



UNC

ESPECIACIÓN Y CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO NANOCONFINADO EN SÍLICE MESOPOROSA



LaNAIS de RMN

Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios de Resonancia Magnética en Sólidos

http://www.lanais.famaf.unc.edu.ar

Lépori Cristian¹, Trevani Liliana N.², Garro Linck Yamila^{1,3}, Monti Gustavo A.^{1,3}, Abuin Graciela C.⁴, Vaca Chávez Fabián^{1,3} y Corti Horacio R.⁵

¹ Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET-UNC, Córdoba, Argentina. clepori@famaf.unc.edu.ar

² Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, UNC, Córdoba, Argentina.

³ Faculty of Science, University of Ontario Institute of Technology, Oshawa, Canada.

⁴ Departamento de Almacenamiento de la Energía, INTI, San Martín, Argentina.

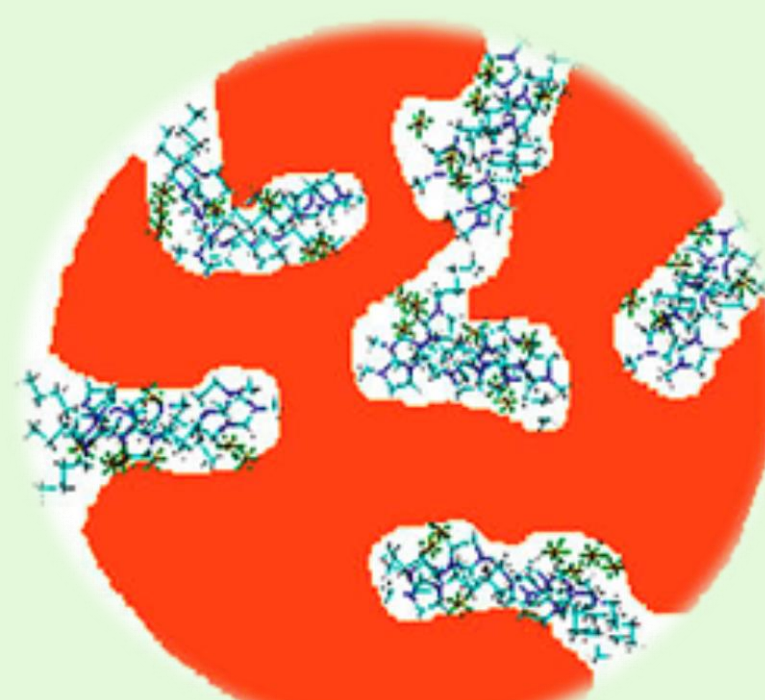
⁵ Departamento de Física de la Materia Condensada e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET, San Martín, Argentina.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de ácido fosfórico comenzaron a ser estudiadas a principios de la década de 1960 utilizando H₃PO₄ como conductor de protones, y más tarde se convirtieron en las primeras celdas de combustible disponibles comercialmente. El H₃PO₄ también se utiliza como electrolito en celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico de baja y alta temperatura porque, a pesar de que el H₃PO₄ es un mal conductor, tiene la ventaja de que no se reduce electroquímicamente durante el funcionamiento de la celda. Los materiales inorgánicos de estado sólido de conductividad de protones, como los geles de fosfosilicato (P₂O₅-SiO₂ o H₃PO₄-SiO₂) con grupos Si-O-POH, con alta afinidad por el agua, también se consideran materiales electrolíticos prometedores para celdas de combustible de alta temperatura. Estos materiales podrían sustituir las membranas poliméricas convencionales y mejorar la eficiencia de estos dispositivos en condiciones de baja humedad a temperaturas tan altas como 200 °C.

