



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO DE  
FABRICACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA-  
ELECTRODOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE  
TIPO PEM

Tesis que presenta

I.Q.I JUANA ARELY EROSA SOLIS

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

Marzo 2011

## **DECLARACIÓN DE PROPIEDAD**

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

Mérida Yucatán, 3 de Marzo de 2011.

I.Q.I Juana Arely Erosa Solís

La presente tesis se realizó en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C bajo la dirección de la Dra. Mascha Afra Smit y en el Engineering Electrochemical Research Laboratory de Ohio University, bajo la dirección del Dr. Ysmael Verde Gómez y la asesoría de la Dra. Geraldine Botte.

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela

Director Académico

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

*A MIS REGALOS DE DIOS:*

*Mi Esposo*

*Mis Padres*

*Mis Hermanas*

*Mis Sobrinos*

*Mis Cuñados*

*Mi Abuelita*

## **AGRADECIMIENTOS**

Inicialmente quiero agradecer por los recursos recibidos durante los estudios de Maestría:

Al CONACYT por la beca nacional y la beca mixta de estancia en el extranjero

Al proyecto “Creación del Laboratorio de Energías Renovables del Sureste (LENERSE)”, Fordecyt 116157.

Al CICY

Al EERL de Ohio University

Al Instituto Tecnológico de Cancún

Agradezco también el apoyo, motivación, experiencias y conocimientos brindados por mis directores de tesis, Dra. Mascha Smit y Dr. Ysmael Verde, que han ayudado enormemente en mi superación profesional.

A la Dra. Geraldine Botte por su apoyo durante mi estancia en el laboratorio EERL de Ohio University.

A los revisores y tutores de esta tesis, Dr. Luis Carlos Ordoñez, Dra. Daniella Pacheco, Dr. Máximo Pech y Dr. Gerko Oskam, por sus valiosos comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio que he tenido a lo largo de este camino, Tanit, Daniella, Irving, Enrique, Samuel, Martin, Daniel, Ana María, Ivonne, Samy, Madhi, por compartir conmigo tanto profesional como personalmente.

Un agradecimiento especial a la familia Verde Landa por la hospitalidad, amistad y calor de hogar que me brindaron cuando estuve lejos del hogar y sobre todo por ese gran ejemplo de familia que me transmitieron.

Agradezco hoy y siempre a mi familia que siempre ha sido y será motor de mi desarrollo personal y profesional. A mi alma gemela, Henry, por su apoyo, comprensión y amor que me permite sentir poder lograr lo que me proponga. A mis padres Enrique y Linda, por su cariño, comprensión y apoyo sin condiciones ni medida. A mis hermanas Maribel y Gipsy que además de brindarme su amistad incondicional son modelo para mí de desarrollo profesional y familiar.

A todos mis amigos y grandes amigas, que estuvieron conmigo y compartimos tantas aventuras, experiencias, desveladas y gratos momentos.

## ÍNDICE

|   | <b>Página</b> |
|---|---------------|
| INTRODUCCIÓN  | 1             |
| <b>CAPÍTULO I</b>   |               |
| ANTECEDENTES  | 3             |
| 1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA<br>DE INTERCAMBIO PROTÓNICO            | 3             |
| 1.2 ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODOS,   | 5             |
| 1.2.1 CAPA DIFUSORA DE GASES,   | 6             |
| 1.2.2 CAPAS CATALÍTICAS   | 6             |
| 1.2.2.1 Catalizador   | 8             |
| 1.2.3 MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO,                                    | 9             |
| 1.2.4 FABRICACIÓN DEL ENSAMBLE<br>MEMBRANA-ELECTRODOS                       | 10            |
| 1.2.4.1 Métodos de fabricación de la capa catalítica                        | 10            |
| 1.2.4.2 Método de ensamble membrana-electrodos                              | 13            |
| 1.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA  | 14            |
| 1.3.1 DESEMPEÑO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE POR<br>VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL   | 14            |
| 1.3.2 RESISTENCIA ÓHMICA POR<br>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA | 16            |
| 1.3.3 CRUCE DE HIDRÓGENO POR<br>VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL                     | 19            |
| <br><b>CAPITULO II</b>  |               |
| MATERIALES Y MÉTODOS  | 21            |
| 2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL   | 21            |
| 2.1.1 DISEÑO EXPERIMENTAL “A”   | 21            |
| 2.1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL “B”   | 23            |

|   |    |
|---|----|
| 2.1.3 DISEÑO EXPERIMENTAL “C”   | 24 |
| 2.2 FABRICACIÓN DE LA CAPA CATALÍTICA   | 25 |
| 2.2.1 MATERIALES  | 25 |
| 2.2.2 PREPARACIÓN DE LA TINTA CATALÍTICA  | 26 |
| 2.2.3 ELECTRODOS  | 26 |
| 2.2.4 MEMBRANA  | 26 |
| 2.2.5 MÉTODOS DE CARGA  | 27 |
| 2.2.5.1 Método de aerografía  | 27 |
| 2.2.5.2 Método de Goteo   | 27 |
| 2.2.5.3 Método de serigrafía  | 27 |
| 2.3 FABRICACIÓN DEL ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODOS<br>POR PENSADO CON CALENTAMIENTO | 28 |
| 2.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FÍSICA  |    |
| 2.4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA  | 29 |
| 2.4.1.1 Activación  | 30 |
| 2.4.1.2 Curvas de potencial – corriente   | 30 |
| 2.4.1.3 Impedancia electroquímica   | 31 |
| 2.4.1.4 Pruebas de cruce de hidrógeno y área<br>Electroquímicamente activa        | 31 |
| 2.4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA POR MICROSCOPIA<br>ELECTRÓNICA DE BARRIDO            | 32 |
| <b>CAPITULO III</b>   |    |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>   | 33 |
| 3.1 PRUEBAS PRELIMINARES  | 33 |
| 3.1.1. MÉTODO DE AEROGRAFÍA   | 33 |
| 3.1.2 MÉTODO DE GOTEIO  | 34 |
| 3.1.3. MÉTODO DE SERIGRAFÍA   | 35 |
| 3.1.4. DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO EN MEA'S<br>PRELIMINARES                          | 36 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2 ESTUDIO DEL DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE<br>MEAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL | 39 |
| 3.2.1 PRUEBAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL “A”                                   | 39 |
| 3.2.2 PRUEBAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL “B”                                   | 44 |
| 3.2.3 PRUEBAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL “C”                                   | 47 |
| 3.3 RESISTENCIA ÓHMICA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA                        | 50 |
| 3.4 PRUEBAS DE CRUCE DE HIDRÓGENO POR<br>VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL            | 53 |
| 3.5 AREA ELECTROQUÍMICAMENTE ACTIVA POR<br>VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA         | 55 |
| 3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO                                      | 60 |
| <b>CONCLUSIONES</b>   | 63 |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>   | 65 |
| <b>ANEXO</b>  | 69 |



## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1.1</b> Características principales de las celdas de combustible tipo PEM                   | 3  |
| <b>Tabla 1.2.</b> Propiedades físicas de solventes usados en PEMFC                                   | 11 |
| <b>Tabla 1.3.</b> Ecuaciones de impedancia para diferentes elementos                                 | 17 |
| <b>Tabla 2.1</b> Extracto de Anexo, datos de condiciones de prensado por diferentes autores          | 23 |
| <b>Tabla 2.2</b> Materiales y reactivos usados para la fabricación de MEA's                          | 25 |
| <b>Tabla 3.1</b> Cantidad de catalizador depositado en los electrodos por aerografía                 | 34 |
| <b>Tabla 3.2</b> Cantidad de catalizador depositado en los electrodos                                | 35 |
| <b>Tabla 3.3</b> Cantidad de catalizador depositado en los electrodos por serigrafía                 | 36 |
| <b>Tabla 3.4</b> Resultados y condiciones de los métodos de depósito en MEA's preliminares           | 50 |
| <b>Tabla 3.5</b> Tabla de resultados y condiciones de los métodos de depósito en MEA's preliminares. | 51 |
| <b>Tabla 3.6</b> Resultados y condiciones de MEA's de tela y papel al variar fuerza de prensado      | 52 |
| <b>Tabla 3.7</b> Resultados y condiciones de MEA's de tela al variar tiempo de prensado              | 53 |
| <b>Tabla 3.8</b> Resultados de densidad de corriente límite para los ensambles descritos.            | 53 |
| <b>Tabla. 3.9</b> Resultados de área electroquímicamente activa para los ensambles descritos.        | 57 |
| <b>Tabla 3.10</b> Resultados de área electroquímicamente activa para los ensambles descritos.        | 58 |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.1</b> Diagrama de funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico   | 4  |
| <b>Figura 1.2</b> Esquema del ensamble membrana-electrodos  | 5  |
| <b>Figura 1.3.a</b> Interface triple anódica  | 7  |
| <b>Figura 1.3.b</b> Interface triple catódica   | 7  |
| <b>Figura 1.4</b> Diagrama ‘volcano’ para electrocatálisis de la reacción de hidrógeno  | 8  |
| <b>Figura 1.5</b> Estructura química del Nafion®  | 9  |
| <b>Figura 1.6</b> Curva de desempeño ideal y real   | 16 |
| <b>Figura 1.7</b> Diagrama de Nyquist   | 18 |
| <b>Figura 2.1</b> Diseño experimental “A”, pruebas realizadas con método de goteo   | 22 |
| <b>Figura 2.2</b> Diseño experimental “B”, pruebas realizadas con método de aerografía  | 24 |
| <b>Figura 2.3</b> Diseño experimental “C”, pruebas realizadas con método de serigrafía  | 25 |
| <b>Figura 2.4</b> Pasos básicos para la fabricación de ensambles membrana-electrodos  | 29 |
| <b>Figura 3.5</b> Desempeño de MEA’s pre-eliminables, comparando tres técnicas de depósito  | 37 |
| <b>Figura 3.6</b> Desempeño de MEAS preliminares, comparando substrato papel y tela de carbón   | 38 |
| <b>Figura 3.3</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “A” variando tiempo y fuerza de prensado a MEA’s tela de carbón deposito de tinta por goteo. | 39 |
| <b>Figura 3.4</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de MEA’s del diseño experimental “A” variando fuerza de prensado a 3min. Capa catalítica preparada por goteo sobre tela.              | 40 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 3.5</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “A” variando tiempo de prensado a una fuerza de 4000lb con tela de carbón y método de goteo   | 41 |
| <b>Figura 3.6</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “A” variando fuerza de prensado a 3min con papel de carbón, método de goteo.  | 42 |
| <b>Figura 3.7</b> Ensamble de papel carbón prensado a 1000lb   | 43 |
| <b>Figura 3.8</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “A” variando el soporte de la capa catalítica.4000lb y 4min de prensado en tela por método de Goteo                                       | 44 |
| <b>Figura 3.9</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “B” variando solvente de tinta catalítica depositada en electrodos de tela de carbón por método de aerografía y prensados a 4000lb y 4min | 45 |
| <b>Figura 3.10</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “B” variando solvente de tinta catalítica depositada en electrodos de papel de carbón método de aerografía y prensados a 4000lb y 4min   | 46 |
| <b>Figura 3.11</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles fabricados en tela de carbón por los tres métodos de depósito a las mejores condiciones de prensado encontradas, 4000lb y 4min.                                  | 47 |
| <b>Figura 3.12</b> Membrana Nafion® con tinta catalítica depositada por método de serigrafía con solvente de carbonato de propilo.   | 48 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 3.13</b> Ensamblés membrana-electrodos con capa catalítica depositada en membrana electrolítica preparadas con solvente de carbonato de propilo.  | 49 |
| <b>Figura 3.17</b> Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles fabricados por serigrafía con depósito de tinta en soporte de tela de carbón prensado a 4000lb y 4min   | 49 |
| <b>Figura 3.18</b> Espectroscopia de impedancia electroquímica para MEA's fabricadas en tela de carbón con método de serigrafía, las condiciones preliminares de prensado son: 1000lb, 1.5min, 120°C, las condiciones óptimas encontradas son: 4000lb, 4min y 120°C | 52 |
| <b>Figura 3.19</b> Voltamograma lineal para cruce de hidrógeno en la celda de combustible tipo PEM. La densidad de corriente límite es el valor correspondiente a potenciales desde 0.3 a 0.4V  | 54 |
| <b>Figura 3.17</b> Voltamograma lineal para cruce de hidrógeno en la celda de combustible tipo PEM. La densidad de corriente límite es el valor correspondiente a potenciales desde 0.3 a 0.4V  | 55 |
| <b>Figura 3.18</b> Voltamograma cíclico para calcular el área electroquímicamente activa de tres MEA's fabricadas en tela de carbón.  | 56 |
| <b>Figura 3.19</b> Voltamograma cíclico para calcular el área electroquímicamente activa de tres MEA's con desempeño decaído.   | 57 |
| <b>Figura 3.20</b> Curvas de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de las MEA's 4Pre, 20, 25 evaluadas inicialmente.   | 59 |
| <b>Figura 3.21</b> Curvas de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de las MEA's 4Pre, 20, 25 evaluadas a los 12 meses de fabricación.  | 59 |
| <b>Figura 3.22</b> Capa catalítica fabricada por goteo en electrodo de papel  | 61 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 3.23</b> Capa catalítica fabricada por goteo en electrodo de tela  | 61 |
| <b>Figura 3.24</b> Capa catalítica fabricada por aerografía en electrodo de papel  | 61 |
| <b>Figura 3.25</b> Capa catalítica fabricada por aerografía en electrodo de tela   | 61 |
| <b>Figura 3.26</b> Capa catalítica fabricada por serigrafía en electrodo de papel  | 61 |
| <b>Figura 3.27</b> Capa catalítica fabricada por serigrafía en electrodo de tela   | 61 |
| <b>Figura 3.28</b> Electrodo de tela con capa catalítica depositada por serigrafía vista con microscopía electrónica de barrido por retrodispersión de electrones. | 62 |

