOLORZA-FERIA  
*ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE CUMULOS*

	<i>DE Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub></i>	35
<b>P7</b>	N.FORTUNATO, F. NORES PONDAL, P. D.GIUNTA <i>SIMULACIÓN NUMÉRICA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM: MODELO UNIDIMENSIONAL Y ESTACIONARIO</i>	36
<b>P8</b>	C. R. LUNA, S. PIRILLO, C. PISTONESI y M. VOLPE <i>ESTUDIO DFT EN SWCNT (8,0) DECORADO CON RODIO PARA LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO</i>	37
<b>P9</b>	A. M. ROBINA MERLINO, S. B. GESARI, M. E. PRONSATO <i>MATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE</i>	38
<b>P10</b>	V. ORAZI, P.V. JASEN, M.E. PRONSATO and E.A. GONZÁLEZ <i>DFT STUDY OF BENZENE AND CO CO-ADSORPTION ON PtCo(111)</i>	39
<b>P11</b>	H. R. CORTI, Y. A. HERNANDEZ, G. C. ABUIN, L. A. DIAZ <i>SELECTIVIDAD RELATIVA Y ARRASTRE ELECTROSMOTICO EN MEMBRANAS PARA CELDAS PEM DE METANOL DIRECTO</i>	40
<b>P12</b>	C. SETEVICH, F. PRADO, A. CANEIRO <i>DEPENDENCIA DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN CON LA T Y pO<sub>2</sub> DE Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DE ELECTRODO</i>	41
<b>P13</b>	J. VEGA CASTILLO Y F. PRADO <i>SÍNTESIS, PROPIEDADES TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS DE LAS FASES DE RUDDLESDEN-POPPER LnSr<sub>3</sub>Fe<sub>1,5</sub>Co<sub>1,5</sub>O<sub>10-δ</sub> CON Ln=La, Nd y Pr</i>	42
<b>P14</b>	DIANA GARCÉS, LILIANA MOGNI , A.GABRIELA LEYVA <i>COMPARACIÓN DE DIFERENTES MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE PEROVSKITAS DOBLES LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> y PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub></i>	43
<b>P15</b>	L.M. TOSCANI, M.G. ZIMICZ y S.A. LARRONDO <i>ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE CERMETS DE NiO-CuO/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> PARA ÁNODOS DE SOFCs OPERADAS CON BIOGÁS</i>	44
<b>P16</b>	V.C. FUERTES, M.C. BLANCO, R.E. CARBONIO, C. SETEVICH y F.D. PRADO <i>Ba<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>M<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (M= Mn, Fe, Co): POTENCIALES ELECTRODOS PARA IT-SOFCs</i>	45
<b>P17</b>	M. MAZAN, J. MARRERO-JEREZ, P. NÚÑEZ-COELLO Y S. LARRONDO <i>SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE CERIO-HIERRO SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE LIOFILIZACIÓN</i>	46
<b>P18</b>	A. FERNANDEZ ZUVICH, C. GONZALEZ OLIVER, A. SOLDATI, A. SERQUIS <i>DESARROLLO DE ELECTROLITOS DELGADOS PARA IT-SOFCs</i>	47
<b>P19</b>	A. MONTENEGRO-HERNÁNDEZ, L. MOGNI, A. CANEIRO <i>DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE INTERCAMBIO SUPERFICIAL Y DIFUSIÓN DE OXÍGENO DE Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> MEDIANTE RELAJACIÓN TERMOGRAVIMETRICA</i>	48

# TRANSPORTE PROTÓNICO DE ALTA Y BAJA TEMPERATURA EN MATERIALES CERÁMICOS

D. PÉREZ COLL, G.C. MATHER

*Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España*

*dpcoll@icv.csic.es; mather@icv.csic.es*

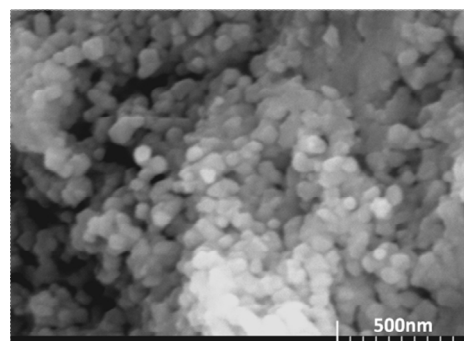
## RESUMEN

El hidrógeno constituye uno de los vectores energéticos más importantes para las futuras aplicaciones del transporte, las necesidades de potencia estacionaria y los dispositivos electrónicos portátiles. Actualmente, muchos procesos industriales requieren de este combustible como reactivo, el cual es extraído principalmente de fuentes de hidrocarburos. Las pilas de combustible de óxido sólido (solid oxide fuel cells, SOFCs) son dispositivos electroquímicos claves en el desarrollo de la economía de hidrógeno. La mejora de las propiedades en los sólidos polares es un factor de gran relevancia en su comercialización definitiva. En este sentido, varias estrategias, como el estudio de conductores iónicos nanoestructurados y una caracterización mejorada de las propiedades de los materiales, son empleados para alcanzar dicha mejora.

La conducción protónica en los óxidos en un intervalo de temperatura de 400-800 °C tiene un potencial enorme para aplicaciones en industrias de energía limpia como por ejemplo los electrolitos para SOFCs de conducción protónica (PCFCs, proton conducting fuel cells). Adicionalmente, el hidrógeno puro y seco que se requiere como combustible en estas pilas podría ser producido en este intervalo de temperatura empleando una membrana cerámica de conducción protónica. En este trabajo, examinamos los números de transporte de iones oxígeno, protones y electrones de un material candidato para las PCFCs y los electrolizadores cerámicos,  $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ , en atmósferas oxidantes en el intervalo de temperatura 700-850 °C [1]. La metodología para la determinación de los números de transporte en esta gama de alta temperatura se analiza en detalle, incluyéndolos circuitos equivalentes adecuados en las distintas condiciones de trabajo y la introducción de una resistencia externa paralela que permite la corrección de los efectos de polarización de los electrodos.

Por otra parte, el estudio del transporte iónico en materiales nanoestructurados ha conducido a la

publicación de varios artículos recientes sobre la existencia de conductividad protónica a baja temperatura en el electrolito sólido de zirconia estabilizada con itrio (YSZ) cuando la microestructura es nanocrystalina. En el presente estudio se prepara YSZ denso con tamaño de grano de ~ 50 nm por el método de pulsos eléctricos (SPS, spark plasma sintering) a partir de polvo comercial nanoescalado (Fig.1).



**Fig. 1** Micrografía electrónica de barrido de una superficie fracturada de YSZ nanocrystalino sinterizado.

Las características de conducción protónica de baja temperatura se estudian mediante espectroscopía de impedancias, prestando una atención particular al papel de la conductividad superficial sobre las propiedades generales de transporte [2].

## REFERENCIAS

- [1] D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D.P. Fagg, G.C. Mather, "Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode-polarisation correction with the Gorelov method", *J. Power Sources*, 245, 445-455 (2014).
- [2] C. Tandé, D. Pérez-Coll, G.C. Mather, "Surface proton conductivity of dense nanocrystalline YSZ", *J. Mater. Chem.*, 22, 11208-11213 (2012).



# PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ENSAMBLES ELECTRODO-MEMBRANA DE ABPBI

J. DE DIEGO<sup>1</sup>, N. HEREDIA<sup>1</sup>, M. BRUNO<sup>1,2</sup>, F. VIVA<sup>1</sup>, H. CORTI<sup>1</sup>

(1) Departamento de Materia Condensada, Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, CP 1650, San Martín, Argentina.

(2) Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Gral. San Martín, Martín de Irigoyen 3100, Buenos Aires, Argentina.

jude@fi.uba.ar, nayraheredia@gmail.com, mbruno@tandar.cnea.gov.ar, viva@tandar.cnea.gov.ar, hrcorti@cnea.gov.ar.

## INTRODUCCION

Celdas de combustibles con poli[2,5-benzimidazol] (ABPBI) que operen entre 120°C-200°C poseen un gran interés para aplicaciones automotrices y estacionarias. En estas condiciones se disminuye el envenenamiento del ánodo por CO y aumenta la eficiencia de la reducción de oxígeno en el cátodo. Sin embargo, estos polímeros son solubles en pocos solventes, dificultando la fabricación de membranas. En los últimos años, el grupo ha desarrollado un novedoso método que permite fabricarlas de manera sencilla. Aprovechando la versatilidad del método, se evaluó la fabricación de membranas entrecruzadas (mayor durabilidad) con oligómeros del tipo benzoxazinas como agente entrecruzante (Kim et al., 2012). Se evaluaron diferentes condiciones de fabricación de membranas y ensamblados. Se realizó la caracterización de desempeño de potencia en operación de celda. Los resultados demuestran estas membranas de ABPBI obtenidas por un método sencillo de fabricación podrían ser utilizadas en PMFC de alta temperatura.

## METODOLOGÍA

El ABPBI fue sintetizado en nuestro laboratorio, las membranas fueron preparadas mediante la técnica de aerosol (Viva, et al., 2013). Se evaluaron diversos procedimientos para mejorar la estabilidad de las membranas. Se prepararon membranas de ABPBI lineal y de ABPBI entrecruzadas con benzoxazina. También, se evaluó el efecto del tratamiento térmico previo al ensamblado. Para ello, las membranas fueron sometidas a 180 °C durante 10 h. Se analizó el efecto de dopado, con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, previo o posterior al prensado. Los ensamblados electrodo-membrana se prepararon utilizando Pt/C (comercial) como catalizador anódico y catódico, y papel de carbón Toray como capa difusora. Los ensamblados fueron caracterizados en monoceldas alimentadas con H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a temperaturas entre 80 y 180 °C.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El dopado previo al prensado de los ensamblados provocó una degradación mucho mayor que en aquellas membranas dopadas posteriormente al

prensado. En base a las observaciones prácticas, las membranas con tratamiento térmico aparentan tener una mejor estabilidad mecánica. Sin embargo, en las medidas de polarización de los ensamblados no se observó diferencias notorias en sus desempeños.

Los ensamblados con membranas entrecruzadas presentaron el mejor desempeño, observándose un incremento del mismo con el aumento de la temperatura (Fig1).

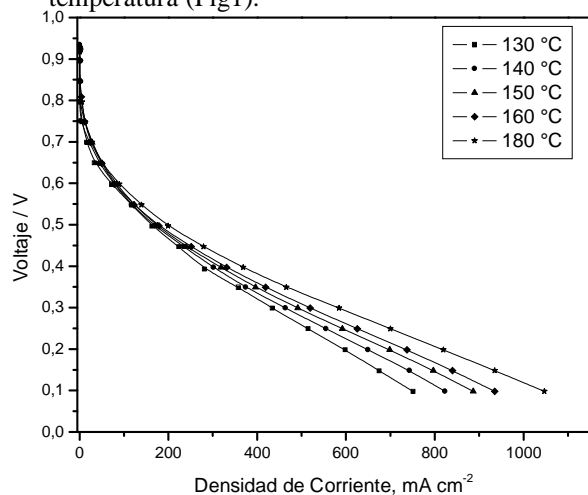


Fig 1. Curva de polarización para ensamblado con membrana entrecruzada a distintas temperaturas.

## CONCLUSIONES

Se analizó el desempeño de celdas con ensamblados preparados con membranas de ABPBI lineales y entrecruzadas bajo distintas condiciones (dopado y tratamiento térmico). El mejor desempeño de celda se obtuvo dopando posteriormente al prensado de la MEA. Los ensamblados con membranas lineales no mostraron corrientes apreciables a más de 100 °C. Esto es atribuido a un aumento en la permeación de la membrana. Por otro lado los ensamblados con membranas entrecruzadas presentaron resultados a más de 100 °C mostrando una mejora creciente con la temperatura.

## REFERENCIAS

- S.-K. Kim, S.-W. Choi, W.S. Jeon, J. O. Park, T. Ko, H. Chang, J.-C. Lee. *Macromolecules* 45, 1438 (2012)
- F.A. Viva, M.M. Bruno, H.R. Corti, L.A. Diaz, M.A. Lozano *Pat. en Tramite. Bol N 729 6/3/2013.*

## MICROBIAL FUEL CELLS: EL PODER DE LAS MASAS

J. P. BUSALMEN

*Laboratorio de Bioelectroquímica - División Electroquímica y Corrosión, INTEMA (CONICET- UNMdP). Juan B. Justo 4302. B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina.*

### RESUMEN

Hace poco más de una década se descubrió que en sedimentos sumergidos existen bacterias capaces de conectarse eléctricamente con un electrodo polarizado. Esta conexión permite colectar en el electrodo los electrones provenientes del metabolismo bacteriano. La aplicación de éste descubrimiento al desarrollo de celdas de combustible microbianas fue inmediata y permitió avanzar en la producción de energía eléctrica a partir de la degradación bacteriana de materia orgánica.

Uno de los interrogantes que despertaron más interés tendiendo al desarrollo de esta tecnología, fue el referido a los mecanismos moleculares por los cuales las bacterias logran la conexión. Gracias a la

complementaria de técnicas microbiológicas, electroquímicas y espectro-electroquímicas, al día de hoy se conocen algunas de las vías de conexión y las limitaciones a la producción de corriente eléctrica por biofilms de las estas bacterias. Los descubrimientos realizados permiten además pensar en otras aplicaciones y abren un variado espectro de oportunidades para el desarrollo de nuevos materiales y nuevas tecnologías. En esta conferencia se describirán las contribuciones realizadas desde INTEMA al estudio del tema.

## ESTUDIOS DE INTERFASES SOFC POR FIB-TEM

A.L. SOLDATI<sup>†‡</sup>, L.C. BAQUÉ<sup>†‡</sup> y A. MONTENEGRO<sup>†‡</sup>

<sup>†</sup> Depto. Caract. Mater., CAB, San Carlos de Bariloche, Av Bustillo 9500, CP 8400, Argentina.

<sup>‡</sup> CONICET – CCT Comahue, San Carlos de Bariloche, Av. Pioneros 2300, CP 8400, Argentina.

[asoldati@cab.cnea.gov.ar](mailto:asoldati@cab.cnea.gov.ar); [montenegro@cab.cnea.gov.ar](mailto:montenegro@cab.cnea.gov.ar); [baquel@cab.cnea.gov.ar](mailto:baquel@cab.cnea.gov.ar)

### INTRODUCCION

Las interfaces electrodo/electrolito de una SOFC juegan un rol decisivo en los mecanismos de reacción y en el rendimiento de la celda. Es por ello que es necesario estudiar en detalle la composición, la morfología y la estructura de la zona de contacto. La herramienta indicada es sin duda el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). Sin embargo, el desafío principal es la preparación de una muestra adecuada; la interfase es una zona de pocos nanómetros, donde coexisten materiales con distintas propiedades estructuras, porosidad, composición y dureza, haciéndola altamente reactiva y mecánicamente inestable. El FIB (del inglés *Focused Ion Beam*, o haz de iones focalizado) surge como una alternativa a los métodos de preparación por abrasión o desvasto electroquímico. Asistido por un microscopio de barrido (SEM), un haz de iones de Galio se usa para extraer y afinar una placa de  $10 \times 15 \times 0.1 \mu\text{m}$  de un sitio determinado. Con la ayuda de un micro-manipulador esta hojuela puede depositarse sobre un sustrato adecuado para TEM. Aquí se revén dos tipos de interfases con electrolitos de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  (Soldati, 2014). Uno de ellos muestra una interfase altamente reactiva con cátodos de  $\text{LnNi}_2\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) y el otro una interfase sin reacción, con presencia de coherencia atómica entre las fases, utilizando un electrodo de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCFO).

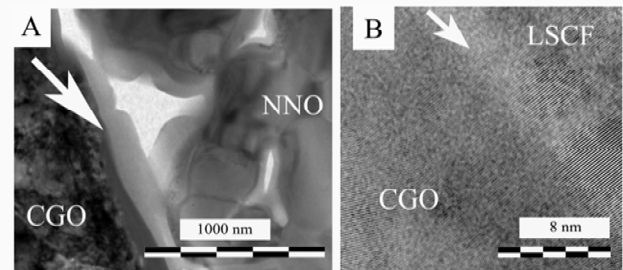
### METODOLOGÍA

Los cátodos fueron sintetizados por el método de HMTA-acetatos (Baqué 2008; Montenegro 2011). Los niquelatos fueron sinterizados a  $950^\circ\text{C}$  por 12h y las cobaltitas a  $750^\circ\text{C}$  por 6h. Los polvos así obtenidos se unieron con aditivos orgánicos para formar pinturas, que se depositaron sobre electrolitos densos de CGO por el método de *spin coating*. Con el fin de estudiar el comportamiento de las interfases, las celdas se trataron en  $\text{Ar}_2\text{-}20\%\text{O}_2$  de la siguiente forma:  $\text{LnNi}_2\text{O}_4/\text{CGO}$  se mantuvo por 400h en el rango  $500\text{-}800^\circ\text{C}$  y  $\text{LSCFO}/\text{CGO}$  se mantuvo 1000h a  $500^\circ\text{C}$ .

Las muestras de FIB se obtuvieron en un equipo FEI-200 (en colaboración con el Geo-Forschungs-Zentrum Potsdam, Germany). Las hojuelas se observaron con un TEM modelo Philips CM 200 UT y un equipo TECNAI F20 FEG TEM-STEM perteneciente al grupo de Metales del CAB.

### RESULTADOS Y DISCUSION

Por un lado, las imágenes TEM de las interfases de los niquelatos muestran que éstos reaccionaron con el electrolito formando una capa intermedia (Fig 1 A) que contiene elementos de ambas fases. Esta capa es aislante y degrada las propiedades electroquímicas de la celda. Por otro lado, las cobaltitas no mostraron reacción al tratamiento realizado. En este caso, la interfase no presenta capas intermedias. Por el contrario, el cambio de fase es semi-coherente a escala atómica (Fig 1 B).



**Fig. 1.** (A) Imagen TEM en modo campo claro de la interfase  $\text{NdNi}_2\text{O}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ , la flecha indica la zona de reacción. (B) Imagen TEM en modo alta resolución de la interfase  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ , la flecha indica el cambio de fase.

### CONCLUSIONES

El estudio por FIB-TEM demuestra ser una herramienta eficiente a la hora de caracterizar la interfase electrodo/electrolito de una SOFC, brindando información confiable y sin ocasionar efectos secundarios severos. La combinación de estos dos instrumentos permite conocer en detalle la morfología, la composición y las fases cristalinas presentes a ambos lados de la interfase, sirviendo como apoyo a la hora de optimizar los ensambles respecto a su comportamiento en condiciones de operación.

### REFERENCIAS

- Baqué, Caneiro, Moreno, et al. *Electrochemical Communication*, 10: p. 1905-1908 (2008).
- Montenegro-Hernandez, Vega-Castillo, Mogni, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(24): p. 15704-15714 (2011)
- Soldati, A.L. et al. *J. Pract. Metallography*, enviado (2014)

# CATALIZADORES MULTIMETÁLICOS NANOESTRUCTURADOS PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

J.M. SIEBEN

*Departamento de Ingeniería Química - CONICET, UNS, Bahía Blanca, CP 8000, Argentina.*

## RESUMEN

Las energías limpias y renovables pueden sustituir a las energías fósiles que contaminan y esquilman los recursos naturales cada vez más limitados. Dentro de estas tecnologías limpias, las pilas de combustible de baja temperatura concebidas alrededor de una membrana de electrolito polimérico presentan una gran potencialidad para aplicaciones móviles en vehículos eléctricos y para la alimentación de dispositivos de baja potencia utilizando alcoholes como combustible. Sin embargo, el problema principal de la tecnología DAFC es la deficiente actividad y selectividad de los electrocatalizadores anódicos a las temperaturas compatibles con las PEM disponibles en el mercado. Recientes estudios han demostrado que la estructura, composición y el estado de la superficie de las partículas juega un rol muy importante en el comportamiento catalítico de un material.

Una alternativa muy interesante para la síntesis de catalizadores soportados con bajo contenido en metales nobles y buena eficiencia para la electro-oxidación de alcoholes es aquella que involucra la preparación de catalizadores core-shell y capa por capa con estructuras definidas. Los primeros son los que tienen mayor potencialidad para sistemas prácticos, mientras

que los segundos resultan más útiles para estudios básicos o fundamentales. Los catalizadores tipo core-shell han

sido sintetizados por diferentes métodos como reducción simultánea o secuencial, disolución de aleaciones, deposición atómica por capas. No obstante, la técnica más simple involucra la síntesis de nanopartículas de algún metal de transición (por un método químico o electroquímico) seguido por el desplazamiento galvánico por el metal más noble obteniéndose, por ejemplo, sistemas Pt@Cu, Pt@Pd/C, Pt@Pd<sub>3</sub>Co/C, Pt@Pd<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>/C, Pt@CoPd/C, Pt-Ru@Cu/C. Este tipo de estructuras tienen la ventaja de que las pequeñas partículas ofrecen una relación superficie-volumen muy elevada, de ahí que se espere obtener una alta eficiencia catalítica para la oxidación de alcoholes. Mientras que, la tolerancia al envenenamiento del material puede mejorarse tan sólo con una adecuada selección del metal que forma el núcleo de las partículas metálicas. Por otro lado, el menor contenido en metales nobles no sólo repercute en el costo efectivo de los materiales sino que también permite obtener actividades superiores a las reportadas para los sistemas comerciales, como consecuencia de una optimización en la utilización del metal noble disponible.

# MECANISMOS DE TRANSPORTE EN CATODOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO HECHOS CON NANOTUBOS DE MANGANITAS

J. SACANELL<sup>1</sup>, A. G. LEYVA<sup>2</sup>, D. G. LAMAS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento Física de la Materia Condensada, G1yA, CAC-CNEA, CONICET, Argentina

<sup>2</sup> Departamento de Física, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup> Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén Capital, Pcia. de Neuquén, Argentina, and CONICET, Argentina

[sacanell@cnea.gov.ar](mailto:sacanell@cnea.gov.ar); [leyva@tandar.cnea.gov.ar](mailto:leyva@tandar.cnea.gov.ar); [diego\\_german\\_lamas@yahoo.com.ar](mailto:diego_german_lamas@yahoo.com.ar)

## RESUMEN

Las perovskitas de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSMO) son muy utilizadas como cátodo para celdas de combustible de óxido sólido de alta temperatura. Aunque sus propiedades de compatibilidad química y mecánica con los electrolitos basados en  $\text{ZrO}_2$  son excelentes, los dos problemas más importantes que reducen su capacidad como cátodo son el hecho de que el transporte suele estar limitado por la difusión de oxígeno en fase gaseosa y su escasa conductividad iónica.

En este trabajo estudiamos las propiedades de cátodos

hechos con nanotubos de LSMO. Nuestros resultados muestran que debido a la nanoestructura, la influencia de la difusión en fase gaseosa se hace despreciable. Adicionalmente, observamos similitudes entre el comportamiento de nuestro cátodo y otros formados por materiales compuestos [conductor electrónico/conductor iónico] o conductores mixtos (electrónico/iónico) que sugieren la aparición de conductividad iónica en el material. Este comportamiento puede deberse al importante desorden superficial debido a la nanoestructuración del compuesto.