MATERIALES POROSOS

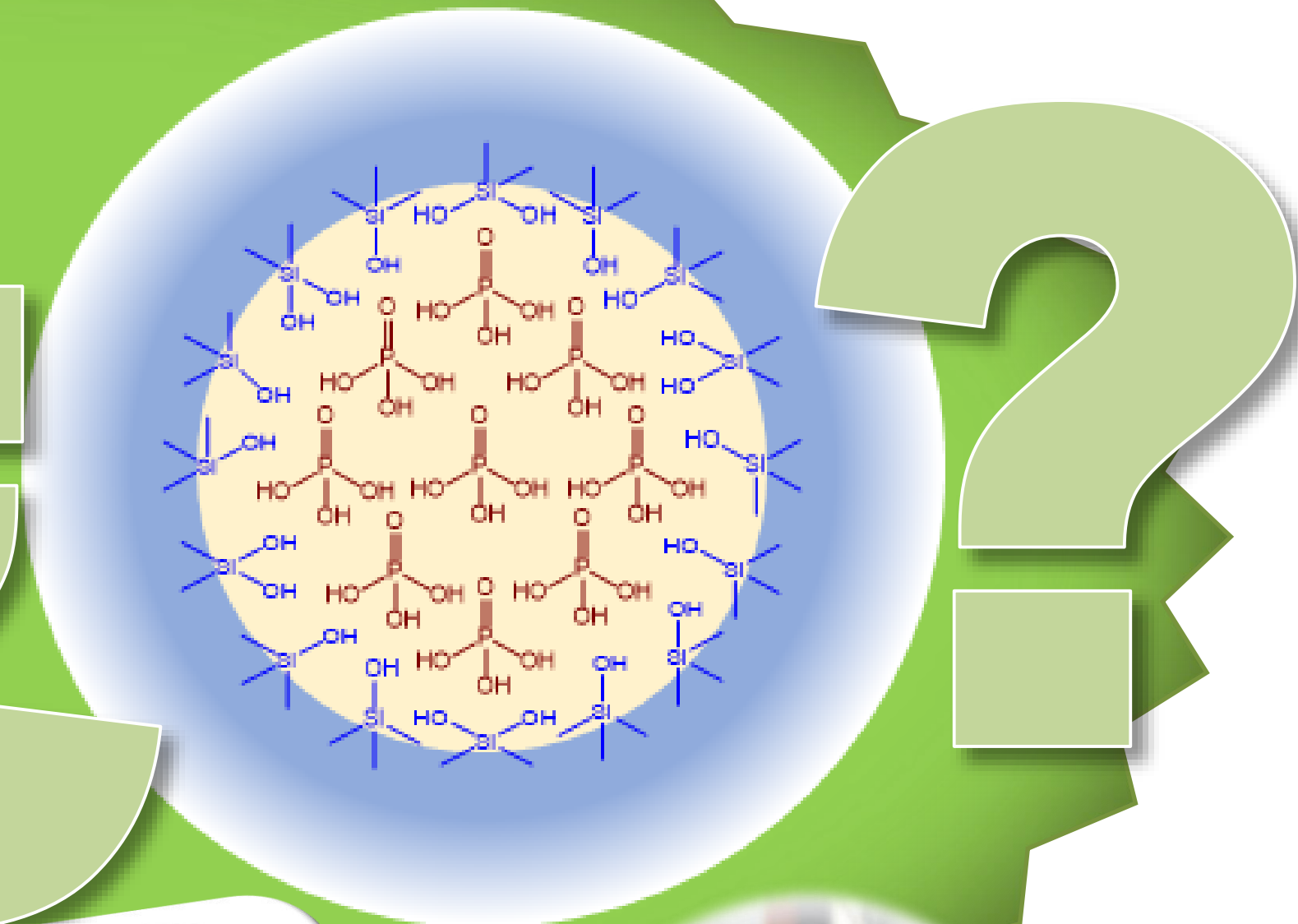
El estudio del confinamiento de fluidos dentro de matrices nanoporosas adquirió gran importancia en los últimos tiempos, ya que a escala nanométrica el comportamiento y propiedades de los fluidos cambia drásticamente, en comparación a su estado libre.