## RESUMEN

El ensamble membrana-electrodos (MEA, por sus siglas en inglés) es donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de la celda de combustible tipo PEM. Contiene como electrolito una membrana de intercambio protónico y a ambos lados un electrodo poroso con capa catalítica.

El desempeño de la MEA depende de las características del catalizador, del electrodo, de las propiedades de la membrana e incluso de la geometría de la celda. La MEA debe tener interfase extensa entre el electrolito y el catalizador, transporte fácil de gases, buena remoción del agua y alta conductividad eléctrica.

En este trabajo se optimizó la metodología de fabricación de MEA's, buscando reproducibilidad y desempeños cercanos a lo reportado en la literatura. De esta forma se cuenta con un estándar para este procedimiento para futuros proyectos.

Se realizó un diseño experimental combinando los factores más importantes para su buen funcionamiento. Se consideraron tres métodos de carga de tinta: goteo, aerografía y serigrafía. Se compararon los desempeños de las MEA's preparadas con estos métodos para diferentes solventes de tinta catalítica (agua, isopropanol y acetona), diferentes condiciones de prensado por temperatura (presión y tiempo) y diferente material del electrodo (tela y papel de carbón).

El mejor comportamiento se encontró para MEA's fabricadas usando la técnica de serigrafía, depositando tinta catalítica con solvente isopropanol, sobre tela de carbón con capa porosa de carbón vulcan y prensado a 4000lb, por 4 min a 120°C. A estas condiciones la densidad de potencia máxima obtenida es 305mW/cm<sup>2</sup>, a una densidad de corriente de 760mA/cm<sup>2</sup> a un potencial de 402mV.

## **ABSTRACT**

### **OPTIMIZATION OF THE MEA FABRICATION METHOD FOR PEM FUEL CELLS AND PERFORMANCE OF NEW CATALYST**

The membrane electrode assembly (MEA) is the component of the proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) where electrochemical reactions take place. The MEA contains a proton exchange membrane electrolyte, with on each side an electrode (anode and cathode) consisting of a gas diffusion layer (GDL) and catalyst layer (CL). The MEA performance depends on a number of variables, including the method of fabrication. MEA requirements include: large interface between the ionomer electrolyte and catalyst, efficient transport of protons from anode to cathode, easy transport of reactant and product gases and removal of condensed water and continuous electronic current passage between the reaction sites and the current collector. In this work we report on the optimization of the specific MEA fabrication method in the CICY, in order to create a standardized method for future applications.

Based on preliminar tests, it was decided to consider three distinct ink loading methods: drop method, air brushing and screen printing. MEA performance was compared for MEA's prepared by these methods, for different catalyst ink solvent (water, isopropanol, acetone), different conditions of hot pressing technique (pressure and time) and different electrode material (carbon cloth and carbon paper).

MEA performance was determined by a number of electrochemical tests, including polarization curves, electrochemical impedance, crossover determination, and active area determination.