# UTILIZACIÓN DE TOMOGRAFÍA 3D FIB-SEM PARA EL ESTUDIO DE PROCESOS EN ELECTRODOS POROSOS: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DEL MODELADO DE LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA.

L. MOGNI†, A. MONTENEGRO-HERNANDEZ†, K. YAKAL-KREMSKY, A. CANEIRO†, S. BARNETT

† CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, S. C. de Bariloche, Rio Negro, 8400, Argentina.

[mogni@cab.cnea.gov.ar](mailto:mogni@cab.cnea.gov.ar); [caneiro@cab.cnea.gov.ar](mailto:caneiro@cab.cnea.gov.ar)

## RESUMEN

La tomografía 3D FIB-SEM es una técnica novedosa que permite obtener información microestructural detallada de electrodos porosos analizando un volumen de unos pocos  $\mu\text{m}^3$ . Con esta técnica un haz de iones Ga focalizados (FIB) secciona capa por capa el electrodo poroso mientras que se adquieren imágenes con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Estas imágenes son procesadas para obtener información sobre porosidad, área superficial específica y tortuosidad. La información así adquirida puede ser correlacionada con la respuesta electroquímica a través de modelos de la cinética de electrodo.

En este trabajo se presenta el estudio realizado sobre muestras de composición  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  con diferente microestructuras. Este material ha sido propuesto como material de electrodo de  $\text{O}_2$  para ser utilizado tanto en celdas de combustible como electrolíticas de óxido sólido (SOC's). Electrodo poroso de este material sintetizados con diferentes

técnicas fueron depositados sobre electrolito LSGM y la respuesta electroquímica fue estudiada por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en función de la temperatura entre 500 y 700 °C y la presión parcial de oxígeno  $p\text{O}_2$  entre  $5 \cdot 10^{-4}$  y 1 atm. Los espectros de impedancia fueron ajustados con circuitos eléctricos equivalentes donde la respuesta de alta frecuencia corresponde a un elemento tipo Gerischer. Este tipo de respuesta de impedancia puede ser modelada asumiendo un medio poroso macrohomogéneo donde la reacción de electrodo esta co-limitada por procesos superficiales y la difusión de iones a través del electrodo. Combinando estos resultados con la información obtenida de la reconstrucción microestructural por FIB-SEM es posible obtener parámetros cinéticos tales como coeficiente de difusión de oxígeno (D) y coeficiente de intercambio superficial (k). Las diferentes microestructuras así como la respuesta en función de la T y la  $p\text{O}_2$  permiten validar tanto los coeficientes obtenidos como las condiciones para las cuales el modelo es aplicable.

# NANOMATERIALES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

A. SERQUIS<sup>†</sup>, A. SOLDATI<sup>†</sup>, L. BAQUÉ<sup>†</sup>, A. FERNANDEZ ZUVICH<sup>‡</sup>, F.R. NAPOLITANO<sup>†</sup>,  
D.G. LAMAS<sup>§</sup>, and S. LARRONDO<sup>||</sup>

<sup>†</sup> CONICET, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, CP R8402AGP, Argentina.

<sup>‡</sup> CNEA-ANPCyT, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, CP R8402AGP, Argentina.

<sup>§</sup> Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, UNCOMA, Neuquén, Argentina

<sup>||</sup> CINSO – Centro de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF-CONICET, Villa Martelli, Argentina

[aserquis@cab.cnea.gov.ar](mailto:aserquis@cab.cnea.gov.ar)

## INTRODUCCION

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son consideradas los dispositivos electroquímicos más eficientes para la conversión de energía química en energía eléctrica. Para poder aprovechar su gran eficiencia es necesario tener en cuenta las características más importantes de los tipos de materiales usados en una SOFC: óxidos sólidos conductores iónicos y conductores mixtos. En este trabajo se analizan ventajas, desventajas y requerimientos de los óxidos usualmente utilizados. Se discute en particular la posibilidad de fabricar celdas SOFC utilizando tecnología de películas delgadas o materiales nanoestructurados, que abre nuevas posibilidades para sistemas compactos de alta eficiencia en la conversión de energía, con una breve reseña de los métodos en los que está trabajando nuestro grupo (en colaboración con otros) para la obtención de diferentes micro/nanoestructuras de materiales para electrodos o electrolitos de estas celdas.

Se presentan como ejemplos los resultados encontrados en dos sistemas: la estabilidad estructural de polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCF) y la caracterización de propiedades estructurales y catalíticas de óxidos de composición  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  (LSTC) con  $0 \leq y \leq 1$ , que son candidatos a electrodos de celdas simétricas. Finalmente, se presentan los resultados preliminares que permitieron obtener uno de los electrolitos más usados, el óxido de Cerio dopado con Gadolinio, nanoestructurado a muy baja temperatura.

## METODOLOGÍA

En todos los casos la microestructura de estos materiales se analiza por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). El comportamiento electroquímico de los materiales se estudia usando espectroscopia de impedancia (EIS). En el caso de los materiales de LSTC se realizaron

diferentes tratamientos térmicos in-situ y ex-situ bajo atmósferas reductoras y oxidantes y se estudió la evolución estructural ocurrida durante estos experimentos por difracción de RX, correlacionando los resultados técnicas de absorción de Rayos X (XANES) y reducción programada en temperatura (TPR).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Para los materiales de cátodo LSCF se encontró que la optimización de la morfología, tamaño de cristalita y pegado con el electrolito puede dar lugar a una reducción de varios órdenes de magnitud de la resistencia de polarización.

Dos series de muestras de LSTC fueron sintetizadas, una de baja temperatura (750 °C) con tamaño de grano nanométrico y alta porosidad, y otra de alta temperatura (1100°C) con tamaño de grano micrométrico y alta densificación. Se analizó la evolución del estado de oxidación de los metales de transición (caracterizada través de XANES in-situ y TPR) y se encontró una buena correlación con cambios estructurales observados por difracción de rayos X in-situ. Se encontró que estos cambios estructurales dependen del tamaño de grano de las muestras.

En el caso del método utilizado para la obtención de polvos de CGO se encontró que el tamaño de cristalita: (estudiado por RX y TEM) tiene mayor dependencia con la velocidad de la rampa que con la temperatura final de síntesis.

## CONCLUSIONES

Para comprender los efectos de la nanoestructuración (determinados por los parámetros de síntesis) en los materiales estudiados es necesario una variedad de técnicas de caracterización tanto estructural (XRD, microscopías) como su correlación con propiedades electrónicas, electroquímicas y de transporte (EIS, XANES, TPR, etc).

# CELDA DE COMBUSTIBLE PEM DE 5 KW COMO SISTEMA AUXILIAR EN UNA SUBESTACIÓN ELÉCTRICA DE EDENOR

H. CORTI†, G. SALVO‡, H. GRINSCHPUN‡, M. BRUNO†, F. A. VIVA†

† *Grupo Celdas de Combustible, Departamento de Física de la Materia Condensada, CAC-CNEA  
Av. General Paz 1499, Buenos Aires.*

‡ *Gerencia de Ingeniería y Obras AT, Dirección Técnica, EDENOR S. A., Av. Del Libertador 6363 – C.A.B.A.  
hrcorti@cnea.gov.ar; gsalvo@edenor.com*

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se describen las actividades relacionadas con la implementación de una celda de combustible comercial del tipo PEM como sistema auxiliar en reemplazo de baterías de plomo-ácido en una subestación eléctrica de la empresa EDENOR.

En el marco del proyecto PAE 36985 – PID 0150 se ha adquirido una estación de testeo de celdas de combustible (Arbin Instrument) y EDENOR S.A., una de las empresas adoptantes ha adquirido una celda de combustible PEM (Altergy FPS 548) de 48 V/5 kW (Fig. 1) que se alimenta con hidrógeno de alta pureza y aire.



Fig. 1. El sistema Altergy FPS 548.

## METODOLOGIA

En febrero de 2014 se realizaron los ensayos de recepción del sistema en la empresa Enersystem, proveedora del mismo. Posteriormente la celda de combustible se trasladó a CAC-CNEA para continuar con los ensayos de desempeño de la misma, previo a su instalación en EDENOR.

El protocolo de ensayo de la celda incluyó los siguientes ítems:

- 1- Ensayo de arranque por sensado de tensión.
- 2- Ensayo de arranque a través de señal externa.
- 3- Ensayo de desempeño eléctrico.
- 4- Verificación de parámetros de funcionamiento.
- 5- Verificación de controles y señalización local.
- 6- Verificación de parada de emergencia.

- 7- Funcionamiento del software de configuración, puesta en marcha y mantenimiento.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el ensayo (1) se disminuyó gradualmente la tensión del BUS de 48 Vcc y se verificó que el sistema pasa del modo "stand-by" al modo "activo" cuando la tensión alcanzó 47,5 V. Al aumentar la tensión del BUS el sistema pasó de modo "activo" a "stand by" a 50 V.

El ensayo (2) se verificó que en el estado "stand by" el sistema alcanza la condición de trabajo (50 V y 105 A) en menos de 15 s. cuando se interrumpe la señal externa.

El ensayo (3) consistió en verificar la tensión y corriente de salida para varios niveles de carga. La siguiente Tabla resume los resultados obtenidos.

Tabla 1. Ensayo de desempeño eléctrico

Voltaje objetivo	54 V	48 V	42 V	58 V	54 V
Voltaje	53,2V	46,5V	40,5V	56,8V	53,8V
Corriente	50A	105A	105	95A	5A

El ensayo (4) permitió determinar, entre otros parámetros de funcionamiento, que el consumo de hidrógeno del sistema fue de 3,78 m<sup>3</sup>/h a 112 psi para máxima potencia.

## CONCLUSIONES

El sistema Altergy FPS 548 ha superado los ensayos de recepción realizados en la empresa proveedora. El parámetro crítico es el obtenido en el ensayo (2) y durante los 15 segundos que la celda necesita para entregar plena potencia la tensión de salida es suministrada por un conjunto de baterías que forma parte del sistema (parte inferior del gabinete en la Fig. 1). Se analiza la posibilidad de reemplazar este conjunto de baterías por un supercapacitor.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de la ANPCyT (PID 0150 – PAE 36985), CNEA y EDENOR. HRC, MMB y FAV son miembros de la CIC del CONICET.



# CARACTERIZACIÓN IN-SITU DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y ELECTRÓNICA DE ÓXIDOS (La,Sr)(Ti,Co)O<sub>3</sub> SIMULANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN COMO ELECTRODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE SIMÉTRICA

F.R. NAPOLITANO<sup>†</sup>, A. SOLDATI<sup>†</sup>, J. GECK<sup>‡</sup>, L. SUECUN<sup>§</sup>, L. ACUÑA<sup>||</sup>, D.G. LAMAS<sup>¶</sup> and A. SERQUIS<sup>†</sup>

<sup>†</sup> CONICET, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, CP R8402AGP, Argentina.

<sup>‡</sup> Leibniz Institute for Solid State and Material Research IFW-Dresden, Dresden – Alemania

<sup>§</sup> Crysmat-Lab, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo – Uruguay

<sup>||</sup> CINSO – Centro de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF-CONICET, Villa Martelli, Argentina

<sup>¶</sup> Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, UNCOMA, Neuquén, Argentina  
[napolitf@ib.cnea.gov.ar](mailto:napolitf@ib.cnea.gov.ar) ; [soldati@cab.cnea.gov.ar](mailto:soldati@cab.cnea.gov.ar) ; [j.geck@ifw-dresden.de](mailto:j.geck@ifw-dresden.de) ; [leopoldo@fq.edu.uy](mailto:leopoldo@fq.edu.uy) ;  
[lacuna@citedef.gob.ar](mailto:lacuna@citedef.gob.ar) ; [diego.lamas@fain.uncoma.edu.ar](mailto:diego.lamas@fain.uncoma.edu.ar) ; [aserquis@cab.cnea.gov.ar](mailto:aserquis@cab.cnea.gov.ar)

## INTRODUCCION

El concepto de celda de combustible simétrica (SSOFC) se basa en la utilización del mismo compuesto tanto como material de ánodo como de cátodo. En este trabajo se estudia a la familia de compuestos La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (LSTC) como posible candidato a material de electrodo debido a que la familia (La,Sr)TiO<sub>3</sub> (Tao) ha sido presentado como un posible ánodo de SOFC basado en perovskitas y que la familia (La,Sr)CoO<sub>3</sub> es una de las más estudiada como cátodo hasta la fecha. Sin embargo, previo a nuestros estudios, los (La,Sr)(Ti,Co)O<sub>3</sub> carecían incluso de una caracterización de su estructura cristalina. El presente trabajo puede separarse en dos partes: estudio a temperatura ambiente, para completar la falta de información sobre estos compuestos, y un estudio in-situ simulando las condiciones de operación de una SSOFC en vista de la aplicación tecnológica.

## METODOLOGÍA

La estructura cristalina de los LSTC fue determinada a través del refinamiento de datos de difracción de rayos X con luz sincrotrón (línea D10B LNLS) y neutrones (línea BL11A SNS-ORNL) a través del método de Rietveld con modos de simetría. La estructura electrónica fue caracterizada siguiendo los estados de oxidación del Ti y Co por medio de espectroscopia de absorción de rayos X cerca del borde de absorción (XANES) (líneas D04B y D08B LNLS) realimentado con cálculos teóricos de espectros de absorción por DFT.

Adicionalmente, el entorno local de los metales de transición (Ti/Co) fue determinado a través del análisis de datos de espectroscopia de absorción de rayos X en el borde extendido (EXAFS).

Los estudios in-situ se realizaron entre 20 y 750°C en atmósferas de aire sintético (cátodo) y en

5% H<sub>2</sub>/95% He (ánodo).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los LSTC adoptan una estructura perovskita pseudocúbica con grupo espacial romboédrico R-3c. Esta distorsión de la estructura cúbica ideal se produce, en general, por medio de la rotación rígida de los octaedros de oxígeno en la dirección a<sup>+</sup>a<sup>-</sup> mediada por la acción de un único modo de simetría (R5<sup>-</sup>). Los estudios in-situ mostraron que estos compuestos tienen una transición de fase de segundo orden a la estructura cúbica ideal Pm-3m, cuya temperatura de transformación es dependiente del grado de distorsión romboédrica a temperatura ambiente. Se determinó que el mecanismo de compensación de carga predominante para las muestras con bajo contenido de Co (y ≤ 0.3) es el de creación de vacancias catiónicas en el sitio A.

El análisis de los datos de EXAFS validó el modelo cristalográfico obtenido por las técnicas de difracción. Sin embargo, la selectividad de esta técnica permitió discernir que el entorno local del Ti es diferente al del Co a pesar de compartir la misma posición de cristalografía. Las distancias a la primera esfera de coordinación Ti-O es similar en todas las composiciones (1.92 Å) mientras que en el caso del Co se produce un fuerte incremento en las distancias promedio Co-O al disminuir la concentración de cobalto en la muestra (1.93 Å para y = 0.5, 2.04 Å para y = 0.1)

El análisis de los datos de XANES en conjunto con los resultados de DFT permitió determinar que el Ti permanece en estado +4 en toda la serie. En el caso del Co, debido a una alta correlación entre parámetros estructurales y electrónicos, sólo es posible realizar un análisis cualitativo, determinando que se encuentra mayoritariamente en estado +3 a lo largo de la serie.

# INFLUENCIA DE DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARACIÓN EN ELECTROCATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA CELDAS DMFC

N.S. VEIZAGA<sup>†</sup>, V.I. RODRIGUEZ<sup>†</sup>, T.A. ROCHA<sup>††</sup>, E.R. GONZÁLEZ<sup>††</sup>, O.A. SCELZA<sup>†</sup>,  
S.R. DE MIGUEL<sup>†</sup>

<sup>†</sup> INCAPE (FIQ-UNL-CONICET) – Santiago Del Estero 2654 - (3000) Santa Fe – Argentina.

<sup>††</sup> Instituto de Química de São Carlos/USP, CP 780, CEP 13560-970 São Carlos, SP, Brasil.

[nveizaga@fiq.unl.edu.ar](mailto:nveizaga@fiq.unl.edu.ar); [virodri@fiq.unl.edu.ar](mailto:virodri@fiq.unl.edu.ar); [thairo41@gmail.com](mailto:thairo41@gmail.com); [ernesto@iqsc.usp.br](mailto:ernesto@iqsc.usp.br),

[oascalza@fiq.unl.edu.ar](mailto:oascalza@fiq.unl.edu.ar); [sdmiguel@fiq.unl.edu.ar](mailto:sdmiguel@fiq.unl.edu.ar)

## INTRODUCCION

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) son fuentes atractivas de almacenamiento de energía para productos electrónicos portátiles. Sin embargo, todavía se deben sortear diferentes inconvenientes como la baja actividad catalítica a temperatura ambiente, la tolerancia al CO, y el crossover de metanol en la membrana de electrolito. Como el Pt es susceptible a la desactivación por CO, se debe agregar un segundo metal para lograr una repulsión al ataque del CO (Ehteshami y Chan, 2013). En este trabajo se estudiaron electrocatalizadores de PtGe y PtIn soportados sobre diferentes materiales carbonosos, los cuales fueron testeados electroquímicamente y comparados con un catalizador comercial.

## METODOLOGÍA

Se prepararon catalizadores bimetálicos PtGe y PtIn (relación molar Ge/Pt e In/Pt igual a 0.33), con una carga de Pt del 17% sobre diferentes soportes carbonosos (carbón Vulcan, nanotubos de carbón de pared múltiple y carbón mesoporoso) mediante el método de deposición-reducción en fase líquida utilizando borohidruro de sodio (RB) como agente reductor y por impregnación convencional (IC) seguido de una reducción térmica con H<sub>2</sub> a 230°C. Se emplearon diferentes técnicas de caracterización para evaluar la fase metálica: DRX, RTP, TEM, XPS, voltametría cíclica de CO y reacciones sondas.

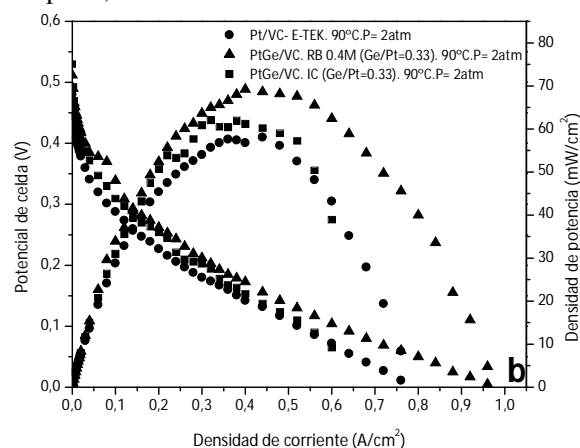
Para los experimentos de evaluación en la celda DMFC, se prepararon catalizadores anódicos y catódicos con una carga de 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Para el cátodo se utilizó un catalizador comercial Pt/VC E-TEK 30% p/p. Los experimentos en la celda DMFC fueron llevados a cabo utilizando oxígeno saturado en agua a 70 °C y P atmosférica, y a 90 °C y 2 atm. En todos los casos se utilizó una membrana de Nafion 115 como electrolito.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Cuando se utilizó RB, la caracterización de la fase metálica de los electrocatalizadores mostró que sólo se estarían produciendo modificaciones geométricas de la fase metálica, especialmente vinculadas a una especie de decoración de las partículas activas de Pt con

especies de Ge o In. Cuando se utilizó IC, se observó un efecto electrónico importante en todos los catalizadores, siendo dicho efecto más fuerte con Ge que con In. También se observaron efectos geométricos importantes principalmente de dilución del In sobre el Pt, dicho efecto se confirma con la disminución de la capacidad quimisorbtiva en los catalizadores de PtIn.

En la Fig. 1 se observa una mejor respuesta electroquímica a la oxidación de metanol por parte de los catalizadores de PtGe/VC preparados por RB e IC, con respecto, a la del catalizador comercial.



**Fig. 1.** Curva de polarización y densidad de corriente en una celda DMFC para los catalizadores de PtGe.

Los resultados de la celda fueron concordantes con los stripping de CO, encontrándose que el potencial de comienzo de la oxidación de CO se desplaza a valores más negativos en los catalizadores bimetálicos preparados por RB e IC soportados sobre carbón Vulcan y nanotubos de carbón.

## CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados por RB presentaron la mejor performance en la celda de metanol aunque la interacción entre los metales es inferior a la encontrada por IC.

## REFERENCIAS

Ehteshami S. M. M. and Chan S. H. "A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell" *Electrochimica Acta*, **93**, 334-345 (2013)

# EFFECTO DEL DOPADO CON Pr EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRICAS, TERMODINAMICAS Y MECANICAS EN BaCeO<sub>3-δ</sub> COMO ELECTROLITO PARA PC-SOFC

J.F. BASBUS†, M. MORENO†, A. CANEIRO† y L.V. MOGNI†

† CNEA-CONICET, Centro Atomico Bariloche, Av. Bustillo 9500, S. C. de Bariloche, Rio Negro, 8400, Argentina.

[basbus@cab.cnea.gov.ar](mailto:basbus@cab.cnea.gov.ar) ; [mmoreno@cab.cnea.gov.ar](mailto:mmoreno@cab.cnea.gov.ar) ; [caneiro@cab.cnea.gov.ar](mailto:caneiro@cab.cnea.gov.ar) ; [mogni@cab.cnea.gov.ar](mailto:mogni@cab.cnea.gov.ar)

## INTRODUCCION

Si bien las celdas de combustible (FC) se presentan como dispositivos eficientes para la conversión de energía con bajo impacto ambiental, asegurar la estabilidad a largo plazo de estos dispositivos, así como incrementar aún más su rendimiento son puntos a reforzar desde la ciencia y tecnología de materiales. Si bien existen diferentes tipos de FC, las más difundidas son aquellas basadas en electrolitos tipo membrana polimérica conductoras de protones que operan entre 60 y 80 °C. (PEMFC y DMFC) y las basadas en óxidos sólidos cerámicos conductores de iones oxígeno que operan entre 800 y 1000 °C (SOFC) o 600 y 800 °C (IT-SOFC). Se ha propuesto cubrir el gap de temperatura de operación entre 100 y 700 °C con diferentes alternativas de FC, como las basadas en carbonato fundido (MCFC, 600-700 °C) o ácido fosfórico (PAFC, 200-250 °C), pero en ambos casos la naturaleza altamente corrosiva del electrolito plantea desafíos aún mayores en su implementación. En este trabajo se enfoca en la posibilidad de utilizar óxidos cerámicos con conductividad protónica para llamadas PC-SOFC. La alta disolución de H sumado a la baja energía de activación para la movilidad de este tipo de portadores de carga en ceratos de bario BaCeO<sub>3</sub> [cita] permitiría llenar este gap, constituyendo una solución a los problemas de estabilidad y durabilidad [1]. Sin embargo, aún se deben resolver algunos inconvenientes de este tipo de materiales, tales como la dificultad de obtener muestras densas, la baja estabilidad en atmosfera ricas en CO<sub>2</sub>, e incluso la posibilidad de aumentar la conductividad iónica.