Sílice mesoporosa

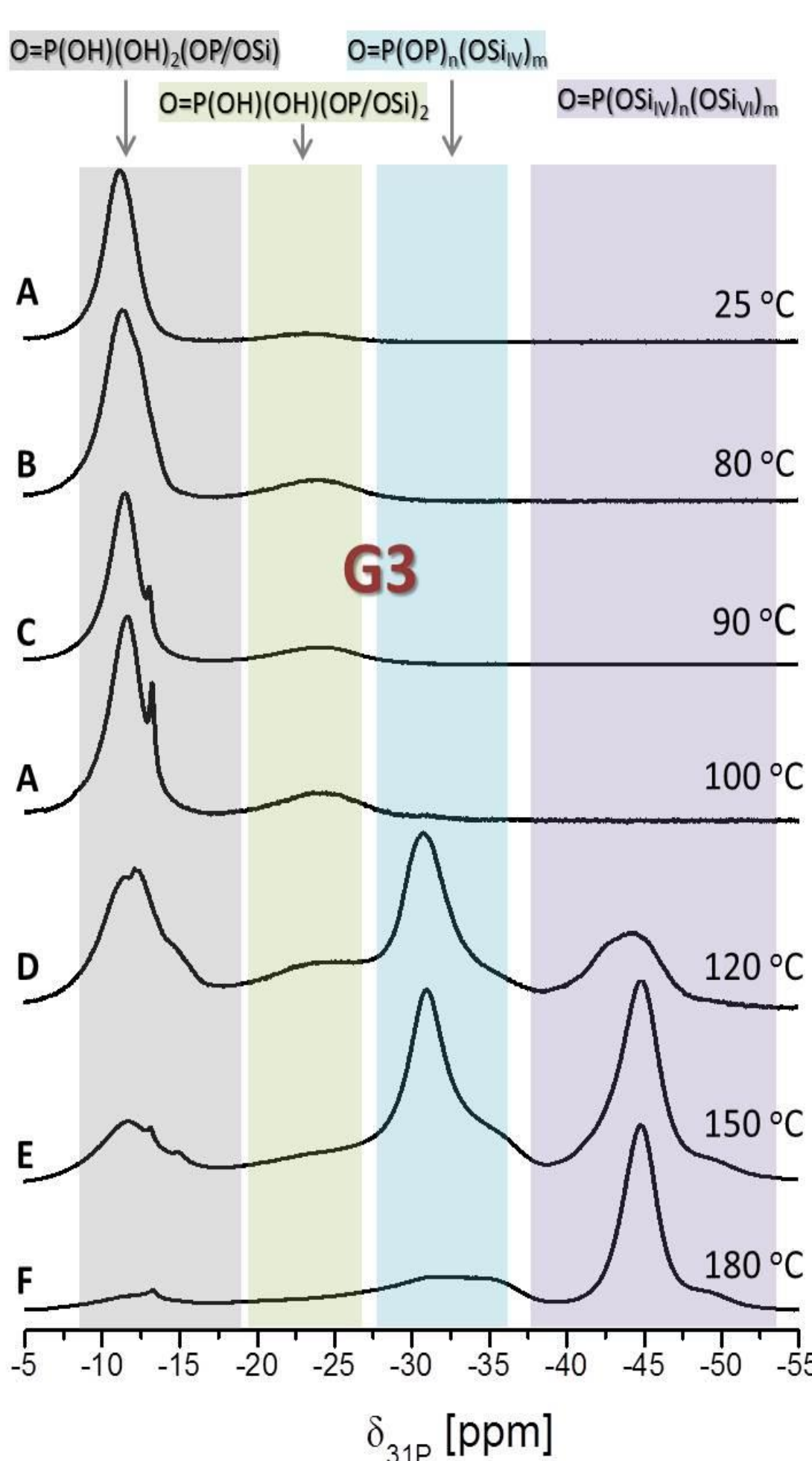
OBJETIVO

Conocer el comportamiento de H₃PO₄ dentro de tres tipos diferentes de esferas de sílice mesoporosas, con tamaño de poro de 3 nm (G3), 6 nm (G6) y 10 nm (G10), mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) y medidas de conductividad.