The best performance was found for MEA fabricated using the screen printing technique, for a catalytic ink prepared with isopropanol as a solvent, deposited onto carbon cloth with a mesoporous carbon layer, and pressed at 4000lb for 4 min at 120°C. For these conditions, the obtained maximum power density is 305mW/cm<sup>2</sup>, with a current density of 760mA/cm<sup>2</sup> at a potential of 402mV.

## INTRODUCCIÓN

La escasez de combustibles fósiles, la evidencia de un aumento en la concentración de gases de efecto invernadero y la creciente necesidad de cuidar el ambiente, junto con un aumento en la demanda energética, originan que se preste principal atención a las energías renovables tales como solar, eólica, biomasa, hidroeléctrica ó energías alternativas como la nuclear.

Si bien México cuenta con patrimonio energético de origen fósil, también tiene potencial muy importante en cuestión de recursos energéticos renovables. [1]

Hoy en día se desarrollan tecnologías relacionadas al aprovechamiento de las energías renovables y crear sistemas sustentables, que buscan aumentar su confiabilidad y mejorar su rentabilidad para muchas aplicaciones. Tal es el caso de la tecnología del hidrógeno, que funciona como banco que almacena la energía de fuentes intermitentes renovables, es decir el hidrógeno es usado como un combustible amigable con el medio ambiente, eficiente y con cero emisiones de gases contaminantes. Por lo anterior, el hidrógeno es considerado como el futuro de las energías renovables [2].

El contenido energético del hidrógeno es de 120.7 kJ/g, 2.6 veces más que la gasolina y 2.4 más que el gas natural. Esta energía se atribuye a los enlaces de las moléculas: cuanto mayor cantidad de hidrogeno contenga un combustible mayor será la energía que esté contenida en él. Históricamente, se ha ido evolucionando en combustibles aumentando en cantidad de hidrógeno y disminuyendo en cantidad de carbón. Asimismo cuando el hidrógeno es utilizado en celdas de combustible genera energía más eficientemente (eficiencias hasta 65%) que los combustibles convencionales utilizados en motores de combustión (hasta 30%). Otras ventajas del uso de celdas de combustible son: amplio rango de aplicaciones, tiempo de vida largo, estables, sin piezas mecánicas, bajo mantenimiento, de peso ligero y pueden trabajar a bajas temperaturas.

Los principales retos para la utilización del hidrógeno son su producción, almacenamiento y transporte, temas de los cuales existen extensas líneas de investigación y desarrollo.



La conversión del hidrógeno en energía útil ocurre en una celda de combustible tipo PEM, la cual es un dispositivo que convierte la energía química del hidrógeno directamente a energía eléctrica. La celda de combustible semeja a una batería, mientras que la batería provee energía química de un compuesto almacenado, que necesita ser reemplazado, la celda de combustible proveerá energía mientras se suministre el combustible.

Las celdas de combustible pueden clasificarse de acuerdo al tipo de electrolito utilizado; las más importantes incluyen: celdas de combustible alcalinas (AFC), las cuales principalmente tienen aplicaciones espaciales, celdas de ácido fosfórico (PAFC), que se desarrollan para uso estacionario, al igual que las de carbonato fundido (MCFC), las cuales trabajan a altas temperaturas y son de mayor tamaño y peso, celdas de óxido sólido (SOFC), que son usadas en instalaciones industriales ya que funcionan a alta temperatura liberando grandes cantidades de calor, y finalmente, celdas de membrana polimérica electrolítica (PEM). Estas últimas se clasifican de acuerdo al combustible suministrado: hidrógeno, metanol, etanol y ácido fórmico.

Para lograr una implementación de las celdas de combustible en el mercado energético, es necesario bajar los costos y mejorar su tiempo de vida. Al mismo tiempo se requiere generar tecnología propia en el país para garantizar la autonomía energética. Por lo tanto, es importante la línea de investigación que promueva la fabricación de prototipos de celdas de combustible que utilice materiales y métodos propios, eficientes y que genere un potencial útil. El desempeño de la celda depende de muchas variables, una muy importante es el rendimiento del ensamble membrana-electrodos que a su vez depende de los materiales y del método de fabricación. En resumen, este proyecto se enfoca en una optimización de la fabricación del ensamble membrana-electrodos, para mejorar el desempeño y crear tecnología propia.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

#### 1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

En la celda de combustible de membrana de intercambio protónico, también llamada celda de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM, por sus siglas en inglés), ocurre la conversión de la energía química contenida en un combustible de manera directa y continua a energía eléctrica [3]. Entre sus aplicaciones se encuentran desde estaciones de potencia hasta dispositivos portátiles, ya que dichas celdas de combustible están disponibles en un amplio rango de potencias. Sin embargo, las celdas de combustible PEM son consideradas las más prometedoras para reemplazar a los motores de combustión interna en vehículos de transporte.

A continuación en la Tabla 1.1 [4, 5, 6] se enlistan sus principales materiales y características.

**Tabla 4.1** Características principales de las celdas de combustible tipo PEM

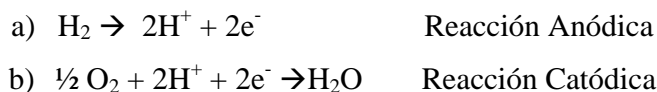
| Características                | CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM                 |
|--------------------------------|---|
| Electrolito                    | Membrana polimérica de intercambio iónico |
| Electrodo                      | Carbón (tela o papel)                     |
| Catalizador                    | Platino                                   |
| Conexiones eléctricas externas | Carbón o metal                            |
| Temperatura de operación       | 20-80°C                                   |
| Carga protónica                | H <sup>+</sup>                            |
| Potencial teórico              | 1.23V                                     |
| Combustible                    | Hidrógeno                                 |
| Oxidante                       | Oxígeno o Aire                            |
| Aplicaciones                   | Portátiles y estacionarias                |
| Capacidad                      | 3kW - 250kW                               |
| Eficiencia                     | < 60%                                     |

De manera general, una celda de combustible tipo PEM contiene en el centro una membrana de intercambio iónico, y a cada lado contiene, en orden de estructura: capa catalítica, difusor de gases de carbón (electrodo), sello, placa con canales de flujo, colectores de corriente y platos finales.