La familia de compuestos del cerato de Bario dopados con metales trivalentes son ampliamente estudiados para su posible aplicación como electrolitos para PC-SOFC [2], ya que presentan mayor conductividad, alta densidad a menores temperaturas y resistencia a la carbonatación, con respecto a la perovskita sin dopar [3].

## METODOLOGIA

Los electrolitos densos BaCe<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8) fueron obtenidos a través del metodo de Pechini modificado, seguido de su autocombustión, y dos pretratamientos térmicos. El producto final fue

sinterizado a 1350 °C por 12 hs. La estructura cristalina de los polvos fue estudiada por Difraccion de Rayos X (XRD) con luz sincrotrón a 10 KeV (XPD-LNLS, Brasil), en aire a temperatura ambiente. La microestructura de las muestras densas fueron observadas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). La porosidad y tamaño de grano fue analizada a partir de imágenes SEM. La estabilidad termodinámica de los compuestos fue estudiada por Termogravimetría (TG), en atmosfera oxidante y reductora. La variación de masa fue analizada entre 100 y 800 °C en 20 % O<sub>2</sub>/Ar y 5 % H<sub>2</sub>/Ar. La Resistencia a la carbonatación fue evaluada en 10 % CO<sub>2</sub>/Ar. El efecto del dopado con Pr en las propiedades mecánicas de muestras densas fueron evaluadas por pequeño ensayo de indentación (SPT). La conductividad eléctrica fueron estudiadas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), entre 100 y 600 °C con 20 % O<sub>2</sub>/Ar y 10 % H<sub>2</sub>/Ar húmedos al 2 %.

## RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSION

El efecto de la sustitución parcial de Ce por Pr en las perovskitas BaCe<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8) fue estudiado con el objetivo de mejorar el sinterizado, las propiedades eléctricas, termodinámicas y la estabilidad química. El contenido de Pr disminuye los parámetros de red, mejora el sinterizado, e incrementa la conductividad en atmosferas oxidantes. Sin embargo, disminuye la estabilidad en atmosfera reductora y rica en CO<sub>2</sub>. La perovskita BaCe<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> presento un buen sinterizado a 1350 °C, con baja porosidad (4.76 %), tamaño de grano homogéneo (3.26 μm). Además, las propiedades mecánicas mejoraron notablemente respecto de BaCeO<sub>3-δ</sub>. Esta composición mostro buena estabilidad en atmosfera oxidante, y reductora, y un mayor rango de tolerancia al CO<sub>2</sub> (550 °C). la conductividad eléctrica alcanzo valores de 2.12x10<sup>-6</sup> and 4.12x10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup> a 200 y 600 °C, respectivamente.

## REFERENCIAS

- [1] T. Norby, *Solid State Ionics* **125** (1999) 1
- [2] L. Pelletier, *J. Power Sources* **145** (2005) 262
- [3] K. H. Ryu, *Solid State Ionics* **125** (1999) 355

# NANO-PARTÍCULAS ELECTROCATALIZADORAS BASE PD PARA LA RRO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

D.C. MARTÍNEZ-CASILLAS<sup>†</sup>, and O. SOLORZA-FERIA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> *Departamento de Química, CINVESTAV-IPN, México D.F., A. P. 14-740, 07360, México.*

*diana.martinezc@gmail.com ; osolorza@cinvestav.mx*

## INTRODUCCION

En una PEMFC, se llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), de las cuales la RRO determina el desempeño global de la celda (Kinoshita 1992). Los catalizadores son uno de los componentes de la PEMFC más costosos, ya que el más usado en ambos electrodos es el Pt (Gustavsson 2007). En la actualidad el mayor esfuerzo en la búsqueda de nuevos electrocatalizadores para estos dispositivos, se realiza en la investigación de nuevos materiales con actividad catalítica hacia la RRO. Se buscan desarrollar materiales sin Pt o con bajo contenido de éste metal con la finalidad de disminuir el costo de los catalizadores. El objetivo de este trabajo es sintetizar nano-partículas (NP) de Pd, PdCu y Pd<sub>5</sub>Cu<sub>4</sub>Pt con actividad catalítica para la RRO y ser empleadas como cátodos en una PEMFC a H<sub>2</sub>.

## METODOLOGÍA

Las NP fueron sintetizadas por reducción química con NaBH<sub>4</sub>, siguiendo una metodología previamente reportada por nuestro grupo (Salvador-Pacual, et.al. 2007, Ramos-Sánchez, et.al. 2008, Martínez-Casillas, et.al. 2013). Posteriormente fueron caracterizados mediante: Difracción de Rayos X, Microscopias electrónicas de barrido y transmisión, y se analizó la composición con EDX. Se aplicaron las técnicas de voltamperometría cíclica, Electrodo Disco Rotatorio e Impedancia Electroquímica para obtener los parámetros cinéticos para la RRO en medio ácido. Finalmente se prepararon ensambles membrana-electrodo para evaluar su desempeño como cátodo en una celda de combustible a hidrógeno.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los análisis de DRX indican la formación de las fases bi y trimetálica además del tamaño nanométrico de los catalizadores. Las micrografías muestran NP de forma esférica con fases cristalinas y composiciones semejantes a las estimadas en la síntesis.

En la tabla 1 se presentan los parámetros cinéticos determinados de las gráficas de Tafel. Es sabido que la velocidad de reacción catódica es proporcional a la

densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) y exponencialmente relacionada a la pendiente de Tafel (-b). Por lo que es deseable minimizar la -b con la finalidad de lograr un alto potencial para una densidad de corriente de operación alta. De los valores en la tabla se aprecia que el material trimetálico presenta una mayor actividad electrocatalítica hacia la RRO.

**Tabla 1.** Parámetros cinéticos para la RRO en medio ácido obtenidos a 25 °C.

Parámetro	Pd	PdCu	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>4</sub> Pt
-b [V dec <sup>-1</sup> ]	0.125	0.098	0.089
$\alpha$	0.47	0.60	0.65
$j_0$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$3.00 \times 10^{-6}$	$7.25 \times 10^{-6}$	$4.49 \times 10^{-5}$

Las curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas a 80°C y 30 psi muestran que las NP con mejor desempeño en la PEMFC a H<sub>2</sub> son las de Pd<sub>5</sub>Cu<sub>4</sub>Pt, logrando una densidad de potencia máxima aproximado a 350 mW cm<sup>-2</sup>, valor cercano al obtenido empleando un electrodo de Pt comercial.

## CONCLUSIONES

La síntesis por reducción química produce partículas esféricas de tamaño nanométrico. De los tres catalizadores el Pd<sub>5</sub>Cu<sub>4</sub>Pt es el que presenta la mayor actividad catalítica hacia la RRO. Cabe destacar que con sólo un 10 % atómico de Pt éste material presenta un desempeño cercano a los electrodos comerciales de Pt puro.

## REFERENCIAS

- K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons (1992).
- M. Gustavsson, *J. Power Sources*, **163**, 671 (2007).
- J.J. Salvador-Pasucual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, **172**, 229 (2007).
- G. Ramos-Sánchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 3596 (2008).
- D.C. Martínez-Casillas, V. Collins-Martínez, H. Calderón, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 12674 (2013).

# ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN ELECTRODOS BIMETÁLICOS

M.D. ARCE†, P.M. QUAINO†, J.L. FERNÁNDEZ†

† Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica, FIQ, UNL, (3000) Santa Fe - Argentina.  
mauricio.arce@gmail.com ; pquaino@fiq.unl.edu.ar ; jlfernand@fiq.unl.edu.ar

## INTRODUCCION

La reacción de electroreducción de oxígeno (*orr*) es una de las reacciones electroquímicas más estudiadas principalmente debido a que se verifica en el cátodo de prácticamente la totalidad de las celdas de combustible (*FC*) diseñadas en la actualidad. Esta reacción tiene una cinética muy lenta, aún en el mejor electrocatalizador conocido en la actualidad (que en el caso de las PEMFC es el Pt). Con el fin de mejorar la respuesta electrocatalítica en cátodos de *FC*, una estrategia promisoriosa involucra el empleo de catalizadores bimetalicos, constituidos generalmente por al menos un metal noble.

A pesar de los numerosos esfuerzos para mejorar los materiales de electrodo, poco se ha avanzado hacia una resolución rigurosa del mecanismo de reacción y la comprensión de los fenómenos que lo gobiernan.

## METODOLOGÍA

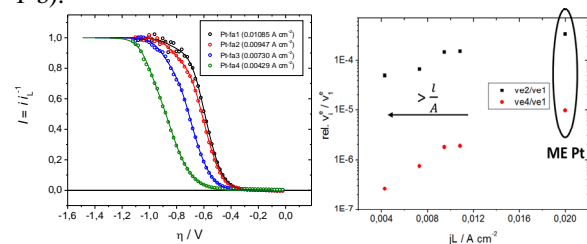
Se realizaron curvas de polarización en estado estacionario para la *orr* sobre electrodos bimetalicos utilizando un microelectrodo disco de Au como material de sustrato para soportar nanopartículas de Pt, Rh y Pd. Para preparar el microensamble de nanopartículas ( $\mu$ ENPs) en primer lugar se prepararon microelectrodos disco de Au por un método clásico que involucra el sellado de un fino alambre de Au en un capilar de vidrio el cual se expone por pulido, mientras que las nanopartículas fueron depositadas mediante sputtering utilizando targets de Pt, Rh y Pd. Los  $\mu$ ENPs fueron caracterizados por AFM/STM, voltamperometría cíclica en  $H_2SO_4$  y FcMeOH.

## RESULTADOS Y DISCUSION

*Modelo:* Las curvas de polarización para los  $\mu$ ENPs fueron ajustadas empleando un modelo cinético que involucra las rutas directas e indirectas, y que fue resuelto sin realizar aproximaciones apriorísticas (Eq 1), obteniéndose de esta forma la dependencia de la densidad de corriente ( $j$ ) en función del sobrepotencial ( $\eta$ ). A partir de la misma se pueden elucidar los parámetros cinéticos elementales y procesos que rigen esta reacción.

$$j = \frac{v_1^e \Theta^{-2u} \left[ \frac{(1-\theta_1)^2}{(1-\theta^e)^2} - \left( \frac{\theta_1}{\theta^e} \right)^2 \Theta^{2u} \right] + v_4^e \frac{(1-\theta_1)}{(1-\theta^e)} c_{H^+}^e e^{-\alpha f \eta}}{\frac{\Theta^{2u}}{4F} + \frac{f_4(1-\theta_1)}{j_L(1-\theta^e)} \left[ v_1^e \Theta^{-2u} \frac{(1-\theta_1)}{(1-\theta^e)} + v_4^e c_{H^+}^e e^{-\alpha f \eta} \right]} - \frac{v_2^e \left( \frac{\theta_1}{\theta^e} \right) + v_4^e \frac{(1-\theta_1)}{(1-\theta^e)} \Theta^{-2u}}{2F c_{H^+}^e + \frac{f_4 v_4^e (1-\theta_1)}{j_L(1-\theta^e)} \Theta^{-2u}} \quad (1)$$

*Ajustes:* En primer lugar el modelo fue aplicado para aproximar las experiencias en microelectrodos (MEs) masivos de los diferentes metales de manera tal de obtener los parámetros cinéticos sobre cada uno de los materiales de electrodo. Luego, el mismo modelo fue empleado para ajustar los resultados en electrodos bimetalicos. El ajuste de las curvas de polarización en electrodos bimetalicos fue satisfactorio (Fig. 1-a) y se observa que a medida que la longitud de contacto de la interface Au y la nanopartícula aumenta (en relación al área de esta última), existe un proceso sinérgico evidenciado en un aumento de las velocidades de las etapas elementales ligadas a la ruta directa por sobre la indirecta, lo cual indica una mejora en el desempeño del electrocatalizador frente a la *orr* (Fig. 1-b).



**Fig. 1.** a- Curvas de polarización en  $\mu$ ENPs de Pt-Au. b- relaciones entre las vel. de las etapas elementales.

Los datos experimentales fueron complementados mediante Teoría de Funcional Densidad (DFT) para la configuración Pt-Au, encontrándose que el Au bajaría la barrera de energía para escindir el enlace O-O (Tabla 1).

**Tabla 1.** Energías de activación para el rompimiento del enlace O-O en sistemas  $Au_y-Pt_x$ .

	Au	$Au_{66}Pt_{33}$	$Au_{33}Pt_6$	Pt
$\Delta E_a$ (eV)	1,19	1,30	0,23	0,95

## CONCLUSIONES

Se resolvió el mecanismo completo para la *orr* obteniéndose las curvas de  $j$  vs  $\eta$ , las cuales ajustaron satisfactoriamente los resultados experimentales. Además se observó un efecto sinérgico en los sistemas mixtos con el siguiente orden de actividad electrocatalítica: Pd-Au > Rh-Au > Pt-Au.

# ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN EN COBALTITAS CON ELEVADO CONTENIDO DE Ba PARA SU USO COMO CÁTODO DE CELDAS IT-SOFC

C. SETEVICH<sup>†‡</sup>, F. PRADO<sup>†‡</sup>, A. CANEIRO<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur e Instituto de Física del Sur, CONICET. Av. L. N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

<sup>‡</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina

[cristianx666x@yahoo.com.ar](mailto:cristianx666x@yahoo.com.ar) ; [fernando.prado@uns.edu.ar](mailto:fernando.prado@uns.edu.ar) ; [albertocaneiro@gmail.com.ar](mailto:albertocaneiro@gmail.com.ar)

## INTRODUCCION

Las propiedades de conductividad mixta de óxidos con estructura perovskita con Co en el sitio B y La, Ba y Sr han sido intensamente investigadas como material de cátodo para IT-SOFC puesto que tienen altos valores de conductividad [1-3].

En este trabajo se evaluaron las propiedades electroquímicas de las cobaltitas pertenecientes a los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LBCX) con  $x \geq 0.5$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) y  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCFN) preparados por el método de acetatos de manera de modificar la microestructura. El rendimiento catódico ha sido estudiado a través de medidas de impedancia compleja en celdas simétricas en función de la temperatura y de la  $p\text{O}_2$  de los compuestos LBCX, BSCF y BCFN es comparada y los procesos limitantes de la ORR son identificados.

## METODOLOGÍA

Los materiales de fueron preparado utilizando el método de acetatos. El mismo fue caracterizado por XRD. Las medidas de impedancia compleja se realizaron utilizando celdas simétricas con  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC) como electrolito y variando la configuración del electrodo.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La Fig 1 muestra que independientemente de la configuración del electrodo y la temperatura de pegado, el diagrama se compone solo de dos arcos. El arco en el rango de baja frecuencia lo denominamos LF y el arco del lado de más alta frecuencia IF. En la figura se indica además la frecuencia característica de cada arco en forma aproximada. A partir de la evolución de los arcos de impedancia con la temperatura de pegado puede verse que la temperatura óptima es de 900 °C para las celdas C y D. No se observaron grandes diferencias en  $R_p$  para temperaturas de pegado próximas a la óptima,

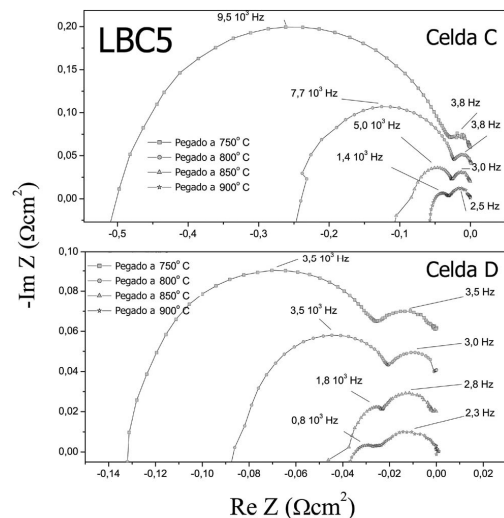


Figure 1: Variación de  $R_p$  en función de la temperatura de pegado utilizando la configuración D para LBC5.

## CONCLUSIONES

Los valores obtenidos de  $R_p$  para BSCF y LBC5 en las configuraciones de electrodo B, C y D se encuentran entre los más bajos reportados en la literatura actual. Los mejores valores de  $R_p$  fueron  $0.036$  y  $0.039 \Omega \text{ cm}^2$  a  $600 \text{ °C}$  en aire para LBC5 en la celda D y BSCF en la celda C, respectivamente. Los valores de BCFN son semejantes que los reportados en la literatura, con un valor de  $R_p$  de  $0.067 \Omega \text{ cm}^2$  a  $600 \text{ °C}$  en la celda B. El mejor valor a  $T = 600 \text{ °C}$  para el material LBC7 se obtuvo con la celda D, siendo  $R_p = 0.047 \Omega \text{ cm}^2$ . Finalmente, el valor de  $R_p$  obtenido para LBC10 a  $600 \text{ °C}$  resultó  $R_p = 0.068 \Omega \text{ cm}^2$  para la celda C a  $600 \text{ °C}$ .

## REFERENCIAS

- [1] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1985) 1743-1746.
- [2] Z. Shao, S.M. Haile, *Nature*, **431** (2004) 170-173.
- [3] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A823-A828.

# STRUCTURAL STUDY OF $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ NANOCATALYSTS UNDER REDOX AND CATALYTIC $\text{CH}_4$ OXIDATION CONDITIONS

M.G. ZIMICZ<sup>(1)</sup>, D.G. LAMAS<sup>(2)</sup> AND S.A. LARRONDO<sup>(3)</sup>

(1) Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur and Instituto de Física del Sur (IFISUR), CONICET, Av. L.N. Alem N°1253, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

(2) CONICET y Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires N°1400, (8300) Neuquén capital, Pcia. de Neuquén, Argentina.

(3) Centro de Investigaciones en Sólidos) CINSO –CITEDEF, UNIDEF-MINDEF-CONICET, J.B. de La Salle N°4397, (1603) Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

mgzimizc@ifisur-conicet.gob.ar, diego\_german\_lamas@yahoo.com.ar, susana@di.fcen.uba.ar

## INTRODUCCION

Since  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  mixed oxides have been proposed as anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC), the study of structural and chemical stability at the reducing conditions prevailing in the anode chamber of IT-SOFCs, has become an issue of great interest. Besides SOFCs applications, ceria-based materials have been developed as catalysts or catalysts support for many chemical reactions. The great attention gained by ceria-based materials relies on ceria high reducibility and oxygen storage capacity [1-3]. In this work, the analysis of structural and redox changes suffered by  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  under reducing, oxidizing and reaction conditions, studied by means of *in situ* synchrotron based techniques, are reported.

## METODOLOGÍA

$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  mixed oxide was synthesized by the stoichiometric  $\alpha$ -aminoacid/nitrate combustion route. Glycine and lysine were used as fuels and the corresponding samples are named GS and LS, respectively. The texture of fresh catalysts was analysed by  $\text{N}_2$  physisorption. The crystal structure of the samples under different atmospheres (5 mol%  $\text{H}_2/\text{He}$  balance, 5 mol%  $\text{O}_2/\text{He}$  balance, and 2 mol%  $\text{CH}_4$ -4 mol%  $\text{O}_2/\text{He}$  balance) was analysed by *in-situ* X-ray powder diffraction (XPD) technique using synchrotron radiation. Also, *in situ* X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) experiments were performed at the Ce  $L_{III}$ -edge, in order to obtain the degree of reduction " $\alpha$ " of  $\text{Ce}^{4+}$  cations at different experimental conditions. These experiments were performed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas, Brazil).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Sample LS did not show any structural change under the studied conditions. On the contrary sample GS showed cubic fluorite structure until 870°C, with a segregation of a new phase for temperatures up to

900°C. After the reoxidation treatments in 5mol%  $\text{O}_2$  this segregated phase disappeared at 750°C, recomposing the original cubic structure. Finally, during *in-situ* XPD studies in 2 mol%  $\text{CH}_4$  – 4 mol%  $\text{O}_2$  atmosphere, GS XPD pattern revealed a new peak centered at 26.5°, which appears at 450°C and could be assigned to graphitic carbon formed during methane oxidation.

By means of *in situ* XANES studies, it was determined that during reaction in the feed containing  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$ , sample GS showed a very low degree of reduction reaching a steady state percentage of reduction of 5%. In this situation, a dynamic equilibrium between reduction and reoxidation of  $\text{Ce}^{4+}$  cations was achieved, which allows the occurrence of methane total oxidation. When there is no oxygen in the feed, the catalyst begins to deliver oxygen from its structure, suffering a consequent reduction. This behaviour is maintained until the solid reaches the maximum level of reduction leading to its deactivation.

## CONCLUSIONES

It was confirmed that  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  synthesized by nitrate-glycine gel-combustion process is an excellent catalysts for total oxidation of methane. *In situ* XANES studies pointed out that GS sample acts as a catalyst that operates according to the Mars-Van Krevelen model. Trough *in situ* XPD studies it was concluded that reducibility and structural stability in reducing conditions depends on the morphological properties.

## REFERENCIAS

- [1] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti. Catal. Today 47 (1999) 133-140.
- [2] C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, Catal. Today 59 (2000) 33-45.
- [3] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, Appl. Catal. A: General 234 (2002) 221-233.

# ESTUDIO DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO EN ELECTRODOS DE Pt MODIFICADOS CON MONOCAPAS ÁTOMICAS DE Au.

P. CAPPELLARI<sup>†</sup>, G. GARCÍA<sup>‡</sup>, C. BARBERO<sup>†</sup>, E. PASTOR<sup>‡</sup>, G. PLANES<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta Nac. 36, Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>‡</sup> Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna. Av.

Astrofísico F. Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife, España

Paula S. Cappellari: pcappellari@exa.unrc.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible que utilizan ácido fórmico como combustible (DFAFC) emplean catalizadores basados en Pt y aleaciones con otros metales (Pd, Fe, Au) para aumentar la actividad. Aunque se vienen estudiando desde hace varios años, los mecanismos que intervienen en el proceso de oxidación del ácido fórmico y su relación con la estructura superficial del catalizador aun no están completamente establecidos. Recientemente se han reportado efectos interesantes incorporando Au sobre la superficie del Pt, más aún considerando que el Au es un metal que por sí solo es inactivo frente a la oxidación de ácido fórmico.<sup>[1]</sup>

En este trabajo se muestran resultados obtenidos para electrodos de Pt policristalino modificados por adsorción espontánea de Au con recubrimientos del 35 y 52 %.