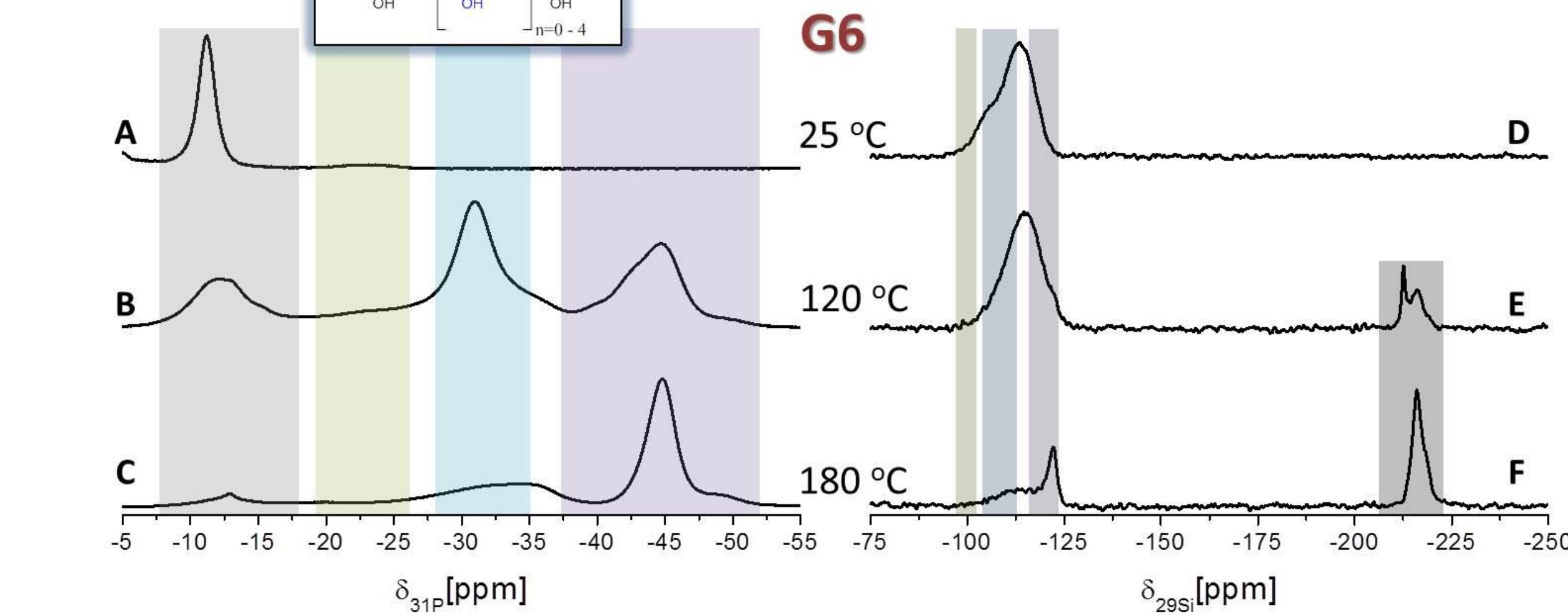