**Figura 7.1** Diagrama de funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.

En la figura 1.1 correspondiente al diagrama de funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico, se observa la estructura de una celda de combustible PEM de hidrógeno. Su principio de funcionamiento inicia con el suministro de los gases, hidrógeno como combustible en la parte anódica y oxígeno como oxidante en la parte catódica; después las moléculas de hidrógeno son adsorbidas y disociadas en la superficie del catalizador, los electrones por su parte viajan a través del circuito externo generando corriente, mientras que los protones se mueven dentro de la membrana

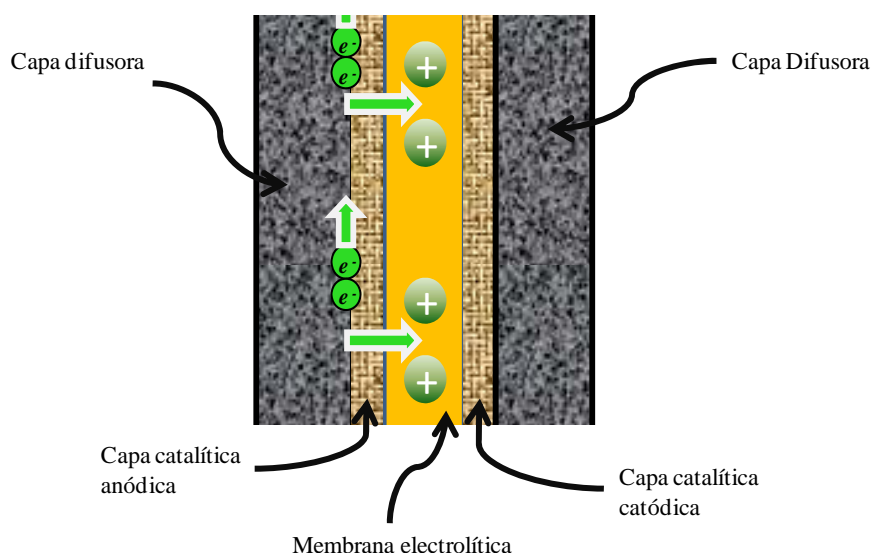
electrolítica hasta el cátodo; en la parte catódica se encuentra con los protones y electrones provenientes del ánodo y el oxígeno es reducido para formar agua y calor. Las reacciones electroquímicas que ocurren son las siguientes:



**Ecuación 1.1** Reacciones de oxidación y reducción en la celda de combustible PEM

### 1.2 ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODOS

El ensamble membrana-electrodos (MEA, por sus siglas en inglés) es el lugar de la celda en donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción, se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2.



**Figura 1.8** Esquema del ensamble membrana-electrodos.

El ensamble debe fabricarse de tal forma que la estructura de las capas permita a los gases llegar a los sitios reactivos pero también, a los productos intermedios como a los finales transportarse, así que se desea que la MEA cuente con alta conductividad eléctrica, alta conductividad iónica para los protones y fácil remoción del agua líquida formada en la reacción catódica.

A continuación se describirán cada una de las partes de la MEA, sus materiales, funcionamiento y como afectan en el desempeño electroquímico de la celda de combustible.

### 1.2.1 CAPA DIFUSORA DE GASES

La capa difusora de gases juega un papel importante en desempeño de la celda PEM; [7,8] esta capa tiene diferentes funciones en la MEA, las cuales son: dar soporte a la capa catalítica, conducir electrones, asegurar la difusión eficiente y homogénea de los reactantes a las capas catalíticas y ayudar a la remoción del agua; debido a esto último, la capa difusora es cubierta con un agente hidrofóbico, generalmente de politetrafluoretileno (PTFE o Teflón), con el fin de evitar que los poros de la capa se congestionen de agua impidiendo el paso de los gases [9].

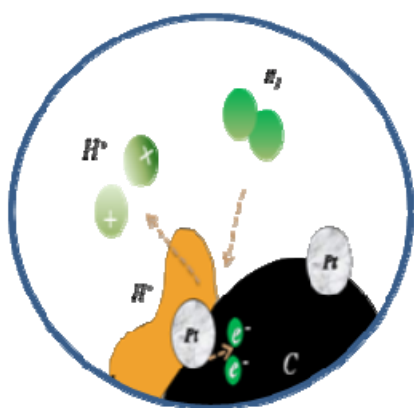
Los materiales utilizados más comúnmente para la capa difusora de gases son estructuras porosas de fibra de papel carbón o de tela de carbón con un rango de grosor entre 100 y 300  $\mu\text{m}$  [3]. Para capas difusoras de mayor desempeño, se agrega otra capa de carbón vulcan para disminuir el tamaño de los poros de entre 2 y 50  $\mu\text{m}$  [10], obteniéndose una mejor homogeneidad en la distribución de los reactantes en el área de reacción.

### 1.2.2 CAPAS CATALÍTICAS

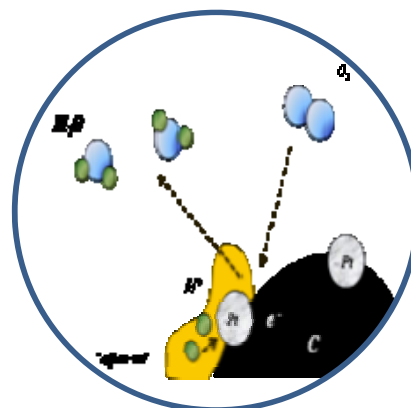
En la capa catalítica se lleva a cabo la reacción electroquímica, por lo que debe brindar las condiciones necesarias para obtener la máxima eficiencia de la reacción. Las propiedades óptimas de la capa catalítica se enumeran a continuación [11,12]:

- 1) Área máxima de interfase entre las fases formadas con el gas, conductor electrónico, conductor iónico y catalizador (interfase tri-fásica),
- 2) transporte eficiente de protones,
- 3) transporte fácil de los gases reactivos y productos y fácil remoción del agua condensada,
- 4) paso continuo de corriente eléctrica entre el sitio de reacción y el colector.