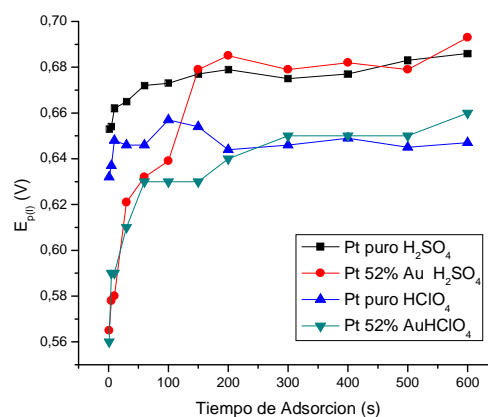
## MATERIALES Y MÉTODOS

Se parte de un electrodo de Pt policristalino, previamente pulido, con un área geométrica de 0,07 cm<sup>2</sup>. Se emplea una celda electroquímica constituida por 3 electrodos: electrodo de trabajo (disco de Pt), electrodo de referencia (ENH) y un contraelectrodo (alambre de Pt).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la posición del primer pico (I) presente durante la oxidación de ácido fórmico, en función del tiempo de adsorción ( $E_{ad} = 0.25 V_{ERH}$ ) para dos aniones y para dos superficies distintas. Tanto el potencial de este pico ( $E_{p(I)}$ ) como la corriente alcanzada ( $I_{p(I)}$ ) son fuertemente dependientes del grado de recubrimiento. Sin embargo, para tiempos de exposiciones mayores que 200 s no se observa diferencias entre los electrodos ensayados. El potencial de pico (final) se alcanza casi espontáneamente en el caso de los electrodos no modificados por Au. En cualquier caso los resultados muestran que, si los tiempos de exposición de la superficie a 0.25  $V_{ERH}$  son

los suficientes, se alcanza el mismo estado final.



**Fig. 1.** Potencial del primer pico ( $E_{p(I)}$ ) en función del tiempo de adsorción para recubrimientos distintos y para dos diferentes aniones.

Los resultados obtenidos de las voltamperometrías cíclicas (no mostrados aquí) también confirman que la vía de oxidación más activa, representada por el primer pico de oxidación, es el proceso más importante para los electrodos modificados con submonocapas de oro.

## CONCLUSIONES

En general, los datos obtenidos sugieren que la vía de oxidación asociados a los intermediarios reactivos es fuertemente dependiente del recubrimiento de Au. El efecto del Au sobre la superficie parece afectar fuertemente los aspectos cinéticos del envenenamiento, retardando el proceso de bloqueo de los sitios más activos durante la electro-oxidación de ácido fórmico.

## REFERENCIAS

[1] Liu, H-X, Tian, N., Brandon, M.P., Pei J., Huangfu, Z-C., Zhan, C., Zhou, Z-Y., Hardacre, C., Lin W-F, and Sun S-G. Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 16415–16423, 2012.



# ESTUDIO DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ETANOL CON CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS Pt-NiO/C

V. COMIGNANI<sup>a,b</sup>, M. BRIGANTE<sup>b,c</sup>, M. M. E. DUARTE<sup>a,d</sup>, J. M. SIEBEN<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión, UNSur, B8000CPB Bahía Blanca – Argentina. <sup>b</sup> CONICET.

<sup>c</sup> Departamento de Química, UNSur, Bahía Blanca, Argentina. <sup>d</sup> CIC

[vcomignani@criba.edu.ar](mailto:vcomignani@criba.edu.ar); [brigante@uns.edu.ar](mailto:brigante@uns.edu.ar); [mduarte@criba.edu.ar](mailto:mduarte@criba.edu.ar); [jmsieben@uns.edu.ar](mailto:jmsieben@uns.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se evalúa la influencia de la composición de catalizadores Pt-NiO/C en la electro-oxidación de etanol en medio ácido a diferentes temperaturas.

El óxido de níquel tiene como función mejorar la tolerancia del platino al envenenamiento por monóxido de carbono, ya que actúa como promotor de la oxidación del CO a través de los átomos de oxígeno lábiles presentes en la estructura cristalina de este material.

## METODOLOGÍA

El soporte utilizado fue carbón grafitizado (VulcanXC72-R®, Cabot) activado por oxidación química. La síntesis de los catalizadores Pt-NiO/C se llevó a cabo a través de reducción con etilenglicol asistida por calentamiento en microondas. Las concentraciones nominales de los catalizadores a estudiar se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Concentraciones nominales respecto al material soporte

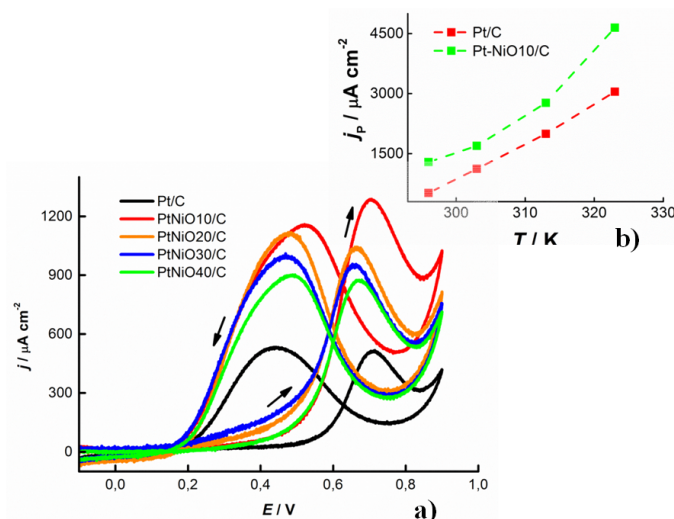
	Pt (wt. %)	NiO (wt. %)
Pt/C	20	---
PtNiO10/C	20	10
PtNiO20/C	20	20
PtNiO30/C	20	30
PtNiO40/C	20 </td <td>40</td>	40

La actividad catalítica de los electrodos fue evaluada por voltametría cíclica y cronoamperometría a temperaturas entre 23 y 60 °C. La morfología superficial, el tamaño y la distribución de partículas fueron analizados por microscopias SEM y TEM. La estructura cristalina de los depósitos fue caracterizada por XRD y la composición por EDX y por ICP-AES.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados representados en la Fig. 1a y 1b muestran que la actividad catalítica mejora notablemente con el agregado de NiO. Por ejemplo, la

densidad de corriente de pico para el catalizador PtNiO10/C es aproximadamente el triple que la correspondiente al catalizador compuesto sólo por platino (Pt/C). Asimismo, puede observarse que la oxidación del alcohol comienza a sobrepotenciales mucho más bajos que en caso del electrodo Pt/C, indicando que el NiO promueve la reacción y limita el envenenamiento del catalizador. El NiO facilita la oxidación de los intermediarios adsorbidos a través del conocido mecanismo bifuncional.



**Fig. 1.** a) Voltametría cíclica para los distintos catalizadores en 1 M CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH/0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 23 °C. b) Efecto de la temperatura sobre la corriente de pico en los catalizadores Pt/C y PtNiO10/C.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el efecto del contenido de NiO en la cinética y en el comportamiento catalítico en la oxidación de etanol en catalizadores PtNiO/C. Se ha demostrado que el agregado de NiO promueve la oxidación del alcohol y mejora la tolerancia al envenenamiento de los electrodos de base Pt a través de la formación de oxígeno lábiles (grupos -OH) formados a potenciales mucho más bajos que en los átomos de Pt.

# SIMULACIÓN NUMÉRICA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM: CAPACIDAD DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

N.FORTUNATO<sup>†</sup>, F. NORES PONDAL<sup>†</sup>, P. D.GIUNTA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> *Laboratorio de Procesos Catalíticos, Facultad de Ingeniería, UBA, C.A.B.A., CP8000, Argentina.*  
*nicolasfortunato@hotmail.com ;federico.nores@di.fcen.uba.ar ;pgiunta@fi.uba.ar*

## INTRODUCCIÓN

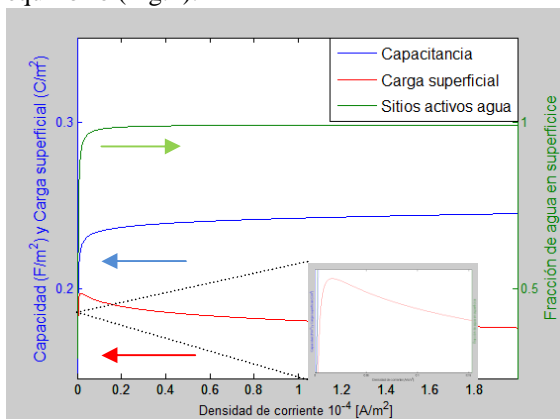
En este trabajo se calcula la carga superficial del cátodo de una celda de combustible PEM mediante un modelo unidimensional y estacionario basado en primeros principios. Se encuentra que, para un barrido de corrientes creciente, la carga eléctrica superficial aumenta, pasa por un máximo y luego disminuye. Se fundamenta este comportamiento en el aumento de la capacidad de la doble capa electroquímica debida a la adsorción creciente de dipolos de agua sobre la superficie catalítica que incrementa la permitividad eléctrica equivalente del medio.

## METODOLOGÍA

Se describe la doble capa electroquímica mediante el modelo de Poisson-Nernst-Planck para la capa difusa y un modelo de adsorción de agua (dipolos orientados hacia el electrodo o hacia el electrolito) sobre la superficie catalítica. Las cinéticas son del tipo Butler-Volmer para la dependencia de la velocidad de reacción con la diferencia de potencial de la capa compacta.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa que, al aumentar la corriente (desde el equilibrio a corriente cero hasta la corriente límite), la carga superficial (por unidad de área) del cátodo presenta un máximo para corrientes bajas, cercanas al equilibrio (Fig.1).



**Fig. 1.** El máximo de carga superficial se observa a densidades de corriente cercanas al equilibrio (menores a  $500 \text{ A/m}^2$ ). El detalle muestra la densidad de corriente hasta  $1500 \text{ A/m}^2$ .

Al aumentar la corriente, el potencial eléctrico del cátodo descende de manera monótona, formando la característica curva de polarización. Se espera

entonces que la carga eléctrica superficial disminuya también con el aumento de la corriente que circula por la celda. Sin embargo, esta descarga del electrodo se observa luego de un máximo que se presenta a corrientes cercanas al equilibrio. Para corrientes bajas, entonces, como la carga superficial aumenta y la diferencia de potencial disminuye, la capacidad del sistema debe aumentar.

El fundamento físico de este comportamiento observado a corrientes bajas se encuentra en la creciente ocupación de los sitios activos del catalizador por parte de moléculas de agua. Las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie catalítica modifican la capacidad de la doble capa electroquímica: cuanto mayor es la cantidad de sitios activos que ocupa el agua, mayor es la permitividad equivalente eléctrica total del medio y por lo tanto mayor es la carga eléctrica que se acumula en la interfase electrodo-electrolito (Eq. 1).

$$\Delta\phi_{cc} = \frac{\sigma d}{\varepsilon_{cc}} - \frac{an_t a_{H_2O} \mu \text{senh}(X)}{\varepsilon_{cd}} = \frac{\sigma d}{\varepsilon'_{cc}} \quad (1)$$

donde la permitividad  $\varepsilon_{cc}$  de la capa compacta (formada por las especies adsorbidas sobre la superficie catalítica) es constante. El segundo sumando de la ecuación representa la caída de potencial adicional por la naturaleza dipolar de las moléculas de agua. La fracción de agua en la superficie es proporcional a la variable X. Por lo tanto, la permitividad eléctrica equivalente de la capa compacta  $\varepsilon'_{cc}$  aumenta por la adsorción de agua.

## CONCLUSIONES

El aumento pronunciado de la cantidad de moléculas de agua que ocupan los sitios activos de la superficie catalítica al aumentar la corriente provoca un aumento de la capacidad de la doble capa electroquímica, aumentando la carga eléctrica que se acumula en la interfase electrodo-electrolito al aumentar la corriente.

## REFERENCIAS

- Franco A., Schott P., Jallut C., Maschke B. "A multi-scale dynamic mechanistic model for transient analysis of PEFC", *Fuel Cells*, **7**, 99-117 (2007).
- Bard A. J., Faulkner L., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York (2001).

## DESEMPEÑO DE BATERÍAS A COMBUSTIBLE PEM CON NÚMERO DE ELEMENTOS VARIABLE

J.I. FRANCO<sup>†</sup>, A.R. SANGUINETTI<sup>‡</sup>, H.J. FASOLI<sup>‡</sup>, M.J. LAVORANTE<sup>†</sup> and R.M. AIELLO<sup>†</sup>

<sup>†</sup> *Departamento de Investigación y Desarrollo en Energías Renovables (DIDER) (CITEDEF-EST), San Juan Bautista de La Salle 4397, Buenos Aires, B1603ALO, Argentina.*

<sup>‡</sup> *Escuela Superior Técnica. Facultad de Ingeniería del Ejército Grl. Manuel Nicolás Savio, Cabildo 15, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1426AAA, Argentina.*

*[jfranco@citedef.gob.ar](mailto:jfranco@citedef.gob.ar) ; [hfasoli@yahoo.com](mailto:hfasoli@yahoo.com) ; [mjlavorante@yahoo.com.ar](mailto:mjlavorante@yahoo.com.ar).*

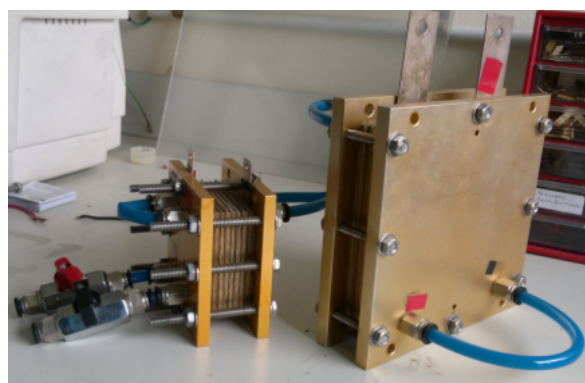
### INTRODUCCION

Llegará el día donde las baterías a combustible ocupen el espacio que hoy está reservado a los combustibles fósiles, en la generación de energía eléctrica, dando lugar a la denominada economía del hidrógeno. Las baterías a combustible hidrógeno que emplean membranas poliméricas de conducción protónica son atractivas debido a su elevada densidad de energía y a que su funcionamiento puede realizarse a temperatura ambiente. El acceso de los reactivos a los sitios de catálisis y las limitaciones al transporte del oxígeno afectan el desempeño de estos sistemas. El manejo del agua es esencial para asegurar la mayor conductividad del electrolito.

Estas y otras limitaciones fueron examinadas entre los años 2007-2012 en un sistema integrado de energía instalado en la Base Esperanza de la Antártida Argentina durante más de 6000 horas de funcionamiento. (Franco et al., 2010) (Fasoli et al., 2011) (Lavorante et al., 2012)

El sistema integrado posee una batería a combustible de 6V de diferencia de potencial a circuito abierto (OCV) y una potencia máxima de 12W, con una superficie activa de 16 cm<sup>2</sup>. Con el propósito de alimentar dispositivos de mayor demanda energética, se diseñaron baterías con placas bipolares que proporcionan una superficie activa de 100 cm<sup>2</sup> (Fig. 1). Las placas bipolares fueron construidas en titanio, con un diseño recto-paralelo y recubiertas superficialmente con oro.

La conexión eléctrica en serie de estos elementos aumenta la diferencia de potencial de la batería incrementando entonces la diferencia de potencial disponible, desde el potencial de un elemento (de aproximadamente 1V) hasta un valor máximo, definido por la cantidad de elementos conectados. Como se dijo anteriormente, el aumento del área de las placas bipolares permite incrementar el área activa del conjunto membrana-electrodo (EMA) y en consecuencia la intensidad de las corrientes límites. El flujo de los



**Fig.1.** Baterías de combustible: de 16 cm<sup>2</sup> de superficie activa a la izquierda y de 100 cm<sup>2</sup> a la derecha.

gases reactivos (H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) con igual o distinta humedad relativa puede distribuirse a través de las placas bipolares tanto en serie como en paralelo adoptando el mismo sentido o en sentido opuesto. En este caso se ha escogido una distribución de los flujos en paralelo.

El análisis de los resultados obtenidos experimentalmente de los parámetros eléctricos al incrementar el tamaño de las baterías en n elementos, se realizó en base a la Eq.1:

$$\frac{P_r}{I_r} = 2 - I_r \quad (1)$$

Donde P<sub>r</sub> es la potencia relativa definida como el cociente entre la potencia (P) a una intensidad de corriente (I) y la potencia máxima (P<sub>m</sub>), e I<sub>r</sub> es la intensidad relativa a la intensidad máxima (I<sub>m</sub>). (Franco et al., 2013) (Lavorante et al., 2013)

En este trabajo se muestra como la ecuación reproduce los resultados experimentales obtenidos para los prototipos construidos en el laboratorio.

### METODOLOGÍA

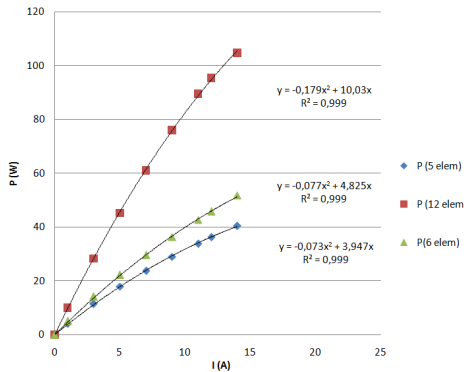
Se construyeron tres baterías de combustible de 5, 6 y 12 elementos cuya superficie activa por elemento es de 100 cm<sup>2</sup>. Para la fabricación del EMA se empleó

membrana de Nafion® 125 y una carga de Pt de 0.4 mg/cm<sup>2</sup> para los electrodos. Las baterías se operan a temperatura ambiente con H<sub>2</sub> (Linde 5.0) y O<sub>2</sub> (Gases Buenos Aires, A) suministrados a presión atmosférica.

Las baterías se conectan a una carga electrónica Agilent N3301 (150V ó 60A) y se realizan mediciones a corriente constante. De los resultados obtenidos se representan gráficas de V vs I o P vs I. Cada punto experimental corresponde a un estado estacionario mantenido el tiempo suficiente para efectuar diez medidas de la magnitud resultante. El valor graficado corresponde a un promedio matemático de estos valores.

**RESULTADOS Y DISCUSION**

La Fig. 2 muestra los valores de la potencia de cada una de las baterías construidas (5, 6 y 12 elementos) en función de la intensidad de corriente, obtenidos a partir de la descarga de estas baterías por una resistencia electrónica a diferentes intensidades de corriente constantes.



**Fig. 2.** Potencia en función de la intensidad de corriente para las baterías de 5, 6 y 12 elementos.

La curva llena corresponde a la parábola de Eq.2

$$P = aI^2 + bI \quad (2)$$

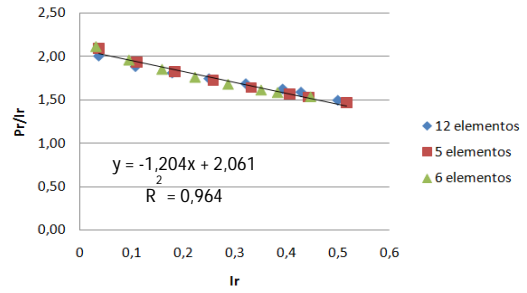
Obtenida por el método de cuadrados mínimos (valores del coeficiente de regresión superiores a 0,9 indican la existencia de una fuerte correlación entre los valores experimentales).

En la Tabla 1 se presentan los valores de P<sub>m</sub> e I<sub>m</sub> que se determinaron por extrapolación de la curva obtenida por cuadrados mínimos para los prototipos estudiados.

**Tabla 1.** Valores de P<sub>m</sub> e I<sub>m</sub>

	P <sub>m</sub> (W)	I <sub>m</sub> (A)
5 elementos	53	27
6 elementos	76	31
12 elementos	140	28

Con estos valores se construye el gráfico que se observa en la Fig. 3 donde de acuerdo a la Eq. 1 se representa P<sub>r</sub>/I<sub>r</sub> en función de I<sub>r</sub>.



**Fig. 3.** P<sub>r</sub>/I<sub>r</sub> en función de I<sub>r</sub>.

Para cada una de las determinaciones se obtiene una línea recta de pendiente negativa y ordenada al origen igual a 2 en todo ámbito de valores. En la Fig. 3 se representa la ecuación de la recta que contiene los puntos de todas las determinaciones.

**CONCLUSIONES**

Se han obtenido baterías a combustible tipo PEM de 5, 6 y 12 elementos, alimentadas por hidrógeno y oxígeno gaseosos, con 100% de humedad relativa para el primero y con 70% para el segundo, con flujo a contracorriente de ambos gases.

Las potencias máximas obtenidas para estas baterías son 53, 76 y 140W respectivamente.

Los valores calculados de la potencia e intensidad reducida de estos dispositivos satisfacen las ecuaciones obtenidas por termodinámica de los procesos irreversibles.

**REFERENCIAS**

Franco J.I., et al., *Mejoras en el sistema autónomo de generación de energía instalado en la base Esperanza*; AVERMA 14, 09.01-09-06. ISSN 0329-5184 (2010).

Fasoli H.J., et al., *Batería de pilas PEM a combustible hidrógeno de 40 W para usos portátiles*; Actas del HYFUSEN 2011, 03-213. ISBN 978-987-1323-23-4 (2011).

Lavorante M.J., et al., *Funcionamiento de un sistema integrado instalado en la base Esperanza*; AVERMa 16, 09.09-09-14. ISSN 0329-5184 (2013).

Franco J.I., et al., *Modelización del comportamiento de un stack tipo PEM*; Actas del HYFUSEN 2013, 75. ISBN 978-987-1323-23-4 (2013).

Lavorante M.J., et al., *Design of an integrated power using proton exchange membrane fuel cell*; Int J Hydrogen Energy, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.071> (2013).

# CARACTERIZACION, ADAPTACION Y OPERACION DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM COMERCIAL DE 2,5 KW

M.A. CATUEÑO†, P.D. GIUNTA†, F.J. NORES PONDAL† y M.A. LABORDE†

† ITHES (UBA-CONICET), Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, Bs. As., CP C1428EGA, Argentina.  
mcatueno@gmail.com ; pgiunta@fi.uba.a ; federico.nores@di.fcen.uba.ar ; miguel@di.fcen.uba.ar

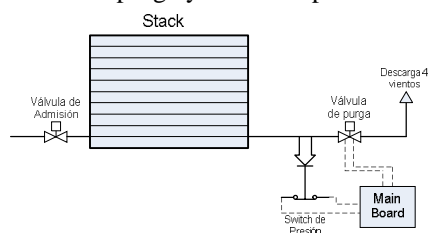
## INTRODUCCION

A mediados del año 2012, fue adquirida la celda de combustible ElectraGen™ H2-I System (IdaTech) de A 2,5 kW, en el marco del proyecto de la Planta Piloto (PP) de Producción de Hidrógeno por reformado de bioetanol (LPC-ITHES). La celda posee un sistema electrónico de control propietario y una alimentación de ánodo cerrado con válvula de purga calibrada para H<sub>2</sub> puro.

En el presente trabajo se llevó a cabo un análisis de la factibilidad del sistema a operar utilizando como reactivo una corriente de H<sub>2</sub> diluido, condición impuesta por la Planta Piloto donde se encuentra instalada la celda y se desarrolló un software de Adquisición de Datos bajo la plataforma LabVIEW, que incorpora una interfaz gráfica para el monitoreo de las variables en tiempo real y su almacenamiento. Se presentan las modificaciones realizadas al sistema para posibilitar el funcionamiento bajo estas condiciones y el impacto de estos cambios sobre la operación.