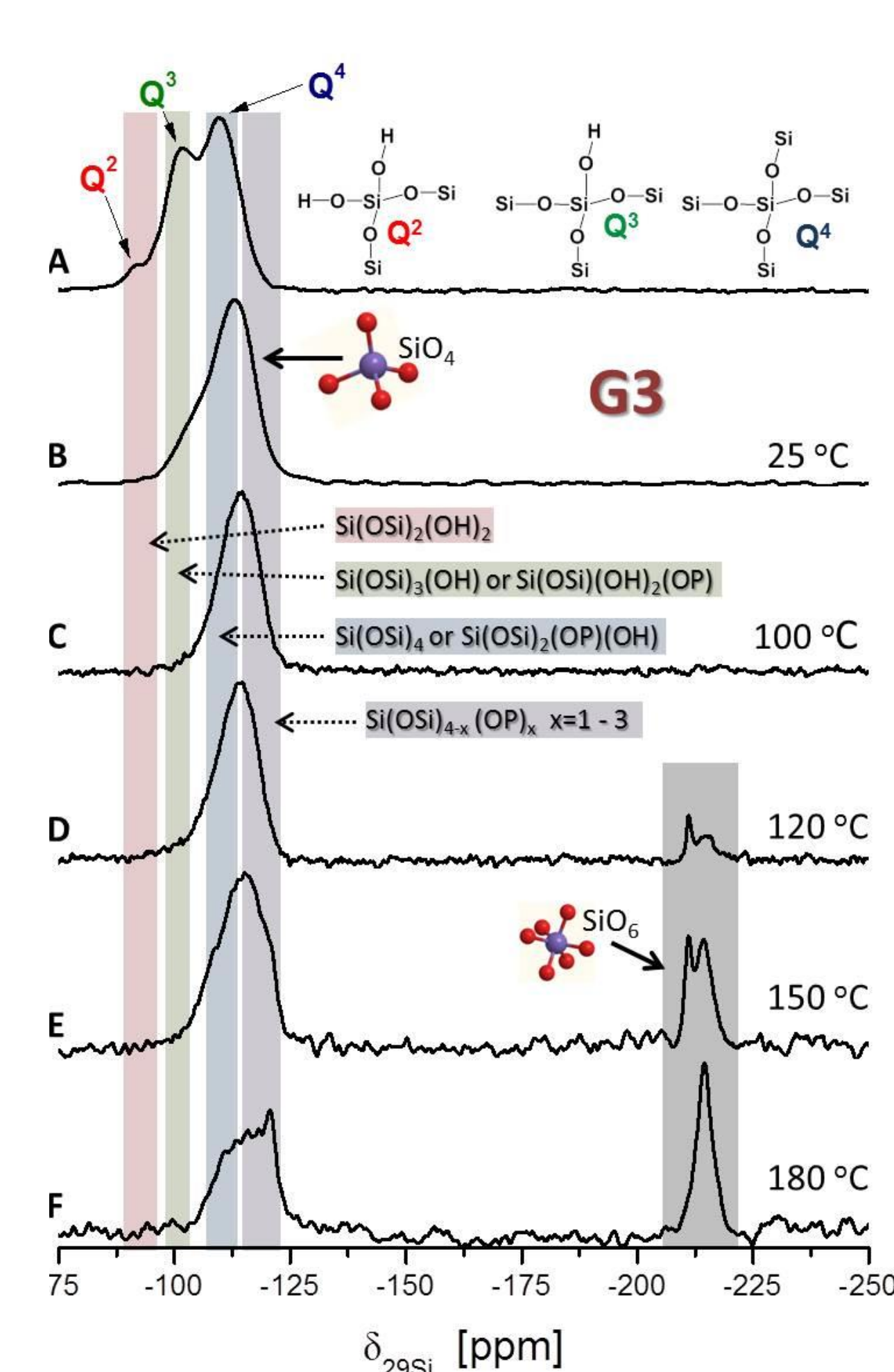