Estas propiedades dependen del método de fabricación y de las características de los materiales que la componen, se pueden visualizar mejor en la figura 1.3, donde los gases reactivos son el  $H_2$  (color verde) para la capa catalítica en el ánodo y  $O_2$  (color azul) para la capa catalítica en el cátodo, estos entran en contacto con la interfase triple, conductor iónico-catalizador-conductor eléctrico, (colores amarillo-gris-negro respectivamente), donde ocurren las reacciones. La Figura 1.3a señala el sitio de la reacción anódica y la Figura 1.3b, el sitio de la reacción catódica. En ambos casos el catalizador está en contacto directo con el conductor iónico, eléctrico y los gases reactantes.



**Figura 1.9.a** Interfase triple anódica



**Figura 1.3.b** Interfase triple catódica

Se debe tener especial atención en la cantidad de conductor iónico, (Nafion®, ver sección 1.2.3) a utilizar, pues un exceso de este bloquea los sitios catalíticos, los poros del electrodo, lo que conlleva a disminución de reacciones y a un incremento de sobrepotencial por transferencia de masa, y en el caso opuesto, cuando el Nafion® es insuficiente, la conducción protónica se ve reducida. El porcentaje de Nafion® óptimo en la capa catalítica, varía dependiendo de la cantidad depositada de platino [15], aunque se considera que la cantidad óptima está entre el 30% al 40% en peso sobre la carga depositada en seco.

### 1.2.2.1 Catalizador

El catalizador generalmente está basado en platino y sus aleaciones, ya que el platino es el electrocatalizador más activo que se conoce, además muestra la más alta densidad de corriente de intercambio tanto para la reacción de oxidación del hidrógeno como para la de reducción del oxígeno [13]. Estas propiedades se explican y justifican con el diagrama ‘Volcano’, que describe la actividad catalítica de diferentes metales en función de la fuerza de los enlaces de metal-hidrógeno. La figura 1.4 relaciona la densidad de corriente de intercambio de la reacción del hidrógeno con la entalpía de adsorción del hidrógeno, y se aprecia que el platino provee el valor más alto de densidad de corriente de intercambio a valores intermedios de entalpía de adsorción.

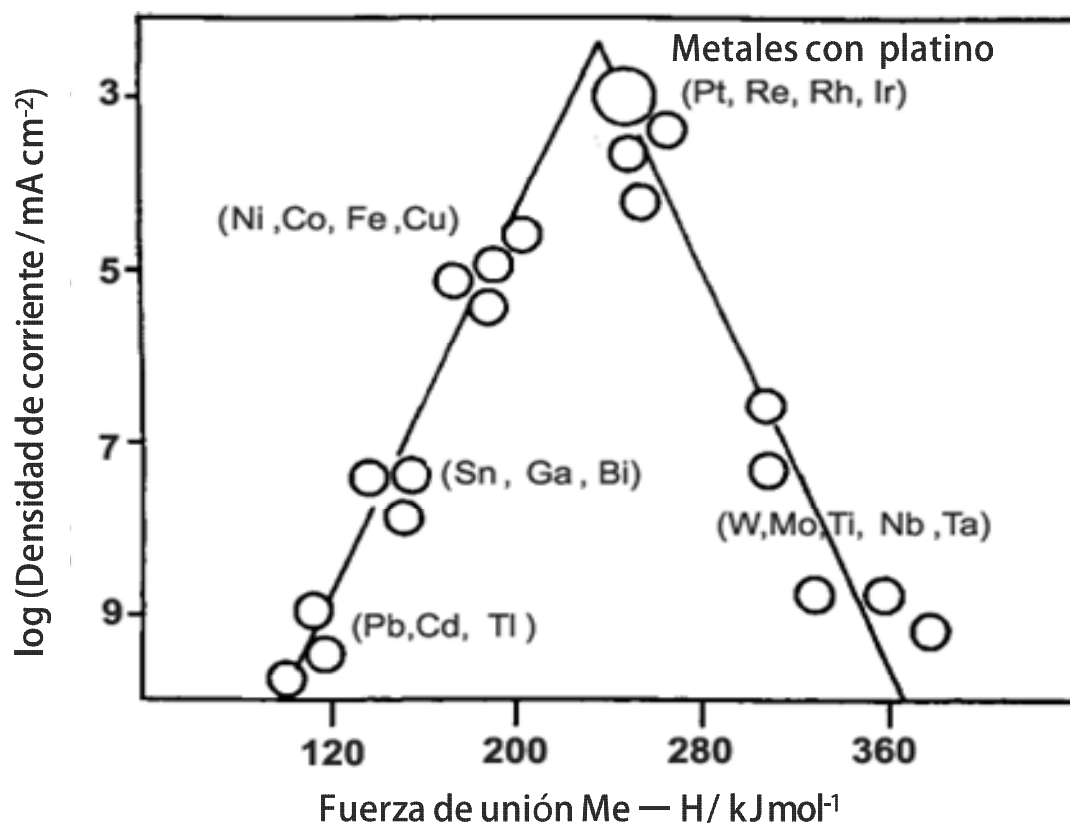


Figura 1.10. Diagrama ‘volcano’ para electrocatalisis de la reacción de hidrógeno [14].