## METODOLOGÍA

Para simular la alimentación diluida, se emplearon mezclas de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> de distinta composición. Dado que la lógica de control de la purga no es un parámetro a modificar, se debió intervenir al sistema para *bypasear* la lógica original y desarrollar un manejo propio. Las modificaciones fueron hechas sobre dos componentes (Fig. 1): válvula de purga y *switch* de presión.

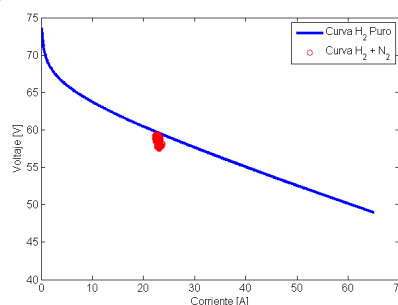


**Fig. 1.** Circuito esquemático original de la válvula de purga y *Switch* de presión.

El control de purgas se realizó mediante la estrategia Umbral Modulado, que se basa en la modulación por ancho de pulso (PWM). El usuario define un voltaje de Set Point que desea alcanzar o mantener, y un voltaje de Umbral como valor mínimo que puede tomar el voltaje del Stack, además de definir el “Tiempo de Apertura” y “Tiempo ente Purgas Mínimo”.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Al trabajar en ánodo cerrado el único sumidero de H<sub>2</sub> consiste en la oxidación sobre el catalizador. Cuando se alimentan mezclas diluidas, solamente el H<sub>2</sub> es consumido, mientras que el N<sub>2</sub> se acumula sin poder salir, provocando un descenso en el voltaje. En caso de que ocurra una purga antes de esta situación, el N<sub>2</sub> acumulado es eliminado y se puede recuperar el sistema.



**Fig. 2.** Curva de polarización para H<sub>2</sub> puro y diluido bajo estrategia Umbral Modulado.

En la Fig. 2 se representa la curva de polarización del Stack operando con H<sub>2</sub> puro, junto a los resultados obtenidos bajo la operación con la estrategia de Umbral Modulado para 92% H<sub>2</sub>. Se observa que para el valor de corriente estudiado, se logra obtener un potencial estable y muy cercano al correspondiente a H<sub>2</sub> puro.

## CONCLUSIONES

Se desarrolló un software de adquisición, vital para la operación y estudio de la celda, y se evaluó la respuesta del sistema ante alimentaciones diluidas, incorporando módulos electrónicos al sistema, desarrollados para este trabajo, que permiten modificar la lógica de purga a voluntad, a través de una PC.

Los resultados probaron que es posible operar la celda en condiciones de alimentación diluida, hasta una concentración de H<sub>2</sub> de 92%. La perspectiva a futuro es la integración energética de la celda a la PP de H<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

- Aliaga, F.; Iglesias, I.; Catueño, M.; Giunta, P.; Nores Pondal, F.; Ubogui, J.; Tejada, R.; Francesconi, J.; Mussatti, M.; Mato, R.; Aguirre, P.; Laborde, M. “Producción de hidrógeno a partir de bioetanol: escala planta piloto”. 5to. Congr. Nac. - 4to. Congr. Iberoam. HYFUSEN, Córdoba, Argentina (2013).

# PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Sn/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

A.E. ALVAREZ<sup>†</sup>, A.N. GRAVINA<sup>‡</sup>, J.M. SIEBEN<sup>†</sup>, V.P. MESSINA<sup>‡</sup>, M.M.E. DUARTE<sup>†</sup>,

<sup>†</sup> Departamento de Ingeniería Química - CONICET, UNS, Bahía Blanca, CP 8000, Argentina.

<sup>‡</sup> Departamento de Química – CONICET, UNS, Bahía Blanca, CP 8000, Argentina

[aealvare@uns.edu.ar](mailto:aealvare@uns.edu.ar); [noel.gravina@uns.edu.ar](mailto:noel.gravina@uns.edu.ar); [jmsieben@uns.edu.ar](mailto:jmsieben@uns.edu.ar); [pmessina@uns.edu.ar](mailto:pmessina@uns.edu.ar); [marta.duarte@uns.edu.ar](mailto:marta.duarte@uns.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo es la preparación y caracterización de catalizadores nanoestructurados Pt-Sn soportados sobre Anatasa (TiO<sub>2</sub>) dopada con Ceria (CeO<sub>2</sub>) y el estudio de su comportamiento en la electro-oxidación de metanol y etanol en medio ácido. En la actualidad, el TiO<sub>2</sub> es uno de los óxidos metálicos de transición de mayor aplicación industrial, además de tener un bajo costo, es químicamente estable en medios ácidos y alcalinos. Además, los catalizadores de Pt soportados sobre TiO<sub>2</sub> poseen excelentes propiedades catalíticas que se atribuyen a la existencia de un mecanismo bifuncional y a la fuerte interacción existente entre ambos metales.

## METODOLOGÍA

Como material soporte se ha utilizado TiO<sub>2</sub> dopado con diferentes cantidades de CeO<sub>2</sub> sintetizado por un método hidrotérmico. Los catalizadores soportados fueron sintetizados por reducción química con etilenglicol, asistida por calentamiento en microondas, utilizando soluciones diluidas de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y SnCl<sub>2</sub>.

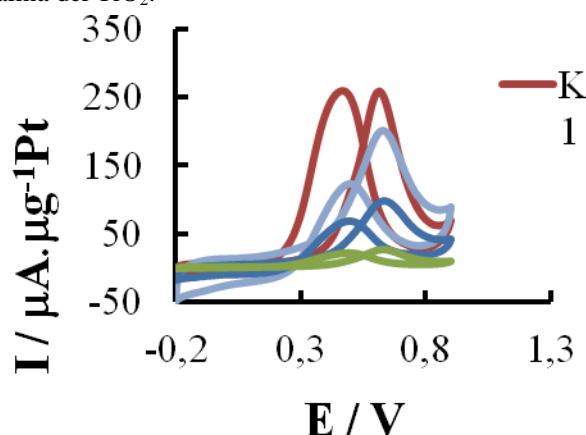
La actividad catalítica de los diferentes materiales en la oxidación de EtOH y MeOH fue estudiada mediante técnicas electroquímicas convencionales. La estructura, morfología, distribución y tamaño de partícula fueron investigadas por XRD, SEM y TEM, mientras que la composición fue determinada por EDX y análisis ICP-AES.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Tabla 1** muestra que el contenido de los metales en los materiales sintetizados se encuentra entre 77 y 85 % at. para Pt y entre 13 y 23 % at. para Sn. Mientras que el diámetro de partícula promedio ( $d_p$ ), medido por TEM, varía entre 3,2 y 3,5 nm. Además, las imágenes TEM muestran que las partículas presentan morfología semiesférica, con distribución de tamaños relativamente uniforme.

La **Figura 1** muestra los voltamogramas típicos de la electro-oxidación de MeOH en medio ácido para los diferentes catalizadores investigados. En este caso las densidades de corriente son calculadas en base a la masa de Pt. Se ha observado que el agregado de Ceria tiene

un efecto negativo en el comportamiento catalítico del sistema Pt-Sn. Este comportamiento puede asociarse a efectos electrónicos debido a una compresión de la red cristalina del TiO<sub>2</sub>.



**Fig. 1.** Voltamogramas cíclicos de la electro-oxidación de MeOH en medio ácido para los diferentes catalizadores investigados.

**Tabla 1.** Composición y diámetro de partículas para los distintos catalizadores Pt-Sn/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

Catalizador	CeO <sub>2</sub> (w.%)	Pt (at.%)	Sn (at.%)	$d_p$ (nm)
K <sub>1</sub>	0	81.82	18.18	3.37
K <sub>2</sub>	0.02	77.33	22.67	3.33
K <sub>3</sub>	0.09	86.83	13.17	3.35
K <sub>4</sub>	0.17	84.84	15.15	3.46
K <sub>5</sub>	0.86	84.28	15.72	3.23
K <sub>6</sub>	2.13	82.90	17.10	3.29

## CONCLUSIONES

En este trabajo se han sintetizado exitosamente catalizadores Pt-Sn/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> con un contenido de fase metálica muy cercano a los valores teóricos. Además, exhiben una elevada actividad catalítica como resultado de la utilización más eficiente del Pt en el catalizador y por el efecto sinérgico de las nanopartículas de Pt y del soporte poroso (TiO<sub>2</sub>) sobre la oxidación de CO.

# SIMULACIÓN DE LA REACCION DE REDUCCION DE OXIGENO EN PRESENCIA DE METANOL

G. CESPEDES<sup>†</sup>, M ASTEAZARAN<sup>‡,†</sup>, WE TRIACA<sup>‡</sup>, AM CASTRO LUNA<sup>‡,†</sup>

<sup>†</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diag. 113 y 64, sn, 1900, La Plata, Argentina.

<sup>‡</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, UTN, Av.60 y 124, sn, 1900, La Plata, Argentina.

[germancespedes@gmail.com](mailto:germancespedes@gmail.com)

## INTRODUCCION

Las celdas de combustibles de metanol directo (DMFCs) son dispositivos que permiten producir en forma limpia y eficiente, energía eléctrica a partir de la energía química contenida en el metanol. Su aplicación como fuentes de energía portátil y en medios de transporte resulta muy atractiva.

Para hacer la DMFC competitiva con la tecnología de baterías, se propone la celda pasiva de baja temperatura, sin bombas ni compresores auxiliares. La celda usa una solución concentrada del alcohol que llega al ánodo por difusión, como lo hace el aire, que alimenta al cátodo.

Uno de los mayores inconvenientes de las DMFCs pasivas, que aún debe resolverse, es el pasaje de alcohol desde el ánodo al cátodo a través de la membrana transportadora de protones Nafion<sup>®</sup> (alcohol crossover). Tanto el oxígeno como el alcohol compiten por los sitios activos del catalizador y se producen simultáneamente la reacción de oxidación de metanol (MOR) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

El objetivo de este trabajo es modelar matemáticamente la MOR y la ORR ocurriendo simultáneamente, para que ajuste al comportamiento de las curvas de polarización en medio ácido, en presencia y ausencia de metanol, obtenidas en el laboratorio. Este modelo tiene en cuenta la transferencia de materia y la transferencia electrónica de los procesos involucrados y estudia la influencia de diferentes catalizadores compuestos en el aumento de su tolerancia a la presencia de metanol.

## METODOLOGÍA

Para la obtención de los datos experimentales se utilizó una celda convencional de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo un disco rotante, RDE, de carbón vítreo de 0.07 cm<sup>2</sup> de área geométrica, con una cantidad medida de catalizador en forma de tinta.

Para el desarrollo del modelo computacional, se trabajó tomando en cuenta las premisas de White [1]. En resumen se considera un mecanismo para la adsorción y electroreducción de oxígeno considerando el transporte

de reactivo a la interface electrodo/solución y la transferencia electrónica al oxígeno adsorbido. Se usó la ecuación de Butler–Volmer para expresar la cinética electroquímica y las ecuaciones de Nernst-Planck para la transferencia de materia.

Para la MOR se propone como etapa determinante de la velocidad (rds), la reacción de oxidación del residuo del metanol adsorbido ocurre de acuerdo al mecanismo de Langmuir–Hinschelwood.

Para el procesamiento y simulación de las ecuaciones finales del modelo se usó GNU Octave

## RESULTADOS Y DISCUSION

Con diferentes catalizadores se obtuvieron las curvas de polarización para la ORR y posteriormente se agregaron diferentes concentraciones de CH<sub>3</sub>OH, a la solución saturada de O<sub>2</sub>. Se muestran las curvas experimentales y simuladas ( Fig 1).

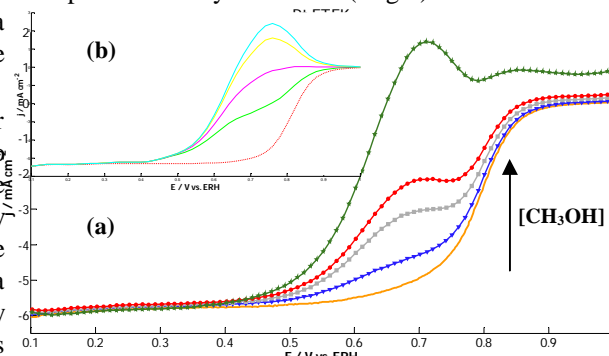


Figura 1 Curvas experimentales (a) y simuladas (b) para la ORR con distintas concentraciones de CH<sub>3</sub>OH en solución.

## CONCLUSIONES

Se observa una adecuada coincidencia entre los datos experimentales y los que surgen de la simulación.

## REFERENCIAS

- [1] Q. Dong, S. Santhanagopalan, R. E. White, "Simulation of the Oxygen Reduction Reaction at an RDE in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Including an Adsorption Mechanism", Journal of The Electrochemical Society, 154 A888-A899 (2007).

# ACTIVIDAD CATALÍTICA DE Au-Ag/C EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

A.R. BONESI<sup>1</sup>, F.M. CUEVAS-MUÑIZ<sup>3</sup>, J. LEDESMA-GARCÍA<sup>4</sup>, L.G. ARRIAGA<sup>3</sup>,  
W.E. TRIACA<sup>1</sup>, A.M. CASTRO LUNA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diag. 113 y 64, sn, 1900, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, UTN, Av.60 y 124, sn, 1900, La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU) Parque Tecnológico Querétaro, 76703, Pedro Escobedo, México

<sup>4</sup>División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas S/N, 76010, Querétaro, México

[bonesi@inifta.unlp.edu.ar](mailto:bonesi@inifta.unlp.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

La oxidación de alcoholes tanto etanol, etilenglicol como glicerol, que son reactivos potenciales para una celda de alcohol directo (DAFC) ha atraído gran interés recientemente. Estos combustibles que se obtienen de la biomasa o de la producción de biodiesel, poseen una elevada densidad de energía, se almacenan y transportan fácilmente y no contaminan el medio ambiente. La cinética y el rendimiento de la reacción en medio alcalino, mejoran en comparación al medio ácido.

En medio alcalino, también se producen intermediarios en la reacción de oxidación, que se adsorben y bloquean sitios catalíticos y pueden dar lugar a productos de oxidación parcial que disminuyen el rendimiento del proceso. En la búsqueda de materiales que mejoren la oxidación de los alcoholes y ante los buenos resultados obtenidos con un catalizador de AuAg para la oxidación de glucosa que permitieron usarla en una celda de combustible microfluídica [1, 2], se estudia y analiza en esta presentación el comportamiento de la aleación AuAg soportada sobre vulcan como catalizador para la oxidación de diferentes alcoholes en medio alcalino.

## METODOLOGÍA

Para la obtención de los datos experimentales se utilizó una celda convencional de tres electrodos, empleando como electrodo de trabajo un disco de carbón vítreo de 0,07 cm<sup>2</sup> de área geométrica, con una cantidad medida de catalizador en forma de tinta. Se realizaron experiencias de voltamperometría cíclica a temperatura ambiente y a 60 °C. Se varió la concentración de NaOH y de los alcoholes entre 0,1 y 1M.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura siguiente se superpone voltamperogramas de los tres alcoholes obtenidos bajo las mismas condiciones

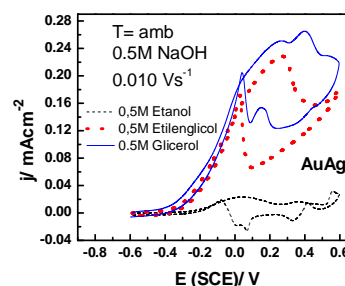


Figura 2 Electrooxidación de etanol, etilenglicol y glicerol en medio alcalino a temperatura ambiente.

## CONCLUSIONES

La aleación de AuAg/C demostró tener mayor actividad catalítica para el alcohol polihidroxilado de mayor cantidad de carbonos, glicerol, en acuerdo con la oxidación de glucosa en medio alcalino.

## REFERENCIAS

- [1] F.M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, F. Castaneda, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Journal of Power Sources, 196 (2011) 5853
- [2] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, Journal of Electroanalytical Chemistry, 615 (2008) 51.



## EFFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA SOBRE EL DESEMPEÑO DE UN PROTOTIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

S. G. RAMOS, A. C. CONTRERAS, G. A. ANDREASEN, W. E. TRIACA

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64 - (1900) La Plata - Argentina  
 sramos@inifta.unlp.edu.ar; acontreras@inifta.unlp.edu.ar; gandreassen@inifta.unlp.edu.ar;  
 wtriaca@inifta.unlp.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

En celdas de combustible (CC) la adecuada gestión del agua es fundamental para su óptimo desempeño. La tasa de generación de agua en una CC es función de la corriente drenada ( $I$ ) (Srinivasan, 2006) y se puede calcular por la Ley de Faraday. En este trabajo se describe el método de fabricación de electrodos porosos de difusión de gas (EPDGs), se presentan curvas de polarización (CPs) y de potencia (P) de la CC prototipo construida en el laboratorio y se evalúa el efecto de la cantidad de agua producida en la CC, según la demanda de  $I$ , sobre el desempeño del prototipo para las condiciones de humidificación de H<sub>2</sub>, gases secos y de humidificación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

### METODOLOGÍA

Se fabricaron EPDGs con una carga de Pt de 1 mg/cm<sup>2</sup> y área geométrica 4 cm<sup>2</sup>. Como electrolito se utilizó una membrana Nafion® 117. Para el desarrollo de los ensambles electrodo-membrana PEM-electrodo (MEA) se utilizó la técnica de prensado durante 5 min a 155 °C y 70 kg/cm<sup>2</sup> de presión. Se diseñó y construyó un prototipo de CC unitaria PEM de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> y se evaluó su comportamiento en operación a T<sub>c</sub>=60°C mediante CPs y de P. Para la humidificación se utilizó un sistema de burbujeo de los gases en agua a T<sub>h</sub>=80°C.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra el MEA obtenido para la CC prototipo.

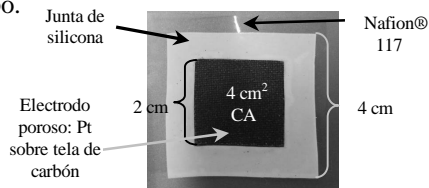


Fig. 1. Ensamble MEA construido para la CC.

La Fig. 2 muestra las CPs superpuestas con las de P vs.  $i$  para las diferentes condiciones estudiadas. El mejor desempeño se obtuvo humidificando sólo el H<sub>2</sub>. Se registró un aumento de P<sub>máx</sub> debido a la disminución de la resistencia ( $R$ ) al transporte de H<sup>+</sup> a través de la membrana hidratada. Con H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> secos la disminución del comportamiento en operación de la CC se manifiesta con un aumento de  $R$  en un 8 % respecto a la condición de humidificación sólo con H<sub>2</sub>. Esto evidencia que el problema está asociado con la reducción del contenido de agua al utilizar gases secos. Con humidificación de H<sub>2</sub> y

O<sub>2</sub> disminuye la performance de la CC, dando bajos valores de densidad de corriente ( $i$ ) y alta inestabilidad del sistema, debido al exceso de agua en la CC por efecto de la humidificación de ambos gases.

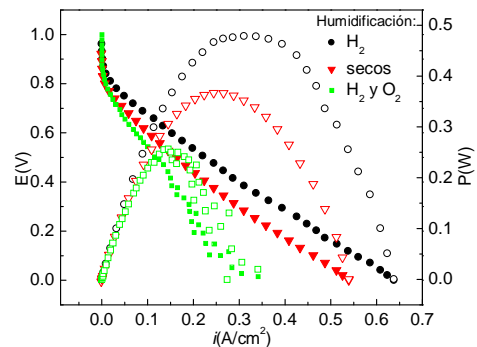


Fig. 2. Curvas de polarización y de potencia de la CC.

Se calculó la cantidad de agua producida por la CC (MH<sub>2</sub>O) operando a P<sub>máx</sub> durante 1 h (Fig. 3) y se obtuvo el mayor valor con H<sub>2</sub> humidificado, lo que favorece la humidificación del sistema y mejora su desempeño.

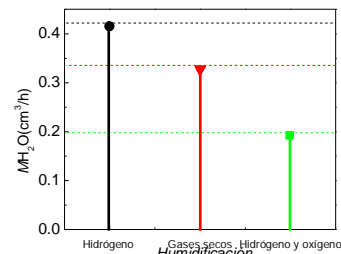


Fig. 3. Masa de agua producida en la CC prototipo.

### CONCLUSIONES

Se diseñaron y construyeron EPDGs catalizados con 1 mg/cm<sup>2</sup> de Pt tanto en el ánodo como en el cátodo. Se construyó un prototipo de CC unitaria PEM de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> y se evaluó su comportamiento en operación bajo distintas condiciones de humidificación de gases. El mejor desempeño de la CC se obtuvo humidificando sólo el H<sub>2</sub>. Con ambos gases secos aumenta  $R$  y con humidificación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se inunda, dando en ambos casos menores valores de  $i$ . Se calculó que la mayor cantidad de agua generada por la CC operando a P<sub>máx</sub> se obtiene humidificando sólo el H<sub>2</sub>.

### REFERENCIAS

Srinivasan, S. "Fuel Cell: from Fundamentals to Applications", Springer, New York (2006).

# EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DEL $\text{PMo}_{12}$ AL CATALIZADOR DE Pt PARA LA REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL

E. FUENTES-QUEZADA<sup>†</sup>, A. K. CUENTAS GALLEGOS<sup>‡</sup>, G. OROZCO-GAMBOA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> CIDETEQ, P. Tecnológico Pedro Escobedo, Querétaro, CP 76703, México.

<sup>‡</sup> IER-UNAM, Privada Xochicalco S/N Col. Centro, A. P. 34. CP 62580. Temixco, Morelos, México.  
 eduardo.fuentes.q@gmail.com ; akcg@ier.unam.mx ; gorozco@cideteq.mx

## INTRODUCCION

Los polioxometalatos, tales como el ácido fosfomolibdico ( $\text{PMo}_{12}$ ), son compuestos inorgánicos metal-oxígeno que muestran propiedades físicas y químicas notables que permiten su utilización en una gran variedad de aplicaciones potenciales. En el campo de las celdas de combustible se ha demostrado que en medio acuoso el anión  $\text{PMo}_{12}$  puede beneficiar la oxidación electroquímica del monóxido de carbono (CO) con moléculas de agua a dióxido de carbono sobre catalizadores de Au, Pt o Pd. En este sentido, el  $\text{PMo}_{12}$  puede ser útil como co-catalizador para evitar el envenenamiento del catalizador en las celdas de combustible de metanol directo (DMFC). Sin embargo, el elevado grado de solubilidad que posee este compuesto en medios comunes ha limitado su utilización.