RESULTADOS Y DISCUSIÓN

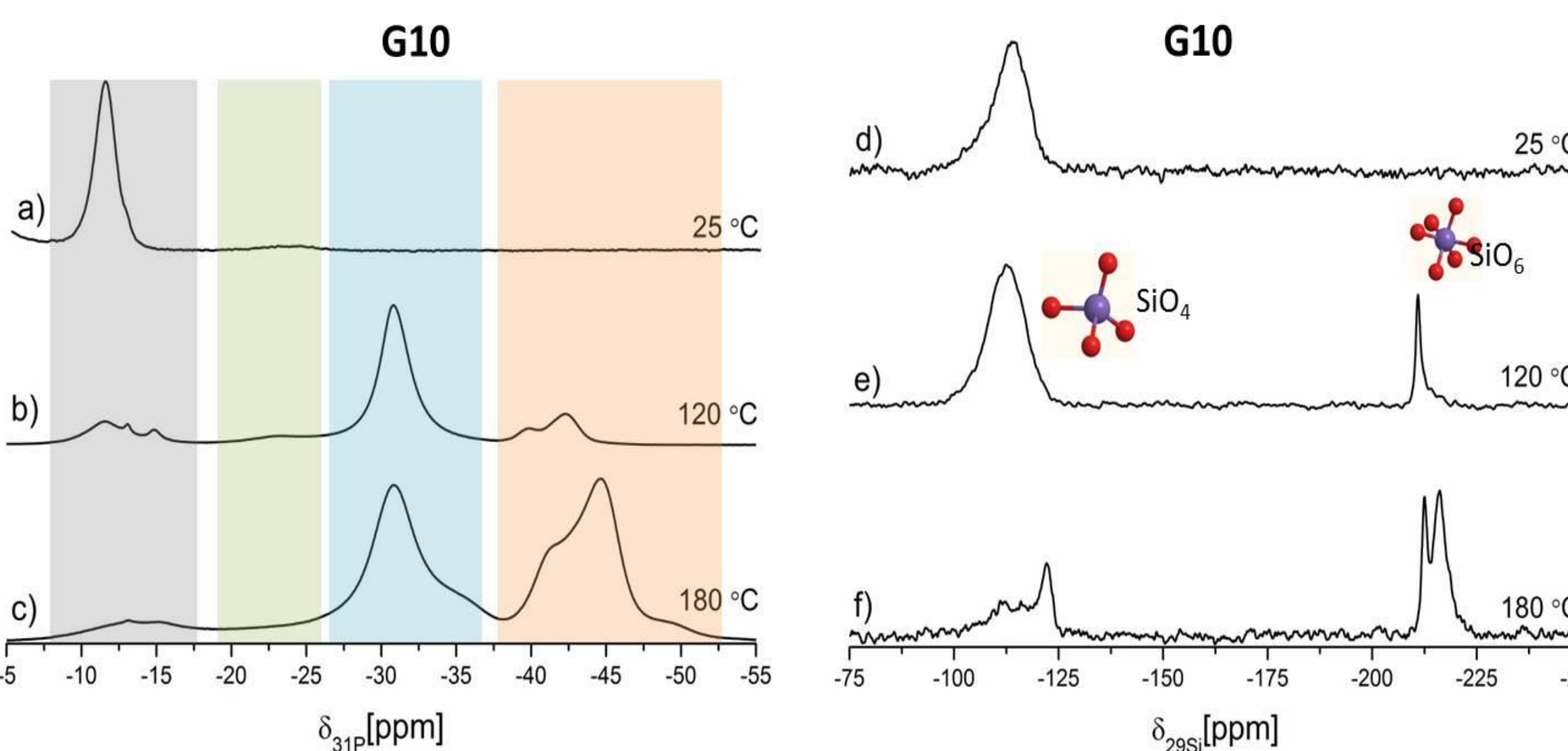
Espectroscopía RMN de ³¹P y ²⁹Si



Espectros de RMN de ³¹P y ²⁹Si de ácido fosfórico confinado en sílice mesoporosa con tamaño de poros de 3 nm (G3). Rango