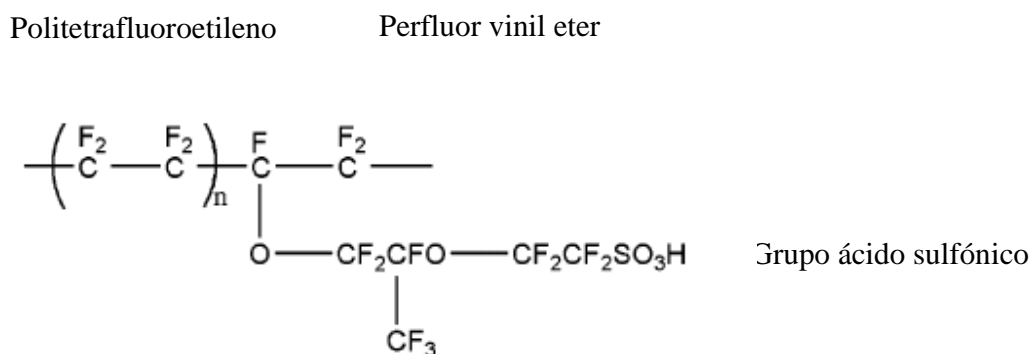
El soporte del catalizador para la celda PEM regularmente es un carbono poroso, el cual permite una dispersión uniforme de nanopartículas de platino y provee continuidad electrónica, además de tener buena estabilidad química y electroquímica.

El área electroquímicamente activa (AEA) del platino en el catalizador puede ser calculada por medio de la técnica de voltamperometría cíclica. Las mediciones de AEA del ensamble membrana-electrodos dentro de la celda de combustible (in situ) son llevadas a cabo bajo condiciones de ausencia de oxígeno, situación que permite evaluar únicamente la adsorción y desorción del hidrógeno en la capa catalítica.

### 1.2.3 MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

Para el electrolito de la celda de combustible PEM, los polímeros perfluorados como son el Nafion®, Aciplex® y Flemion® son considerados los más prometedores, ya que cuentan con una buena estabilidad térmica y química, excelentes propiedades mecánicas y sobre todo alta conductividad protónica.

Nafion®, patentado por la Dupont, se ha convertido en el electrolito estándar para las celdas de combustible PEM. La figura 1.5 muestra su estructura química [16]. El Nafion® es fabricado a partir de politetrafluoroetileno (Teflón) lo que le brinda carácter hidrofóbico a la molécula aunque también contiene grupos de ácido sulfónico que brinda carácter hidrofílico.



**Figura 1. 11.** Estructura química del Nafion®



Durante el proceso de fabricación de la membrana, los grupos sulfónicos se encuentran en forma de sales de potasio y sodio, posteriormente se le da un tratamiento con ácido nítrico para substituir los iones de  $K^+$  y  $Na^+$  en  $H^+$  antes de comercializarlos, esta situación activa sus propiedades iónicas que lo hace susceptible a contaminantes del medio, adsorbiendo agua o reaccionando con compuestos orgánicos de los alrededores. Con el fin de revertir esta contaminación la membrana recibe un pretratamiento, que sirve al mismo tiempo de activación para asegurar que los grupos sulfónicos se conviertan a ácidos. [5,16].

La conductividad iónica es la principal función de la membrana en la celda de combustible. Esta propiedad se ve afectada directamente por el espesor de la membrana [17] y su nivel de hidratación [18]. Este último depende de la temperatura y de la humedad relativa de los combustibles.

La conductividad de la membrana Nafion® alcanza  $10^{-2}S/cm^2$  cuando está completamente hidratada, pero decrece dramáticamente cuando la temperatura se acerca a la de ebullición del agua debido a las pérdidas de agua adsorbida por la membrana [19].

#### 1.2.4 FABRICACIÓN DEL ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODOS

La fabricación del ensamble membrana-electrodos involucra muchos pasos y por lo tanto son muchas las variables que afectan su desempeño electroquímico. Ejemplos son los materiales para los componentes, la cantidad de la tinta catalítica, el método de depósito de la tinta y las condiciones de prensado del ensamble.

##### 1.2.4.1 Métodos de fabricación de la capa catalítica

El método de preparación de la capa catalítica afecta a la formación de los canales de transferencia de electrones, difusión de los gases, transporte de protones y transporte de agua, además afecta al área de la interfase triple catalítica.

Previo a la fabricación de esta capa, se prepara la tinta catalítica, la cual es una mezcla entre el catalizador, el conductor iónico y un solvente volátil. La función principal del solvente es dispersar al catalizador con el monómero conductor de iones. A pesar de que el solvente se

evapora durante el proceso de prensado, y entonces no forma parte de la capa catalítica, sus propiedades físicas influyen en el grado de disolución del ionómero, porosidad, distribución, cobertura y adhesión en el soporte. La viscosidad, la constante dieléctrica y el punto de ebullición del solvente son propiedades importantes para el control en la preparación de la tinta catalítica. Específicamente la constante dieléctrica se relaciona con la capacidad que tiene el solvente de dispersar al Nafion®, afectando directamente a la micro-estructura de la capa catalítica [20,21]. Una mejora en la estructura del electrodo permite una disminución de la carga del catalizador sin afectar al desempeño electroquímico.

El Nafion® forma buena dispersión con solventes de valores de constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) mayores de 3 [20]. Cuando el valor de la constante dieléctrica del solvente es alto, el Nafion® forma una película que mantiene cubierta la parte superior sin penetrar en la fibra, y cuando es bajo se forma una estructura porosa y mejor distribuida, sin embargo para tener mejores resultados se requiere un arreglo con la viscosidad y el punto de ebullición. Alta viscosidad permite a la solución mantenerse estable durante el proceso de depósito de tinta catalítica.