## METODOLOGÍA

Los materiales compuestos que se estudiaron se prepararon utilizando Pt/C al 30%w (E-Tek), ionómero Nafion<sup>®</sup> (al 5%w) y ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Diferentes proporciones de catalizador y co-catalizador fueron estudiadas con el propósito de determinar la carga óptima de ambos. Todos los materiales fueron caracterizados electroquímicamente mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Como sustrato se utilizó un electrodo de carbón vítreo sobre el cual se depositó cada una de las tintas catalíticas que se consideraron. Como solución de trabajo se utilizó una solución 0.5M MeOH+0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrodos de Pt/C y Pt/C+ $\text{PMo}_{12}$ . Como puede observarse a un potencial de aprox. 0.35V en sentido de oxidación se aprecia un incremento en la densidad de corriente relacionada con el proceso de electrooxidación del MeOH. Comparando ambos electrodos, el que incorpora el  $\text{PMo}_{12}$  presenta una mayor densidad de corriente. Este incremento se debe al efecto co-catalítico que presenta el  $\text{PMo}_{12}$  para formar de grupos OH y favorecer la oxidación de CO a  $\text{CO}_2$ . De esta manera el  $\text{PMo}_{12}$  disminuye el envenenamiento del catalizador

además de liberar sitios activos.

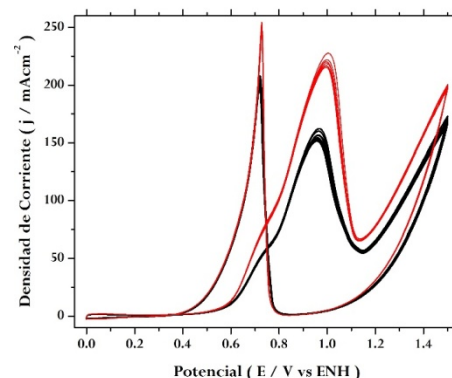


Fig. 1. VC de electrodos Pt/C y Pt/C+ $\text{PMo}_{12}$  en 0.5M MeOH/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## CONCLUSIONES

El proceso de electro-oxidación de metanol se favorece con la presencia del ácido fosfomolibdico. La densidad de corriente relacionada a este proceso aumenta aproximadamente 15% en comparación con el catalizador de Pt/C. Dados estos resultados el  $\text{PMo}_{12}$  puede incorporarse a un MEA para ser utilizado en una celda de combustible de metanol directo.

## REFERENCIAS

- A. K. Cuentas-Gallegos, et. al. "Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates" *Electrochem. Communications* 9 (2007) 2088–2092.
- Z.P. Guo, et. Al., "Polyoxometallate-stabilized platinum catalysts on multi-walled carbon nanotubes for fuel cell applications" *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6410–6416.
- Jinhua C., et. al., "Polyoxometalate-Modified Carbon Nanotubes: New Catalyst Support for Methanol Electro-oxidation", *Langmuir* 2006, 22, 5872–5876.
- S. Lj. Gojkovic, et. el., "Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst", *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3607–3614.

# ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE CUMULOS DE Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>

D.C. MARTÍNEZ-CASILLAS<sup>†</sup>, and O. SOLORZA-FERIA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Química, CINVESTAV-IPN, México D.F., A. P. 14-740, 07360, México.

[diana.martinezc@gmail.com](mailto:diana.martinezc@gmail.com) ; [osolorza@cinvestav.mx](mailto:osolorza@cinvestav.mx)

## INTRODUCCION

De las reacciones que ocurren en una celda de combustible a hidrógeno (PEMFC), la reacción de reducción de oxígeno (RRO) determina el desempeño global de la celda (Kinoshita 1992). Por lo que la búsqueda de nuevos materiales con actividad catalítica hacia ésta reacción es un área de investigación de suma importancia en el desarrollo y comercialización de las PEMFC. Sin embargo, la búsqueda aún es empírica, en gran parte debido a la complejidad de la RRO. El entendimiento del mecanismo de dicha reacción requiere conocimiento de las propiedades intrínsecas de los materiales electrocatalíticos, así como de la naturaleza de los intermediarios de reacción y sus interacciones con la superficie de estos materiales. Por tal motivo se busca, a través de la química computacional, obtener una comprensión de los procesos e intermediarios involucrados en la RRO y que los estudios teóricos sean una herramienta con poder predictivo más que explicativo, en la investigación de nuevos catalizadores para las PEMFC. Se presenta el estudio teórico de la RRO sobre nanopartículas de cúmulos bi y tri-metálicos (Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>, Pd<sub>5</sub>Cu<sub>5</sub> y Pd<sub>5</sub>Cu<sub>4</sub>Pt) basados en resultados experimentales obtenidos y publicados por nuestro grupo de investigación (D.C. Martínez-Casillas, et.al. 2011; 2012; y 2013), en el que se muestra que estos materiales presentan actividad catalítica hacia la RRO en medio ácido

## METODOLOGÍA

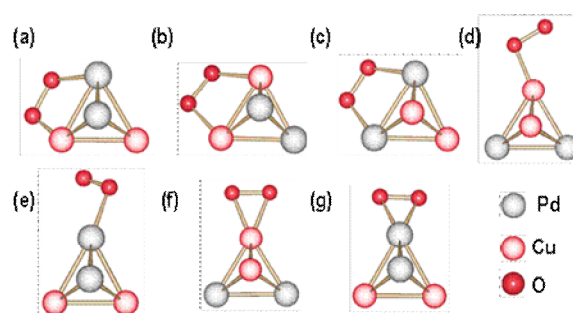
Todos los cálculos se realizaron con el programa deMon2k versión 2.5.5, en el marco de auxiliares de funcionales de la densidad (DFT). Se usó el funcional de intercambio-correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), el cual es una formulación de la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Se usaron las bases doble zeta de valencia polarizada (DZVP-GGA) para el oxígeno y el hidrógeno y en el caso del cobre la triple zeta de valencia polarizada (TZP-GGA), para los átomos de paladio se utilizó el potencial quasi efectivo de core de Stuttgart-Dresden de 18 electrones (QECP18|SD).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Como paso inicial se realizó la simulación de cúmulos bimetálicos del tipo Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> con el software deMon 2K versión 2.5.5 y se encontraron que las diversas

estructuras iniciales convergían a la misma estructura estable de mínima energía, diferentes a las previamente estudiadas estructuras de cúmulos de cobre (P. Calaminici, et. al.,2002).

El estudio de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> se realizó de tres modos diferente Figura 1.



**Fig. 1.** Tipos de adsorción del O<sub>2</sub> sobre Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>: Yeager (a, b y c), Pauling (d y e) y Griffith (f y g).

Se observó que el O<sub>2</sub> se adsorbe preferencialmente de modo puente (modelo Yeager) o sobre un átomo de Pd y otro de Cu, lo que sugiere que la RRO ocurre preferencialmente por la vía de 4 electrones.

## CONCLUSIONES

El estudio de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> demostró que el O<sub>2</sub> se adsorbe preferencialmente de modo puente, y la estructura mínima indica la influencia del paladio

## REFERENCIAS

- K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons (1992).
- D.C. Martínez-Casillas, G. Vazquez-Huerta J.F. Pérez-Robles, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, **196**, 4468 (2011).
- D.C. Martínez-Casillas, O.A. Gil-Esquivel, O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **15**(2012)145
- D.C. Martínez-Casillas, V. Collins-Martínez, H. Calderón, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 12674 (2013).
- P. Calaminici, K. J. B. Zimmermann, A.M. Köster, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4497.

# SIMULACIÓN NUMÉRICA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM: MODELO UNIDIMENSIONAL Y ESTACIONARIO

N. FORTUNATO†, F. NORES PONDAL†, P. GIUNTA†

† Laboratorio de Procesos Catalíticos, Facultad de Ingeniería, UBA, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, CP 1428, C.A.B.A., Argentina.

[nicolasfortunato@hotmail.com](mailto:nicolasfortunato@hotmail.com) ; [federico.nores@di.fcen.uba.ar](mailto:federico.nores@di.fcen.uba.ar) ; [pgiunta@fi.uba.ar](mailto:pgiunta@fi.uba.ar)

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta un modelo unidimensional y estacionario para la simulación numérica de una celda de combustible tipo PEM. El modelo contempla la influencia del potencial eléctrico en la reacción electroquímica, la estructura de la doble capa electroquímica en la interfase electrodo-electrolito, la difusión del H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en la GDL (Gas Diffusion Layer) y la resistencia óhmica en la membrana.

## METODOLOGÍA

En la GDL y el electrolito impregnado al metal se asume la ley de Fick y propiedades del medio constantes. Entonces

$$\Delta c_j = -\frac{i}{FD_j}L \quad (1)$$

donde  $j = \text{O}_2$  o  $\text{H}_2$  y  $L$  es la longitud característica de la GDL y el electrolito impregnado.

La capa difusa mediante el modelo PNP (Bard, Faulkner, 2001)

$$\frac{i}{F} = -D_+ \left( \frac{dc_+}{dz} + \frac{F}{RT} c_+ \frac{d\phi}{dz} \right) \quad (2)$$

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{F}{\varepsilon} (c_+ - c_-) \quad (3)$$

con condiciones iniciales ( $z = 0$  en el seno del electrolito):  $c_+^{seno} = c_{\infty}$ ,  $\phi^{seno} = 0$  y  $\left. \frac{d\phi}{dz} \right|^{seno} = 0$ ,

obteniéndose para una densidad de corriente dada

$$\Delta\phi_{CD} = \phi_H - \phi^{seno} \quad (4)$$

Las cinéticas son del tipo Butler-Volmer. El potencial a emplear en las cinéticas es (Franco et al., 2007)

$$\Delta\phi_{CC} = \phi_M - \phi_H = \frac{\sigma d}{\varepsilon_{CC}} - \frac{an_T a_{\text{H}_2\text{O}} \mu \text{senh}(X)}{\varepsilon_{CD}} \quad (5)$$

Esta expresión tiene en cuenta una contribución electrostática (1er término) y otra de adsorción de dipolos de agua (2do término). El potencial de la celda es

$$\phi_M^{cat} - \phi_M^{an} = (\Delta\phi_{CC} + \Delta\phi_{CD})^{cat} - (\Delta\phi_{CC} + \Delta\phi_{CD})^{an} - IR \quad (6)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra el ajuste de datos experimentales (Das et al, 2007).

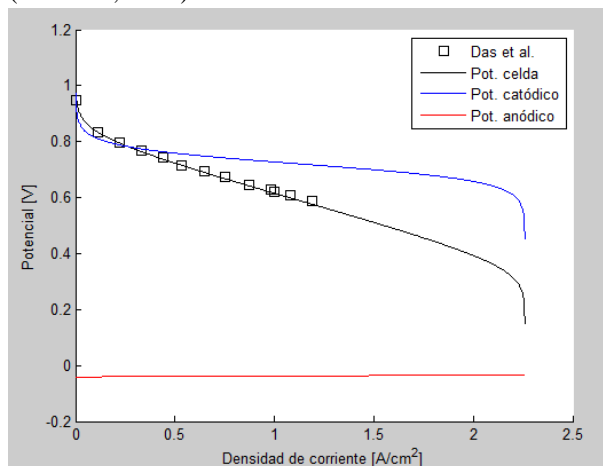


Fig. 1. Curva de polarización.

El modelo describe correctamente las caídas de potencial por activación, óhmica y por transporte de masa, dando valores razonables de potenciales de celda en el rango típico de operación: entre 0,5 y 0,7 V para densidades de corriente entre 0,5 y 1,5 A/cm<sup>2</sup>. Puede verse también la contribución de ambos electrodos y de la resistencia óhmica.

## CONCLUSIONES

A partir de primeros principios se puede obtener la curva de polarización. La curva refleja el hecho de que la mayor parte del potencial de la celda se debe al cátodo, así como las caídas de transporte de masa y óhmicas.

## REFERENCIAS

- Franco A., Schott P., Jallut C., Maschke B. "A multi-scale dynamic mechanistic model for transient analysis of PEFC", *Fuel Cells*, **7**, 99-117 (2007).
- Bard A. J., Faulkner L., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York (2001).
- Das P., Li X., Liu Z. "Analytical approach to polymer electrolyte membrane fuel cell performance and optimization", *J. Electroanal. Chem.* **604**, 72-90 (2007)

# ESTUDIO DFT EN SWCNT (8,0) DECORADO CON RODIO PARA LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO

C. R. LUNA<sup>†</sup>, S. PIRILLO<sup>‡</sup>, C. PISTONESI<sup>†</sup> y M. VOLPE<sup>‡\*</sup>

<sup>†</sup> Departamento de Física, UNS, Bahía Blanca, CP 8000, Argentina. CONICET-IFISUR

<sup>‡</sup> Departamento de Química, UNS, Bahía Blanca, CP 8000, Argentina. CONICET-INQUISUR

\* PLAPIQUI Camino la Carrindanga km. 7 (8000) Bahía Blanca, Argentina

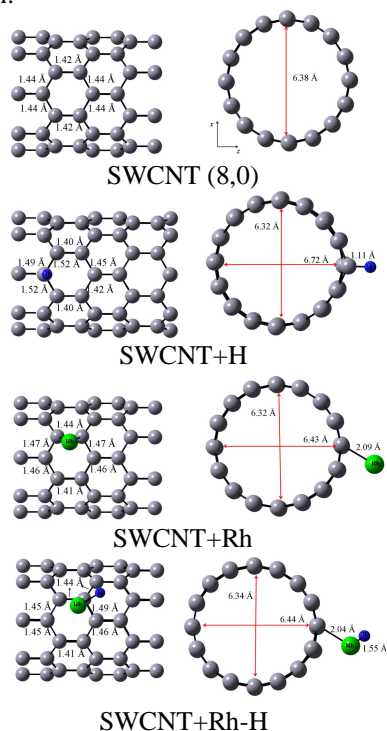
[cluna@uns.edu.ar](mailto:cluna@uns.edu.ar); [spirillo@uns.edu.ar](mailto:spirillo@uns.edu.ar); [cpistone@criba.edu.ar](mailto:cpistone@criba.edu.ar); [mvolpe@plapiqui.edu.ar](mailto:mvolpe@plapiqui.edu.ar)

## INTRODUCCION

Se realizó un estudio del nanotubo en zig-zag (8,0) puro y funcionalizado con Rh para la adsorción de H utilizando cálculos a primeros principios basados en la teoría DFT. Se consideraron fuerzas de dispersión y polarización de spin.

## METODOLOGIA

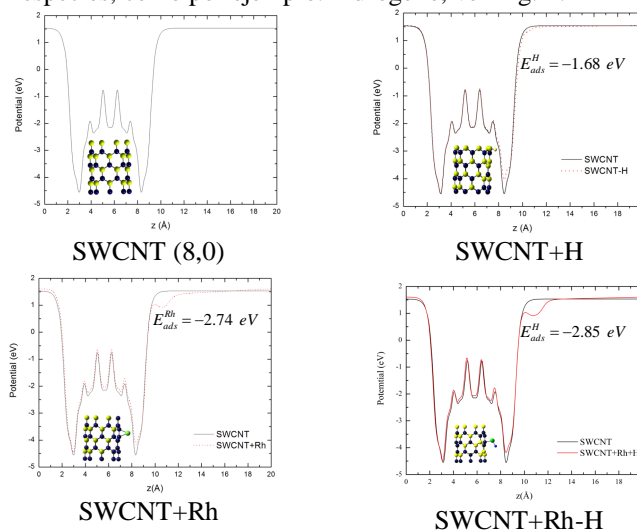
Los cálculos se llevaron a cabo en el marco de la teoría DFT, implementada con el paquete VASP Para los cálculos se utilizó el pseudopotencial PAW-PBE, una grilla en la ZB de  $1 \times 5 \times 1$  y una energía de corte de 700 eV. El nanotubo fue modelado por una súpercelada de dimensiones  $20 \text{ \AA} \times 8.5 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$  que contenía dos celdas unidad, luego se evaluaron diferentes sitios de adsorción. En la Fig. 1 se muestran las posiciones atómicas finales de adsorción.



**Fig. 1.** Adsorción de H, Rh y Rh-H sobre el nanotubo en zig-zag (8,0).

## RESULTADOS Y DISCUSION

La adsorción tanto de hidrógeno como de rodio modifica la geometría del nanotubo (ver Fig. 1) y sus propiedades magnéticas. A partir de los resultados de distribución de carga y potencial electrostático en cada sistema se evidenció una redistribución electrónica en los átomos de carbono ubicados alrededor del adsorbato; generando sitios activos para la adsorción de nuevas especies, como por ejemplo, hidrógeno, ver Fig. 2.



**Fig. 2.** Potencial electrostático en la dirección z, la figura inserta representa la carga de Bader obtenida en cada sistema.

## CONCLUSIONES

La funcionalización del nanotubo en zig-zag (8,0) con rodio mejora considerablemente la adsorción de H, generando además un sitio activo para la adsorción otras especies.

## REFERENCIAS

- Ströbel, R., Garche, J., Mosely, P.T., Jörisen, L. and Wolf, G., *J. Power Sources*, **159**, 781-801 (2006).  
 Kresse, G. and Furthmüller, J., *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15-50 (1996).  
 Karami Horastani, Z., Hashemifar, S.J., Sayedi, S.M., and Sheikhi, M.H., *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 13680-13686 (2013).

## MATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE

A. M. ROBINA MERLINO<sup>†‡</sup>, S. B. GESARI<sup>†</sup>, M. E. PRONSATO<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Physics Department, UNS, Bahía Blanca, 8000, Buenos Aires, Argentina.

<sup>‡</sup> Faculty of Engineering, UNPSJB, Comodoro Rivadavia, 9005, Chubut, Argentina.

[a.robinamerlino@gmail.com](mailto:a.robinamerlino@gmail.com) ; [pronsato@criba.edu.ar](mailto:pronsato@criba.edu.ar)

### INTRODUCTION

A large number of binary intermetallic compounds of composition  $AB_2$  -where A is generally an electropositive metal and B a less electropositive transition metal- are found to crystallize in one of these three tetrahedral close-packed structures (TCP), known as *Laves Phases*:  $MgCu_2$ -type cubic structure (space group  $Fd_3m$ ) and  $MgZn_2$  or  $MgNi_2$  types hexagonal structures ( $P6_3/mmc$ ). After the Strukturbericht designation, the structures are also called C15, C14 and C36, respectively.

In particular, C14 and C15 phases have been studied extensively due to their promising behavior as solid state hydrogen storage materials.

### MODEL AND COMPUTATIONAL METHOD

$ZrCr_2$  crystallizes in either C14 or C15 structure, depending on the synthesis conditions. When 10% of Zr is substituted by Ti and 50% of Cr is substituted by Ni ( $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.5}Ni_{0.5}$ ) it crystallizes in a C14 phase. This structure has three distinct types of tetrahedral sites available for H: 12  $A_2B_2$ , 4  $AB_3$  and 1  $B_4$ .

Studies indicate that small amounts of Al can influence the absorption phenomenon, so we have also substituted some Cr atoms by Al (3%).

In order to correctly model the composition of interest a large supercell of 16 primitive unit cells was built. Fig. 1 shows the  $AB_2$  unit cell with the  $A_2B_2$  tetrahedral sites.

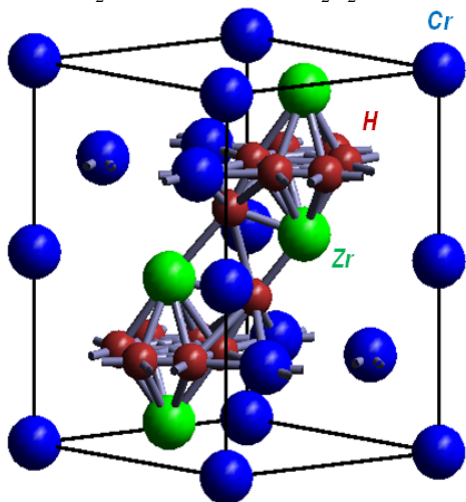


Fig. 1.  $ZrCr_2$  (C14) Laves Structure.

In red,  $A_2B_2$  potential sites to be occupied by H.

The results were obtained with self-consistent density functional theory (DFT) calculations using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Potentials within the projector-augmented wave method (PAW) and the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof functional (PBE) were used.

A  $3 \times 3 \times 3$  Gamma k-point grid for sampling the Brillouin Zone and a plane-wave cutoff energy of 500 eV were used.

### RESULTS AND DISCUSSION

We calculated the lattice parameters for  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{0.5}Cr_{0.5}$  by minimizing the total energy of the cell using a conjugated-gradient algorithm to relax the ions. The calculated parameters were  $a = 4.969 \text{ \AA}$  and  $c = 8.154 \text{ \AA}$ .

The total energy of the cell was recalculated when a Cr atom was substituted by Al, for several configurations. No significant changes were observed.

Hydrogen preferential absorption sites were found by calculating the absorption energy for H located in different sites. Thus,  $A_2B_2$  were the most stable sites.

The hydrogen absorption energy was defined as:

$$E_{\text{Abs}} = [ (E_{AB_2H}) - (E_{AB_2}) - 1/2 E_{H_2(g)} ]$$

where the first term on the right-hand side is the total energy of the super cell  $AB_2$  with *one* hydrogen atom, the second term is the total energy of the super cell  $AB_2$  without hydrogen, and the third term is half the total energy of the hydrogen molecule.

### CONCLUSIONS

Al atoms can substitute Cr atoms at different positions without affecting the total energy.

Hydrogens occupy  $A_2B_2$  preferential sites and locate near Zr and Ti atoms. Bonds are modified and tetrahedral sites deformed.

### REFERENCES

- D. G. Ivey et al, J. Phys. F. 16 (1986).
- J.J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, and P. Fisher, Solid State Commun. 31, 47 (1979).
- D. Fruchart, A. Rouaut, C.B. Shoemaker, and D.P. Shoemaker, J. Less-Common Metals 73, 363 (1980).
- Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B*, 59, 1758–1775 (1999).

# DFT STUDY OF BENZENE AND CO CO-ADSORPTION ON PtCo(111)

V. ORAZI †, P.V. JASEN †, M.E. PRONSATO † and E.A. GONZÁLEZ †

† *Departamento de Física, UNS - IFISUR, Bahía Blanca, CP 8000, Argentina.*  
*valeria.orazi@gmail.com ; pjasen@uns.edu.ar ; pronsato@criba.edu.ar ; egonzal@uns.edu.ar*

## INTRODUCTION

Rising energy demands, depletion of fossil fuel reserves and environmental pollution has fueled the search for energy conversion devices with high efficiency and low emissions. Fuel cells powered by hydrogen or small organic molecules may have the potential to meet these requirements. The catalytic conversion of aromatic molecules is a very important process in the chemical industry, both for environmental and economical reason. Hydrogenation or hydrogenolysis of these molecules is the main target reactions in petroleum refining and reforming processes, which are performed on transition metal catalysts. A strong incentive is provided by the European legislation, which has set a strict limit on the concentration of benzene and other aromatic molecules in fuels. The Pt-Co alloy system has been used for multiple purposes, because of its interesting magnetic and catalytic behavior. It is a well-known fact and the basis of many of today's technological applications that the catalytic properties of alloys are often superior to those of pure metals.

## SURFACE MODEL

We have modeled the PtCo alloy ordered FCT face (L1<sub>0</sub>) (high temperature) which has a space group P4/mmm. The calculated *a* and *c* lattice parameters for PtCo FCT bulk are 3.81 and 3.71 Å, respectively. We selected the (111) crystallographic plane because we found it as the most stable surface.