de temperatura empleada: entre 25 y 180 °C.



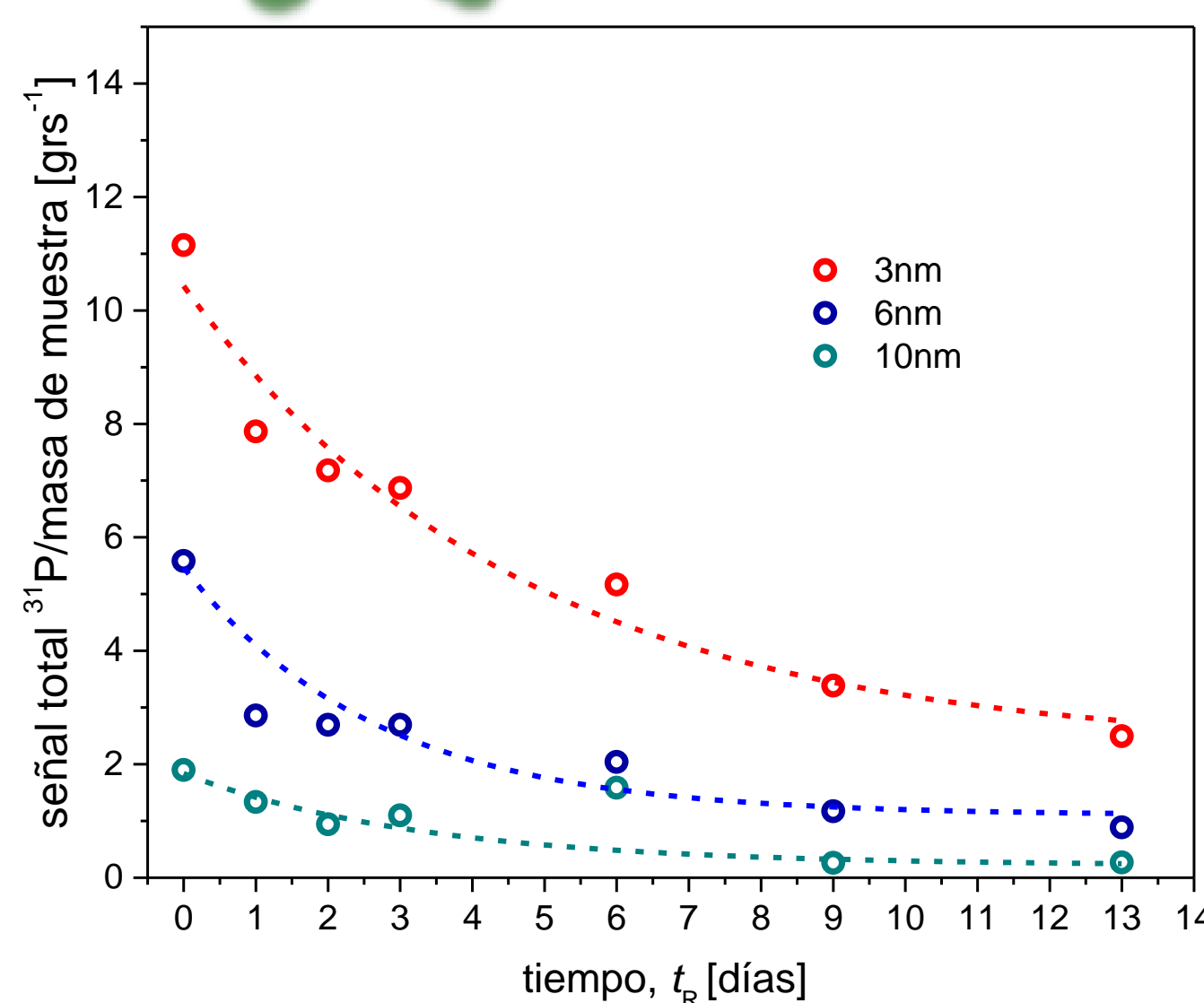
Espectros de RMN de ³¹P y ²⁹Si de H₃PO₄ confinado en sílice mesoporosa con tamaño de poros de 6 nm (G6). Temp. entre 25 y 180 °C.