## COMPUTATIONAL METHOD

The DFT calculations were performed with VASP code [VASP] with a kinetic energy cutoff of 300 eV and a k-point mesh of 7x7x7. We defined the stabilization energy PtCo-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CO with respect to isolated atoms as:

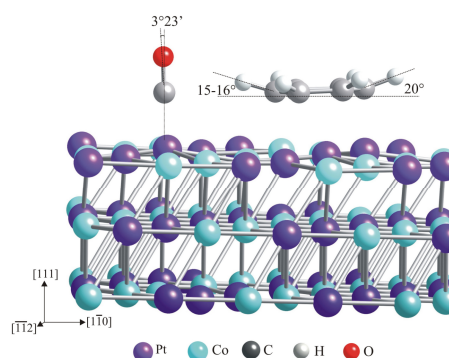
$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{ads}}((\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}) / \text{PtCo}) - E_{\text{Total}}(\text{PtCo}) - E_{\text{Total}}((\text{C}_6\text{H}_6)_{\text{molec}}) - E_{\text{Total}}(\text{CO}_{\text{molec}})$$

where  $E_{\text{Total}}((\text{C}_6\text{H}_6)_{\text{molec}})$  and  $E_{\text{Total}}(\text{CO}_{\text{molec}})$  are the energy of the isolated benzene and CO molecules. To understand the (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+CO)/PtCo interactions and bonding we used the concept of DOS and COOP. The OP and COOP analysis were performed using the SIESTA code [SIESTA].

## RESULTS AND DISCUSSION

The benzene adsorption most stable site is a HCP site formed by 2 Pt and 1 Co atoms. The CO molecule was located on a Pt-top site near to the benzene. After

optimization, the CO molecule remain on top of Pt atom but shift from the center of the metal atom forming a tilt angle of 3°2' (Fig. 1).



**Fig. 1.** Lateral view of (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + CO)/PtCo(111).

The benzene and CO co-adsorption is a favorable process ( $E_{\text{ads}} = -1.62$  eV). Almost all metal-metal OP decrease being the most affected the atom bonding below the benzene molecule. The benzene OP bonds are increased. The Pt-C<sub>CO</sub> bond is the more important OP. The CO OP bond is weakened about 13%. Also, small Pt-H, Co-C<sub>CO</sub> and H-C<sub>CO</sub> OP are found. Finally, we also computed the vibrational frequencies for the chemisorbed molecules. The C-Pt and C-O frequencies are 490 cm<sup>-1</sup> and 1948 cm<sup>-1</sup>, respectively. The A<sub>1g</sub> and B<sub>2u</sub> modes of benzene are similar of that from benzene adsorbed alone on PtCo(111) [Bechthold et al. 2013].

## CONCLUSION

The most favorable system is obtained with the benzene molecule adsorbed in the HCP site and the CO molecule on top of a nearby Pt atom. The adsorption energy is -1.62 eV. A C<sub>CO</sub>-O tilt angle for CO molecule is detected (3°2'). The more developed OP is Pt-C<sub>CO</sub>. A very small H-C<sub>CO</sub> interaction is detected. The calculated vibrational frequencies for adsorbed benzene are similar to those reported for Pt(111).

## REFERENCES

- VASP: <https://www.vasp.at/>.  
 SIESTA: <http://icmab.cat/leem/siesta/>  
 Bechthold, P.; Ardenghi, S.; Cardoso Schwindt, V.; González, E.A.; Jasen, P.V. Orazi, V.; Pronsato, M.E.; Juan, A, "Benzene adsorption on PtCo(111): A DFT study" *App. Surf. Sci.* **2013**, 282, 17-24

# SELECTIVIDAD RELATIVA Y ARRASTRE ELECTROSMOTICO EN MEMBRANAS PARA CELDAS PEM DE METANOL DIRECTO

H. R. CORTI<sup>†</sup>, Y. A. HERNANDEZ, G. C<sup>†</sup>. ABUIN<sup>‡</sup>, L. A. DIAZ<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Grupo Celdas de Combustible, Departamento de Física de la Materia Condensada, CAC-CNEA,

<sup>‡</sup> Centro de Procesos Superficiales, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI),

Av. General Paz 1499 y 5445, San Martín, Buenos Aires.

[hrcorti@cnea.gov.ar](mailto:hrcorti@cnea.gov.ar); [gabuin@inti.gov.ar](mailto:gabuin@inti.gov.ar)

## INTRODUCCIÓN

Los requisitos que debe cumplir una membrana para reemplazar al Nafion en celdas de combustible PEM de metanol directo (DMFC) son: bajo costo, durabilidad, estabilidad térmica y química, baja permeabilidad al metanol (*crossover*) y alta conductividad protónica.

Este trabajo se propone analizar: 1) ¿Cómo se puede comparar la conductividad ( $\sigma$ ) y la permeabilidad a metanol ( $P$ ) de la membrana bajo diferentes condiciones de operación?; 2) ¿Hay una buena correlación entre estos parámetros y la eficiencia de una DMFC?.

## METODOLOGIA

Se propone utilizar la selectividad relativa [1], es decir la relación entre la movilidad protónica y del metanol en la membrana referida al mismo cociente en membranas de Nafion

$$\beta_r = \frac{(\sigma / P)}{(\sigma / P)_{\text{Nafion}}}$$

como parámetro de comparación entre membranas bajo similares condiciones (temperatura, humedad, concentración de metanol, etc.) El gráfico de selectividad relativa indica la potencialidad de una membrana ionomérica para ser usada en una DMFC. Las membranas sobre la línea de trazos ( $\beta_r = 1$ ), tienen la misma selectividad que el Nafion.

Conductividad relativa

A	B1
$\beta_r > 1$	C1
B2	D
C2	$\beta_r < 1$

Permeabilidad relativa ( $P/P_{\text{Nafion}}$ )

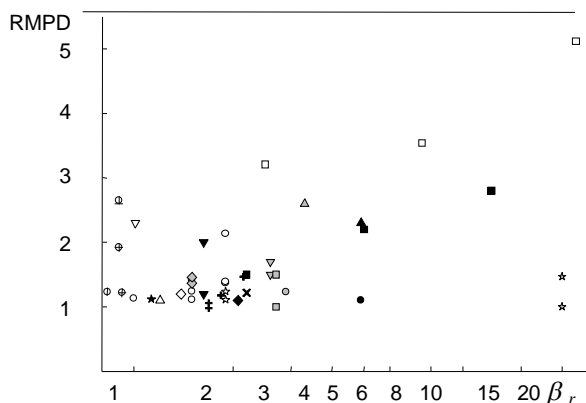
El cuadrante A corresponde a membranas con mayor  $\sigma$  y menor  $P$  que el Nafion, mientras que los octantes B1 y B2 corresponden a membranas con selectividad mayor que el Nafion debido a mayor  $\sigma$  (B1) o menor  $P$  (B2).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mayor parte de las membranas híbridas de Nafion

(con carga inorgánica u orgánica) se encuentran en el octante B2. Lo mismo sucede para las membranas basadas en polibenzoimidazol (PBI) [2].

Se observa que existe una pobre correlación entre la densidad de potencia máxima relativa (RMPD), referida a celdas DMFC operadas con Nafion.



Las posibles causas de este comportamiento son: i) la microestructura de la región de tres fases que afecta la eficiencia electroquímica; ii) el *crossover* de metanol que depende no solo de la permeabilidad de la membrana sino también del arrastre electro-osmótico de metanol:

$$J = -P \left( \frac{dc}{dz} \right) + \frac{\xi i}{F}$$

## CONCLUSIONES

La suposición que el coeficiente de arrastre electro-osmótico de metanol es igual al del agua ( $\xi = 2.5$ ) en DMFC debe ser reconsiderado. Recientes mediciones de  $\xi$  de agua + metanol y metanol indican confirman esta conclusión.

## REFERENCIAS

1. Pivovar B.S., Wang, Y, Cussler E.L. (1999); J. Membr. Sci. 154:155.
2. Diaz L.A., Abuin G.C., Corti H.R. (2012); J. Membr. Sci. 411-412:35.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de CONICET (PIP 095) y CNEA. YAH es becaria doctoral de CONICET. HRC es miembro de la CIC del CONICET.



# DEPENDENCIA DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN CON LA T Y $pO_2$ DE $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DE ELECTRODO

C. SETEVICH<sup>†‡</sup>, F. PRADO<sup>†‡</sup>, A. CANEIRO<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur e Instituto de Física del Sur, CONICET. Av. L. N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

<sup>‡</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina

[cristianx666x@yahoo.com.ar](mailto:cristianx666x@yahoo.com.ar) ; [fernando.prado@uns.edu.ar](mailto:fernando.prado@uns.edu.ar) ; [albertocaneiro@gmail.com.ar](mailto:albertocaneiro@gmail.com.ar)

## INTRODUCCION

Recientemente el compuesto  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) ha despertado sumo interés para ser utilizado como cátodo en celdas IT-SOFC debido a los elevados valores de densidad de potencia reportados en celdas unitarias [1,2].

En este trabajo estudiamos la influencia de la configuración de electrodo, temperatura de pegado y microestructura en la resistencia de polarización ( $R_p$ ) de electrodos para cátodos de IT-SOFC, así como también la dependencia de  $R_p$  con la T y la  $pO_2$  con el objetivo de identificar los parámetros que permiten optimizar el desempeño de estos electrodos.

## METODOLOGÍA

El material de electrodo BSCF fue preparado utilizando el método de acetatos. El mismo fue caracterizado por XRD. Las medidas de impedancia compleja se realizaron utilizando celdas simétricas con  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC) como electrolito y variando la configuración del electrodo.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los espectros de impedancia consisten, en todos los casos de tres arcos que revelan la presencia de tres contribuciones a la resistencia de polarización del electrodo, en el rango de alta, media y baja frecuencia. En particular, en la Figura 1 se muestran las curvas  $\ln(R_i)$  vs  $\ln(pO_2)$ , donde  $R_i$  es la resistencia medida para una contribución determinada, obtenidas a  $T = 450, 600$  y  $850$  °C, para un electrodo que consiste de tres capas, una capa porosa de GDC, una segunda capa de un material compuesto GDC+BSCF y una tercera capa de BSCF. Es de destacar que en todo el rango de temperatura la pendiente para  $R_{LF}$  resulta  $\sim -1$ , indicativo de un proceso de difusión de oxígeno molecular en los poros del electrodo, mientras que para  $R_{HF}$ , el valor de la pendiente varía desde  $n = -0.21$  hasta  $n = -0.85$ , indicando que el proceso asociado al arco de frecuencia intermedia varía con la temperatura.

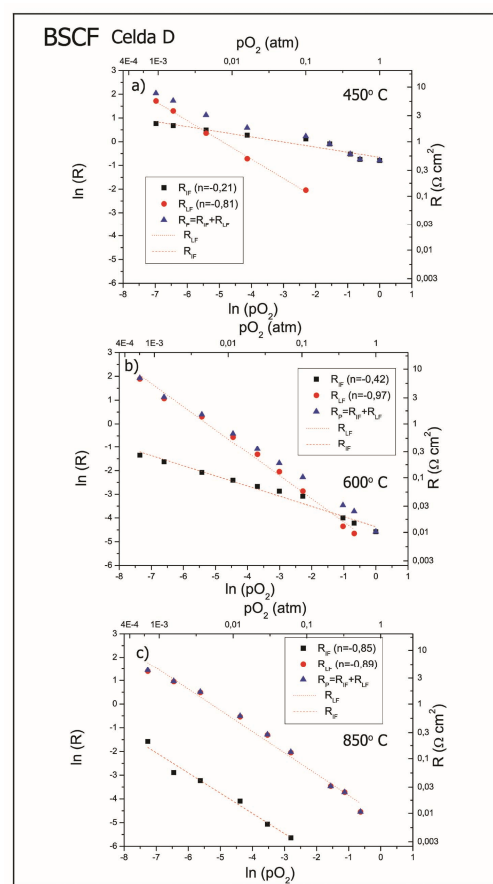


Figure 1: Variación de  $R_p$ ,  $R_{HF}$  y  $R_{IF}$  en función de la  $pO_2$ , utilizando la configuración D a 450, 600 y 850 °C.

## CONCLUSIONES

Las medidas de espectroscopía de impedancia permitieron estudiar el comportamiento de la resistencia de polarización en función de T,  $pO_2$  y el diseño del electrodo y determinar el proceso que tiene lugar en el electrodo en los distintos rangos de frecuencia.

## REFERENCIAS

- [1] Z. Shao y S. M. Haile, Nature, 431 (2004)170-173.
- [2] Z. Shao, et al., J. Membr. Sci. 183 (2001) 181-192

# SÍNTESIS, PROPIEDADES TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS DE LAS FASES DE RUDDLESDEN-POPPER $\text{LnSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ , CON $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ y $\text{Pr}$

J. VEGA CASTILLO Y F. PRADO

*División de materiales avanzados para la conversión de energía-Instituto de Física del Sur  
8000 Bahía Blanca, Argentina  
[jvegacastillo@ifisur-conicet.gob.ar](mailto:jvegacastillo@ifisur-conicet.gob.ar); [fernando.prado@uns.edu.ar](mailto:fernando.prado@uns.edu.ar)*

## INTRODUCCION

Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia (IT-SOFC) son dispositivos de gran interés tecnológico por su alta eficiencia para generar potencia eléctrica, su versatilidad en el uso de combustibles y su baja o nula contaminación. Los materiales de cátodo para IT-SOFC deben ser conductores mixtos (electrónicos e iónicos) con alta actividad catalítica para la reducción de oxígeno. Además deben ser compatibles térmicamente con el material de electrolito. Las fases de Ruddlesden-Popper (RP)  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=3$ ) con Fe y Co en el sitio B son compuestos que presentan alta no-estequiometría de oxígeno lo que genera valores de conductividades iónica y electrónica adecuadas lo cual los convierte en potenciales materiales de cátodo para IT-SOFCs [1-3].

Este trabajo describe la síntesis y caracterizaciones eléctrica y térmica de fases RP de orden 3  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{9-\delta}$  con  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$  y  $\text{Pr}$ .

## METODOLOGÍA

Muestras en polvo de  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{9-\delta}$  con  $\text{Ln}=\text{La}$  (LSFC),  $\text{Nd}$  (NSFC) y  $\text{Pr}$  (PSFC) fueron preparadas por el método de citratos. La pureza de los compuestos obtenidos fue verificada por Difracción de Rayos-X (XRD). Se determinaron por dilatometría los coeficientes de expansión térmica (TEC) en muestras densas de los tres compuestos, desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$ . La conductividad eléctrica de las muestras fue medida en aire en función de la temperatura usando el método de cuatro puntas. También se realizaron mediciones de conductividad isotérmica en función de la presión parcial de oxígeno ( $p\text{O}_2$ ). Finalmente, se analizó la respuesta electroquímica de estos compuestos frente a la reducción de  $\text{O}_2$  usando la técnica de Espectroscopía de Impedancia en aire.

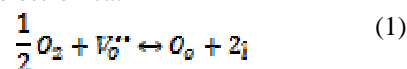
## RESULTADOS Y DISCUSION

Se logró obtener muestras puras de LSFC y NSFC y por primera vez reportamos la síntesis de PSFC a  $1350^\circ\text{C}$ . Los diagramas de XRD fueron indexados en el grupo espacial tetragonal  $\text{I4/mmm}$ .

Los coeficientes de expansión de los tres compuestos oscilan entre 15 y  $32 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ . Estos valores son altos en comparación a los exhibidos por los materiales de referencia de electrolito para SOFCs e IT-SOFCs.

Las fases de RP estudiadas presentan una conductividad térmicamente activada en aire hasta  $300^\circ\text{C}$  y por encima de esta temperatura tienen un comportamiento metálico. La muestra con PSFC presenta los valores más altos de conductividad alcanzando los  $790\text{Scm}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$ .

Se midió la conductividad en muestras LSFC y PSFC en función de la  $p\text{O}_2$  a temperaturas constantes entre  $450$  y  $800^\circ\text{C}$ . La pendiente de las isoterms  $\text{Log } S$  vs  $\text{Log } p\text{O}_2$  es 0.25, sugiriendo la siguiente ecuación de defectos para la conductividad electrónica:



Donde  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  es una vacancia de oxígeno,  $\text{O}_\text{O}$  es un oxígeno en un sitio cristalográfico y  $\text{i}$  es un hueco.

Finalmente se midió la Resistencia de Área Específica (ASR) de electrodos de las tres composiciones, depositados por spray en electrodos de Oxido de Cerio y Gadolinio (CDG). Los valores de ASR son bastante bajos comparados con los reportados para compuestos similares, pero solo por debajo de  $600^\circ\text{C}$ . Por encima de esta temperatura la energía de activación baja considerablemente y los valores de ASR no decrecen como se esperaría.

## CONCLUSIONES

Se reporta por primera vez la síntesis del compuesto PSFC. Los valores de la expansión de LSFC, NSFC y PSFC varían en distintos rangos de temperatura debido a los cambios en su contenido de O. Los valores de conductividad eléctrica son aceptablemente altos, sobre todo en la muestra PSFC. La conductividad electrónica en estos compuestos se da por portadores tipo p generados cuando sitios vacantes de O en la estructura son ocupados.

Los valores de ASR son bajos pero solo hasta  $600^\circ\text{C}$ . Se deben realizar estudios posteriores para determinar la causa de esta limitación.

## REFERENCIAS

- [1] A. Manthiram, F. Prado, and T. Armstrong. *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 647-655.
- [2] T. Armstrong, F. Prado, and A. Manthiram. *Solid State Ionics*. 140 (2001) 89.
- [3] F. Prado, J.-H. Kim, a. Manthiram, *Solid State Ionics* 192 (2011) 241

## COMPARACIÓN DE DIFERENTES MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE PEROVSKITAS DOBLES $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ y $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

DIANA GARCÉS †, LILIANA MOGNI ‡ , A.GABRIELA LEYVA†\* .

†CNEA, Centro Atómico Constituyentes, Av. General Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

‡CONICET, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, (8400) S.C. de Bariloche, Rio Negro, Argentina.

\* ECyT-UNSAM

[dgarces@andar.cnea.gov.ar](mailto:dgarces@andar.cnea.gov.ar)

### RESUMEN

La familia de perovskitas dobles de composición  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln = lantánido La, Nd, Pr, Sm, Y, Gd) son óxidos que por ordenamiento catiónico dan lugar a óxidos laminares. Estos óxidos laminares son interesantes tanto por sus propiedades magnéticas de baja temperatura como por su capacidad de presentar conductividad iónica y electrónica a temperaturas intermedias. Además poseen un alto coeficiente de intercambio superficial y difusión de iones oxígeno, los cuales combinados con su alta conductividad iónica y electrónica, los hace potenciales electrocatalizadores para la reacción de óxido-reducción de oxígeno. Por lo tanto, las perovskitas  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  han sido propuestas recientemente como material de electrodo en celdas de combustible o electrolíticas de óxido sólido (SOFC y SOEC). Estas celdas permiten convertir energía química en eléctrica (SOFC) o producir  $\text{H}_2$  puro por electrolisis con alta eficiencia.

Sin embargo, la mayoría de los trabajos donde se explora su capacidad como electrodo han sido realizados sobre muestras preparadas por el tradicional método de

reacción de estado sólido. Esta técnica no permite optimizar la microestructura del material, que juega un papel fundamental en las propiedades de electrodo.

En este trabajo se exploran distintos métodos de síntesis para la obtención de las perovskitas nanoestructuradas de composición  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  y  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Los métodos de síntesis ensayados comprenden la complejación de cationes variando el agente complejante y tratamientos térmicos convencionales o asistidos por irradiación con microondas. La caracterización de la pureza de las fases y sus estructuras cristalinas se realiza por difracción de rayos X y el ajuste de las mismas se realiza utilizando el método de Rietveld con el programa Fullprof. El análisis microestructural y morfológico de las muestras se hace a partir de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

# ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE CERMETS DE NiO-CuO/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> PARA ÁNODOS DE SOFCs OPERADAS CON BIOGÁS

L.M. TOSCANI<sup>†</sup>, M.G. ZIMICZ<sup>‡</sup> y S.A. LARRONDO<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Centro de Investigaciones en Sólidos CINSO-UNIDEF-CONICET, J. B. de La Salle 4397 (1603), Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

<sup>‡</sup> Instituto de Física del Sur – CONICET, Av. Alem N°1253 (8000), Bahía Blanca, Pcia. de Buenos Aires, Argentina  
luciatoscani@gmail.com ; geno.zimicz@gmail.com ; susana@di.fcen.uba.ar

## INTRODUCCION

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) se presentan como una tecnología prometedora para producir energía más limpia y de manera más eficiente que con los métodos actuales. En este contexto tiene lugar el desarrollo de ánodos de SOFCs de temperatura intermedia (<800°C), en busca de materiales activos y selectivos para la oxidación del combustible que a su vez sean conductores iónicos y electrónicos para mejorar la performance de la celda. El objetivo del presente trabajo es el análisis del comportamiento de cermetes de Cu-Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> para su uso como ánodos en celdas SOFC operadas en diferentes atmósferas; en particular con mezclas de biogás sintético de diferente contenido de CO<sub>2</sub>, como una alternativa sustentable a los hidrocarburos fósiles.

## METODOLOGÍA

Se obtuvieron sólidos de composición 30%CuO-30%NiO/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>. El soporte se sintetizó por el método de gelificación combustión y la fase activa (Ni-Cu) se depositó sobre el soporte por impregnación incipiente a partir de las soluciones alcohólicas de sus respectivos nitratos. El polvo obtenido se calcinó a 350°C y luego fue mezclado con un vehículo (Decoflux WV41) y depositado mediante la técnica de película gruesa sobre electrolitos sinterizados de Ceria dopada con Samaria (SDC). A modo de caracterizar electroquímicamente los sólidos sintetizados, se efectuaron ensayos electrocatalíticos utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) en configuración de celda simétrica (ánodo/electrolito/ánodo). Se calculó la resistencia específica de polarización (ASR, Ec. 1) en un intervalo de temperaturas de 550-750°C en atmósfera de 7% H<sub>2</sub> humidificado con un 3% de H<sub>2</sub>O y balance de N<sub>2</sub>. Asimismo, se evaluó la ASR a 750°C para diferentes valores de relación de molar de alimentación (RA=CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>) con el objetivo de comparar la performance del electrodo con diferentes concentraciones de CH<sub>4</sub>.

$$ASR=0,5.Ae.Rp \quad (1)$$

donde Ae es el área del electrodo y Rp la resistencia de polarización.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En una primera instancia se evaluó la ASR en atmósfera de 7% H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas y se obtuvo

un valor de 0,046 Ω.cm<sup>2</sup> a 750°C. Luego se evaluó a esa misma temperatura el valor de la ASR para una relación molar RA=0,5 en la alimentación y se efectuó una optimización del caudal de combustible en la celda. Se ensayaron valores de 20, 30, 35, 70 y 90 ml (25°C, 1atm.).min<sup>-1</sup> y se observó que cuánto menor el caudal utilizado, menor la ASR medida. No obstante, para caudales menores a 25 ml.min<sup>-1</sup> el sistema se tornó más difícil de controlar, por lo que se utilizó para las mediciones subsiguientes un valor de 30 ml.min<sup>-1</sup>. En la Fig. 1 se muestran los resultados de ASR obtenidos para diferentes valores de RA para el caudal optimizado a 750°C. Se obtuvo una relación lineal entre la ASR y la RA con un valor de ASR=0,22 Ω.cm<sup>2</sup> para un 75% de CH<sub>4</sub> en la alimentación.

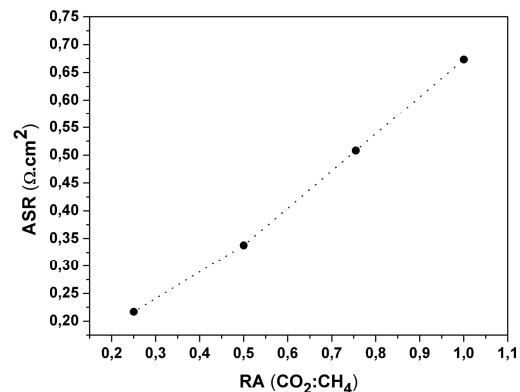


Fig. 1. ASR vs RA medido a T=750°C

## CONCLUSIONES

El material sintetizado presentó muy buenos valores de ASR en diferentes atmósferas de evaluación. En particular, en mezclas de biogás sintético, para todas las RA estudiadas se obtuvieron valores inferiores a 0,7 Ω.cm<sup>2</sup>. El electrodo resultó estable durante varios ciclos de operación, lo que lo convierte en un material de interés para su uso en ánodos de IT-SOFC.

## AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Defensa (PIDDEF 011/11) y a CONICET (beca doctoral de la Ing. Toscani) por el soporte financiero

## Ba<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (M= Mn, Fe, Co): POTENCIALES ELECTRODOS PARA IT-SOFCs

V.C. FUERTES<sup>†</sup>, M.C. BLANCO<sup>†</sup>, R.E. CARBONIO<sup>†</sup>, C. SETEVICH<sup>‡</sup> y F.D. PRADO<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> INFIQC-Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC, Córdoba, CP 5000, Argentina.

<sup>‡</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur e Instituto de Física del Sur, CONICET. Av. L. N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

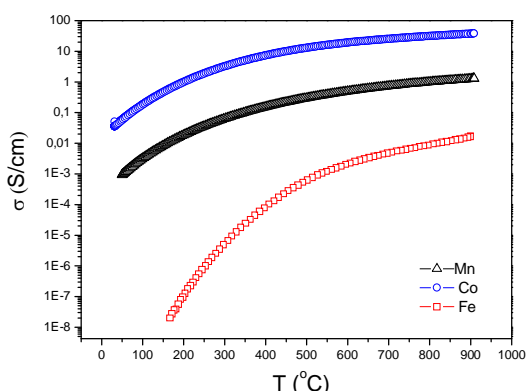
[vfuentes@gmail.com](mailto:vfuentes@gmail.com); [fprado2007@gmail.com](mailto:fprado2007@gmail.com)

### INTRODUCCION

En estos últimos años se están realizando significativos esfuerzos para reducir las temperaturas de operación de las celdas SOFCs a intervalos comprendidos entre 500 y 800 °C, lo cual reduce el costo de fabricación y previene la degradación de los componentes [1]. Para lograr este objetivo es necesario desarrollar nuevos materiales para los distintos componentes de la celda. En este trabajo presentamos las propiedades de alta temperatura de la familia de perovskitas Ba<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (M= Mn, Fe, Co) para su evaluación como potenciales electrodos de IT-SOFCs.

### METODOLOGÍA

Las síntesis se realizaron empleando método cerámico tradicional, en atmósfera de aire y con tratamientos térmicos sucesivos con molienda intermedia. El análisis de las muestras se realizó mediante difracción de rayos-X de polvos. Se realizaron los espectros Raman, pudiéndose asignar a las bandas principales los correspondientes modos activos. Se evaluó el desempeño del material en atmósfera de aire mediante análisis termogravimétricos, medidas del coeficiente de expansión térmica y de conductividad eléctrica (Fig. 1).



**Fig. 1.** Conductividad eléctrica en aire para las muestras Ba<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (M= Mn, Fe, Co).

### RESULTADOS Y DISCUSION

El refinamiento por método Rietveld de los patrones

de difracción de rayos-X obtenidos para estos compuestos muestra que estas fases cristalizan en un grupo espacial cúbico Pm-3m (# 221) con un alto grado de pureza.

Las medidas de expansión térmica en aire indican que la muestra con Co posee un coeficiente de expansión mayor y que el valor obtenido para el resto de las muestras presenta mejor concordancia con los valores de electrolito, tal como es de esperarse. Los valores obtenidos se relacionan perfectamente con los logrados por Martínez-Coronado et al. (2012) para la perovskita La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>.

En lo que respecta a las respuestas de conductividad eléctrica en aire, se observa un comportamiento más resistivo para la muestra con Fe y un comportamiento mucho más conductor para la muestra con Co.

### CONCLUSIONES

Estudios estructurales muestran que los procesos de reducción/oxidación son completamente reversibles, por lo que se espera minimizar problemas de craqueo durante el funcionamiento de la celda. La conductividad eléctrica muestra un comportamiento térmicamente activado siguiendo la secuencia Co>Mn>Fe. Los coeficientes de expansión resultaron del orden de 10-20×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> en aire, con una reducida componente de la expansión química. Los resultados experimentales sugieren que estos compuestos pueden ser candidatos a ser utilizados como materiales de ánodo o también en celdas IT-SOFC de diseño simétrico.

Los resultados presentados son preliminares y permitirán continuar la caracterización de estos materiales estudiando tanto la respuesta electroquímica como el comportamiento estructural de estos materiales en atmósferas reductoras.

### REFERENCIAS

- [1] Huang, Y.H., Dass, R.I., Xing, Z.L., and Goodenough, J.B., *Science*, **312**, 254-7 (2006).
- [2] Martínez-Coronado, R., Aguadero, A., Pérez-Coll, D., Troncoso, L., Alonso, J.A., and Fernández-Díaz, M.T., *Int. J. Hydr. Energy*, **37**, 18310-18318 (2012).

# SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE CERIO-HIERRO SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE LIOFILIZACIÓN

M. MAZAN<sup>1</sup>, J. MARRERO-JEREZ<sup>2</sup>, P. NÚÑEZ-COELLO<sup>2</sup> Y S. LARRONDO<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Depto de Ingeniería Química, FIUBA. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, E-38200 La Laguna, Tenerife, España

<sup>3</sup> Centro de Investigaciones en Sólidos CINSO-UNIDEF-CONICET, Pcia. Buenos Aires, Argentina.

[marianomazan@gmail.com](mailto:marianomazan@gmail.com)

## INTRODUCCION

Dentro de los materiales que se pueden utilizar para celdas de óxido sólido (SOFC), el CeO<sub>2</sub> muestra propiedades prometedoras como resistencia a la formación de coque y su capacidad redox, pero presentan baja conductividad electrónica y estabilidad morfológica. El dopaje con cationes aliovalentes y menor radio iónico como el Fe<sup>3+</sup> podría mejorar estas propiedades, por lo que es interesante estudiar estos sólidos para aplicaciones electrocatalíticas.

Por lo tanto, se sintetizaron sólidos mixtos de Ce-Fe con composiciones de 0, 10 y 20% de Fe/(Fe+Ce). Se analizaron las propiedades morfológicas, catalíticas y electrocatalíticas.

## METODOLOGÍA

Los precursores fueron sintetizados mediante liofilización a partir de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.99%) y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.99%). Se utilizó EDTA (Sigma-Aldrich 99.4 %) como agente acomplejante en relación 1:1 ligando a moles de cationes. Se disolvieron los reactivos en agua destilada. El pH de la solución, inicialmente ácida, fue ajustado hasta 7-8 mediante el agregado de amoníaco. Se hizo gotear la solución en nitrógeno líquido. Luego, las gotas congeladas fueron liofilizadas durante 3 días en un equipo HetoLyolab. Finalmente, inmediatamente después de extraer la muestra liofilizada del equipo, se la calcino a 350°C durante 2 horas para evitar la rehidratación.

Se tomaron micrografías y espectros de EDS en un equipo Jeol JSM-6300. Se realizaron ensayos de difracción de rayos-X con un difractómetro PANalytical X'Pert Pro. Los difractogramas se obtuvieron entre 10 y 120° con un paso de 0,02°.

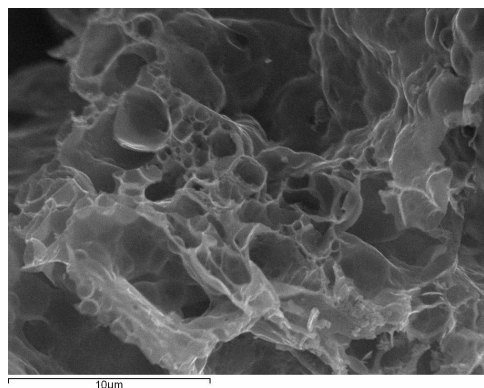
Se obtuvieron curvas de adsorción de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición (-196°C) en un Micromeritics Gemini 2365. Se hicieron perfiles de reducción a temperatura programada en H<sub>2</sub> (TPR) con un equipo automático Micromeritics Autochem 2920 en 5% de H<sub>2</sub> y balance de Ar con un caudal de 50mL(STP).min<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las muestras sintetizadas mostraron alta porosidad como se puede observar en la Figura 1, donde se

presenta una micrografía de la muestra Ce<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>2-d</sub>.

EDS mostró composiciones de Fe-Ce muy cercanas a las nominales. Además, en los perfiles de XRD sólo se observaron los picos correspondientes a la estructura cúbica tipo fluorita del CeO<sub>2</sub>. También se observó una reducción en el parámetro de celda. Estos resultados permitirían concluir que el Fe se está incorporando en



la estructura del cerio.

**Fig. 1.** Formato de resumen para CCAr III.

En la Tabla 1 se presentan los porcentajes de reducción obtenidos para TPR y la superficie específica BET. La incorporación de Fe mejora la capacidad del material a reducirse y aumenta la superficie específica, aunque no se observa una gran variación con el aumento del contenido de Fe.

**Tabla 1.** Resultados de TPR y BET

	% de reducción (TPR)	Superficie específica m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
CeO <sub>2</sub>	34	20
Ce <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> O <sub>2-d</sub>	55	38
Ce <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>2-d</sub>	62	40

## CONCLUSIONES

Los sólidos sintetizados son monofásicos y porosos. El agregado de Fe mejora las propiedades morfológicas y aumenta la cantidad de especies reducibles. Por lo tanto, los sólidos sintetizados muestran propiedades que los hacen posibles candidatos para ser utilizados en celdas de combustibles de óxido sólido.

## DESARROLLO DE ELECTROLITOS DELGADOS PARA IT-SOFCs

A. FERNANDEZ ZUVICH<sup>†</sup>, C. GONZALEZ OLIVER<sup>‡</sup>, A. SOLDATI<sup>‡</sup>, A. SERQUIS<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> CNEA-ANPCyT, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, CP R8402AGP, Argentina

<sup>‡</sup> CONICET, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, CP R8402AGP, Argentina.

[afz@cab.cnea.gov.ar](mailto:afz@cab.cnea.gov.ar), [gon@cab.cnea.gov.ar](mailto:gon@cab.cnea.gov.ar), [asoldati@cab.cnea.gov.ar](mailto:asoldati@cab.cnea.gov.ar), [aserquis@cab.cnea.gov.ar](mailto:aserquis@cab.cnea.gov.ar)

### INTRODUCCION

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son los dispositivos electroquímicos más eficientes que convierten energía química a eléctrica por oxidación de un combustible y reducción simultánea de un oxidante. Su optimización requiere seleccionar y mejorar los procesos para preparar materiales para monoceldas que operen a temperaturas intermedias (IT-SOFCs), e incrementar la potencia del dispositivo mediante el apilamiento de las mismas. En las celdas soportadas por el electrolito, éste debe, además de cumplir la función de transportar iones, ser denso y soportar mecánicamente la estructura, por lo que usualmente es de espesores del orden de los milímetros.

La obtención de electrolitos delgados es una de las claves para disminuir la resistencia de las celdas y obtener así, mayores densidades de corriente y potencia. En este trabajo se presenta el estudio de diferentes microestructuras que puede adoptar el CGO ( $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ ) según el procesamiento que recibió el material antes de su sinterización. Los métodos de preparación utilizados fueron: el prensado uniaxial de polvos comerciales, Tape Casting para la obtención de films delgados y finalmente el empleo de moldes orgánicos para sintetizar CGO a partir de una solución de sus precursores.

### METODOLOGÍA

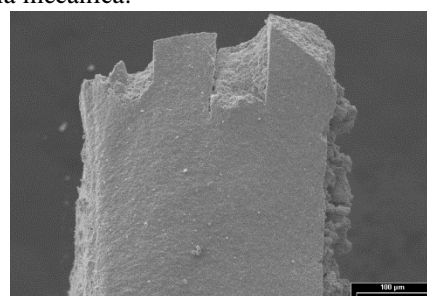
La técnica de tape casting consiste en extender una pasta (*slurry*) sobre una superficie plana, cubierta de un material polimérico que permita retirar monolíticamente el tape. El *slurry* resulta de mezclar el material cerámico (CGO) con aditivos orgánicos (disolventes, aglomerante y plastificantes). Una vez determinada la viscosidad adecuada, se vierte sobre una superficie plana y se extiende hasta obtener una capa de espesor uniforme. Por otro lado se usaron moldes orgánicos para obtener otra microestructura a partir de los mismos precursores.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo a través de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se midieron por la técnica de espectroscopía de impedancia compleja (EIC) la

conductividad de los electrolitos obtenidos.

### RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig.1 se puede apreciar por micrografía SEM, el espesor de cada lámina del electrolito (aprox.  $30\mu\text{m}$  de espesor) obtenido por la técnica de tape casting. En este caso se apilaron cuatro capas para conseguir buena resistencia mecánica.



**Fig. 1.** Micrografía SEM de un electrolito de CGO formado por 4 capas sinterizadas a  $1450^{\circ}\text{C}$

Usando los datos de difracción se analizaron las características microestructurales como las tensiones y los tamaños de cristalita que pueden afectar las propiedades del material. Usando las técnicas de SEM y RX, se analizó como va aumentando el tamaño de grano y de cristalita, respectivamente, a medida que se aumenta el tiempo del tratamiento a una temperatura constante. Estos datos se correlacionaron con la resistencia determinada por EIC.

### CONCLUSIONES

La utilización de la técnica de tape casting, permite obtener electrolitos muy delgados, que conducen a la obtención de IT-SOFC que puedan generar altas densidades de corriente y potencia, y a su vez resistentes mecánicamente. Se optimizaron la composición de los materiales de partida y las condiciones de síntesis para obtener electrolitos densos, sin fisuras y de espesor uniforme.

### REFERENCIAS

- Kharton V., Marques F., Atkinson A., *Solid State Ionics* **174** (2004)135.
- Ruiz-Morales J.C., Canales Vázquez J., *SOFC Book, 1ª ed. CCPC, Tenerife, 2008, cap. 4*

# DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE INTERCAMBIO SUPERFICIAL Y DIFUSIÓN DE OXÍGENO DE $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ MEDIANTE RELAJACIÓN TERMOGRAVIMETRICA.

A. MONTENEGRO-HERNÁNDEZ†, L. MOGNI†, A. CANEIRO†

† CONICET- CNEA, Instituto Balseiro- Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500. S.C. de Bariloche, CP 8400, Rio Negro, Argentina

alejandra.montenegro@ib.edu.ar ; mogni@cab.cnea.gov.ar ; caneiro@cab.cnea.gov.ar

## INTRODUCCION

El intercambio del oxígeno se describe por una resistencia de superficie (J. Fleig, J. Maier, 2004), la cual tiene asociada un coeficiente de intercambio superficial "k" expresado en  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . El transporte de oxígeno en el óxido, está caracterizado por la conductividad iónica, la cual está relacionada con el coeficiente de difusión D el cual es expresado en  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Los compuestos  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = lantánidos), tienen la capacidad de incorporar iones oxígeno en sitios intersticiales de la capa  $\text{LnO}_x$ . Estos iones presentan alta movilidad lo que da lugar a una alta conductividad iónica por el mecanismo de difusión de oxígeno intersticial (F. Mauvy, et al, 2003)

En este trabajo, se utilizó la técnica de relajación termogravimétrica para determinar los coeficientes D y K de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Este método tiene la ventaja de permitir el uso de materiales en polvo en lugar de muestras densas que son a menudo utilizadas en otras técnicas. En el caso de los niquelatos es muy importante debido a que es necesaria alta temperatura para densificarlos ( $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ) y estos compuestos son inestables por encima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

## METODOLOGÍA

La muestra fue preparada por el método de HMTA. La temperatura de síntesis fue a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h en aire. La pureza de los polvos preparados, se confirmó mediante difracción de rayos X.

Las isoterms de relajación fueron obtenidas cambiando la  $p\text{O}_2$  de  $0.2\text{ atm}$  a  $10^{-4}\text{ atm}$ , en un intervalo de temperatura de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

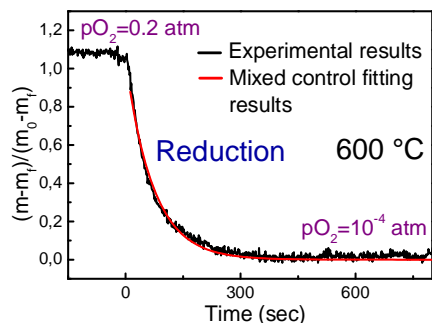


Fig. 1. Ejemplo de ajuste, considerando la reducción de oxígeno.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Para la determinación de los coeficientes D y K, se consideran que las partículas tienen forma esférica con radio r. Para estos resultados, el mejor ajuste fue obtenido considerando un mecanismo mixto de difusión e intercambio, donde r es aproximadamente igual al cociente entre D y K y se considera la siguiente hipótesis sobre la cinética de óxido-reducción de  $\text{O}_2$  (J. Crank, 1956)

$$\frac{m-m_\infty}{m_0-m_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + 1(1-1))} e^{-\beta_n^2 D} \quad (1)$$

En la figura 2 se muestran los valores de D obtenidos.

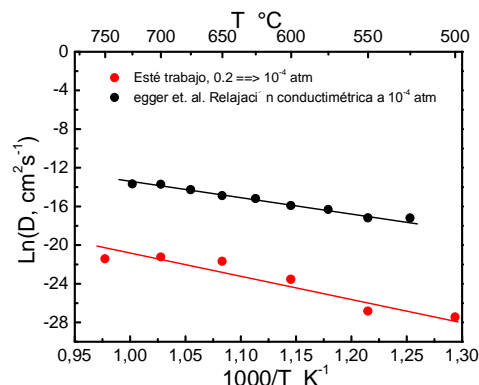


Fig. 2. Ajuste de una curva de relajación, considerando la reducción de oxígeno

## CONCLUSIONES

-El tamaño de cristallita obtenido mediante análisis de Rietveld al patrón de rayos X fue de  $\sim 120\text{ nm}$ , valor similar al observado directamente mediante SEM.

-El mejor ajuste de las mejores curvas de relajación se obtuvo considerando un mecanismo mixto de difusión e intercambio.

## REFERENCIAS

- J. Fleig, J. Maier. J. Eur. Ceram. Soc. **24** 1343-1347 (2004)
- F. Mauvy, J.-M. Bassat, et. al Solid State Ionics **158** 17-28 (2003).
- J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 1956, Chapter VI



**Índice de autores**

- Abuin G. C., 40  
 Acuña L., 17  
 Aiello R. M., 27  
 Alvarez A., 31  
 Andreasen, G. A., 34  
 Arce M. D., 21  
 Arriaga L.G., 33  
 Asteazarán M., 32
- Baqué L., 15  
 Barbero C.A., 24  
 Barnett S., 14  
 Basbús J.F., 19  
 Blanco M. C., 45  
 Bonesi A. R., 33  
 Brigante M., 25  
 Bruno M., 9, 16  
 Busalmen J. P., 10
- Caneiro A., 14, 19, 22, 41, 48  
 Cappellari P. S., 24  
 Carbonio R. E., 45  
 Castro Luna M. A., 32, 33  
 Catueño M. A., 29  
 Cespedes G., 32  
 Comignani V., 25  
 Contreras A. C., 34  
 Corti H. R., 9, 16, 40  
 Cuentas-Gallegos A. K., 34  
 Cuevas Muñiz F. M., 33
- De Diego J., 9  
 De Miguel S. R., 18  
 Diaz L. A., 40  
 Duarte M. M. E., 25, 31
- Fasoli H. J., 27  
 Fernández J. L., 21  
 Fernandez Zuvich A., 15, 47  
 Fortunato N., 26, 36  
 Franco J. I., 27  
 Fuentes-Quezada E., 34  
 Fuertes F. C., 45
- Garcés D., 43  
 García G., 24  
 Geck J., 17
- Gesari S. B., 38  
 Giunta P., 26, 30, 36  
 González E. A., 39  
 González E. R., 18  
 González Oliver C., 47  
 Gravina A. N., 31  
 Grinschpun H.L., 16
- Heredia N., 9  
 Hernández Y. A., 40
- Jasen P. V., 39
- Lamas D. G., 13, 15, 17, 23  
 Larrondo S., 15, 23, 44, 46  
 Laborante M. J., 27  
 Laborde M. A., 29  
 Ledesma-García J., 33  
 Leyva A. G., 13, 43  
 Luna C. R., 37
- Marrero-Jerez J., 46  
 Martínez-Casillas D. C., 20, 35  
 Mather G., 8  
 Mazan M., 46  
 Messina V. P., 31  
 Moggi L., 14, 19, 43, 48  
 Montenegro-Hernandez A., 14, 48  
 Moreno M., 19
- Napolitano F. R., 15, 17  
 Nores Pondál F., 26, 29, 36  
 Núñez-Coello P., 46
- Orazi V., 39  
 Orozco-Gamboa G., 34
- Pastor E., 24  
 Pérez Coll D., 8  
 Pirillo S., 37  
 Pistonesi C., 37  
 Planes G. A., 24  
 Prado F. D., 22, 41, 42, 45  
 Pronsato M. E., 38, 39
- Quaino P. M., 21

Ramos S. G., 34  
Robina-Merlino A. M., 38  
Rocha T. A., 18  
Rodriguez V. I., 18

Sacanell J., 13  
Salvo G., 16  
Sanguinetti A. R., 27  
Scelza O. A., 18  
Serquis A., 15, 17, 47  
Setevich C. F., 22, 41, 45  
Sieben J. M., 12, 25, 31  
Soldati A., 11, 15, 17, 47  
Solorza-Feria O., 20, 35  
Suescun L., 17

Toscani L. M., 44  
Triaca W. E., 32, 33, 34

Vega-Castillo J., 42  
Veizaga N. S., 18  
Viva F., 9, 16  
Volpe Y. M., 37

Yakal-Kremsky K., 14

Zimicz M. G., 23, 44