Espectros de RMN de ³¹P y ²⁹Si de H₃PO₄ confinado en sílice mesoporosa con tamaño de poros de 10 nm (G10). Temp. entre 25 y 180 °C.

Comparando los espectros de RMN de ³¹P y ²⁹Si de G3 y G6 con H₃PO₄ en su interior y a 180 °C, se puede observar gran similitud, presentando dos especies P-O-Si: una con estructura tetraédrica y otra, de mayor intensidad, con estructura octaédrica. En cambio, el espectro de G10 con H₃PO₄ y a 180 °C presenta las mismas especies observadas en G3 y G6 pero con casi la misma intensidad. Además, en los espectros de 31P RMN de G10, la señal a -45 ppm tiene un "hombro" a -42 ppm, lo que indica que el fósforo que forma las estructuras octaédricas se encuentra en diferentes entornos. Esto puede deberse al nanoconfinamiento de H₃PO₄ en G3 y G6, observándose prácticamente sólo las especies octaédricas de P-O-Si, mientras que en sílice con poros de 10 nm se observan más especies. Estos resultados de G10 a 180 °C, son similares a los de H₃PO₄ libre en presencia de nanopartículas de sílice a 300 °C.

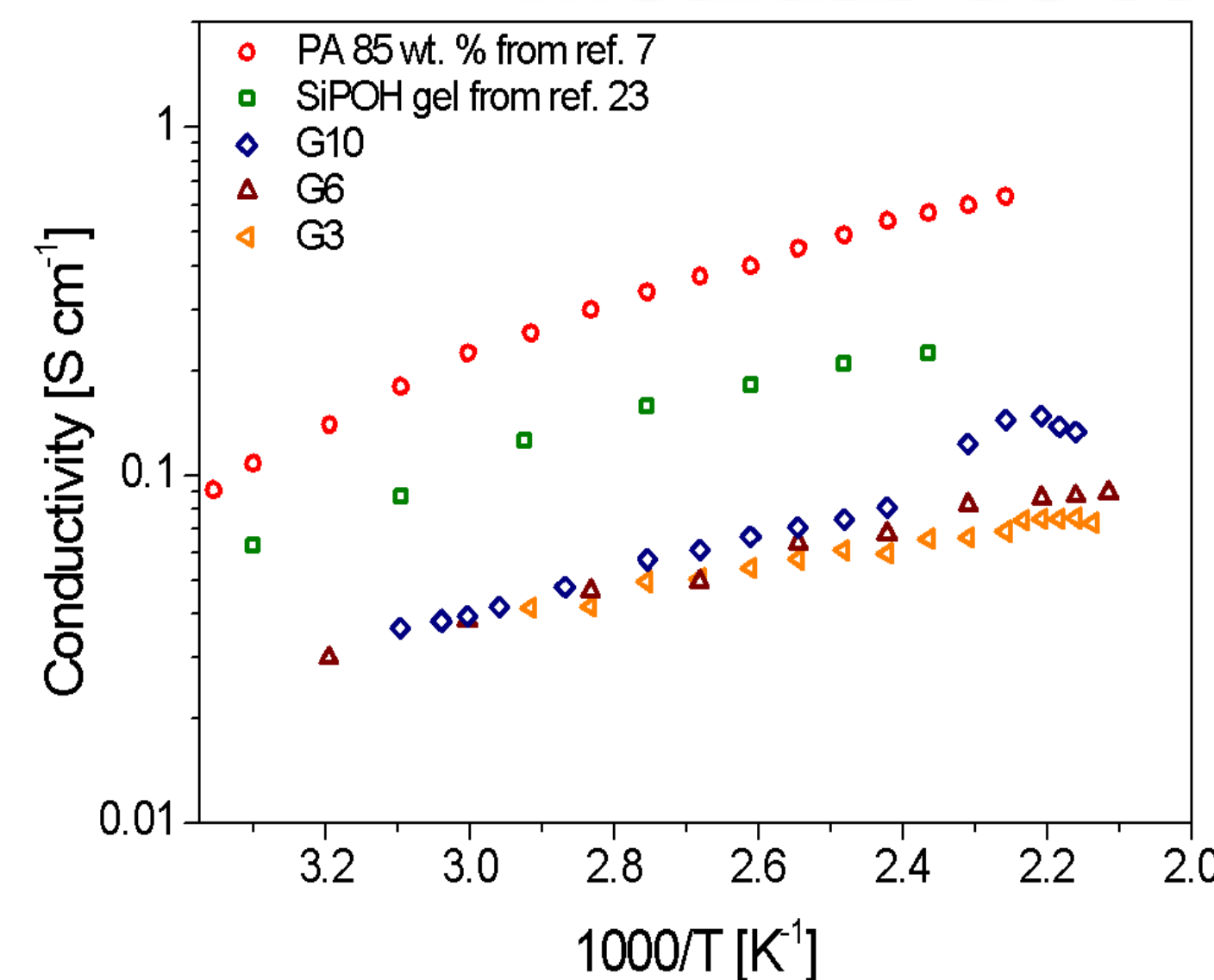
H₃PO₄ dentro de las esferas de sílice mesoporosas



Dependencia del tiempo con la señal de RMN de ³¹P correspondiente al H₃PO₄ confinado dentro de las esferas de sílice con poros de 3 nm (G3), 6 nm (G6) y 10 nm (G10).

La cantidad total de ácido dentro de G3 es siempre mayor que para G6 y G10. La tasa de liberación de ácido también es mayor en G3 que en las otras dos muestras. Comparando las cantidades iniciales de H₃PO₄ y después de 13 días, se observa que el ácido remanente dentro de los poros ronda el 22%, 16% y 14% para los sistemas G3, G6 y G10, respectivamente. Estos resultados muestran que la interacción del H₃PO₄ con los grupos silanoles de las paredes de los poros es mayor a medida que disminuye el tamaño de los poros, lo que facilita la generación de las estructuras octaédricas de Si-O-P.

Medidas de conductividad



Conductividad del H₃PO₄ confinado dentro de las esferas de sílice con poros de 3 nm (G3), 6 nm (G6) y 10 nm (G10).

G3 y G6 tienen un comportamiento de conductividad similar, siendo la conductividad de G6 ligeramente superior a la de G3. En particular, estas dos muestras tienen espectros de RMN similares. Mientras que G10 tiene una conductividad iónica más alta, y los espectros de RMN son diferentes a los de G3 y G6. Por lo que las especies formadas en el interior de los poros, influyen en la conductividad.

CONCLUSIÓN

El ácido fosfórico nanoconfinado tiene mejores propiedades que el ácido libre, generando determinadas especies de sílico-fosfato a menor temperatura y, por consiguiente, mejorando la conductividad.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a CONICET y SECYT-UNC por el apoyo financiero. El Dr. Cristian Lépori agradece a CONICET por su Beca Interna Postdoctoral.