En la Tabla 1.2 se enlistan las propiedades de los principales solventes utilizados en tintas catalíticas para celdas de combustible PEM.

**Tabla 1.5.** Propiedades físicas de solventes usados en PEMFC

| Solvente      | Viscosidad, cp a 20°C | Constante dieléctrica | T. ebullición °C |
|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| Isopropanol   | 2.27                  | 18.3                  | 82.3             |
| Etanol        | 1.22                  | 24.3                  | 78.5             |
| Acetona       | 0.308                 | 20                    | 56.5             |
| Agua          | 0.89                  | 78.5                  | 100              |
| Glicerina     | 1400                  | 42.5                  | 289.85           |
| Butil acetato | 0.69                  | 5                     | 126.85           |

Existen diferentes métodos de carga de tinta catalítica en la MEA, todos ellos con el objetivo de alcanzar un alto desempeño con una cantidad mínima de Pt, ya que es un metal noble de alto costo.

Los principales métodos [12, 22, 23, 24, 25] son:

- 1) Goteo. Consiste en depositar la tinta catalítica por medio de una pipeta, de tal forma que el electrodo o la membrana polimérica se cubran por completo con la tinta catalizador.
- 2) Impresión por brocha. En este método la brocha es el instrumento con el que se coloca la tinta en los electrodos o en la membrana polimérica.
- 3) Aerografía. Se utiliza un aerógrafo que emplea un gas inerte a presión para dispersar la tinta catalítica sobre el electrodo o sobre la membrana polimérica.
- 4) Película delgada o Thin Film, su nombre en inglés. Consiste en preparar una calcomanía con la tinta catalítica posteriormente adherírsela a la membrana polimérica. Los principales obstáculos a este método son que la deposición no es uniforme, difícil control de la carga de Pt y además conlleva muchos pasos lo que hace complicado su escalamiento.
- 5) Electrospray: consiste en la pulverización de una muestra líquida o suspensión bajo la influencia de un fuerte campo eléctrico que permite a las partículas ionizarse, a la salida del inyector.
- 6) Electrodeposición: en este método se hace precipitar al metal (Pt) en el electrodo por medio de una corriente eléctrica.
- 7) Depositar en polvo. Consiste en una evaporación a vacío que remueve, en este caso al material catalítico de una base que lo contiene, para que se transporte al sustrato que se desea depositar.
- 8) Impresión por tamiz o serigrafía. Consiste en hacer pasar la tinta, con ayuda de un rasero, por un tamiz. Entonces la tinta llegará al electrodo o la membrana polimérica y se impregnará. Esta técnica puede ser manual o automatizada.

Cada una de estas técnicas tienen características únicas, la morfología y eficiencia dependen de las condiciones específicas bajo las cuales se aplicó [11]. Se presenta una tabla

en el Anexo donde se resumen los ensambles fabricados por varios autores con diferentes métodos de depósito y sus respectivas condiciones de evaluación. Finalmente, la capa puede ser adherida a los electrodos o bien a la membrana.

#### **1.2.4.2 Método de ensamble membrana-electrodos.**

El proceso de fabricación final de ensamble membrana-electrodos consiste en unir los electrodos a la membrana polimérica por medio de un prensado a una temperatura controlada.

Las condiciones de prensado por si solas no juegan un rol importante en el desempeño de la celda, sin embargo son importantes las interacciones entre la presión, temperatura y tiempo de prensado [26]. Se obtienen buenos resultados a altas temperaturas y bajas presiones en un tiempo largo de prensado. Sin embargo, para el caso de la temperatura se debe considerar que la temperatura de transición vítrea del Nafion® está alrededor de 125°C lo que restringe a mas altas temperaturas, además que pierde su retención de agua. Pero a temperaturas demasiadas bajas no se logra la unión y la MEA tendrá alta resistencia iónica. El rango de temperaturas que se usa es de 100 a 135°C en tiempos de 1 a 6 minutos. El tiempo de prensado afecta al grado de deformación del material. Si el tiempo es muy corto, no pueden darse un buen enlace y un tiempo muy largo llevaría a una deformación permanente.

La presión aplicada depende de la resistencia mecánica de los materiales, de la porosidad y del grosor que se desea tener en la MEA, si la fuerza de prensado alcanza cierto valor óptimo provee mejor contacto entre la membrana y los electrodos, consecuentemente la pérdida por resistencia de la MEA es baja. Por otro lado, una fuerza excesiva colapsa los electrodos, afectando a la difusión de los gases durante la operación de la celda, además que las partículas de platino pueden atravesar a la capa difusora, restando el contenido de la capa catalítica.

### 1.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

#### 1.3.1 DESEMPEÑO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE POR VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL

El comportamiento ideal de la celda de combustible tipo PEM depende de las reacciones electroquímicas que ocurren entre el hidrógeno y el oxígeno (Ecuación 1.1) y estas a su vez dependen de las características del catalizador y el electrodo, de las propiedades de la membrana e incluso de la geometría de la celda, también de condiciones de operación tales como presión, temperatura, concentración, etc. variables que son funciones de ecuaciones que rigen el voltaje y la corriente en la celda, tales como la cinética, la transferencia de masa y la resistencia óhmica, es por esta razón que para demostrar el rendimiento de celdas de combustible se utilizan comúnmente curvas de polarización, de potencial contra densidad de corriente, donde se observan las corrientes obtenidas a diferentes voltajes de trabajo. Con estos datos se obtiene un panorama del desempeño de la celda en función del cálculo de la potencia.

La ecuación de Nernst, permite determinar el potencial de equilibrio de una reacción sobre un electrodo, relaciona los potenciales estándar, que proviene de la energía libre de Gibbs a 25°C y 1atm. Usando esta ecuación para ambos electrodos de la celda se puede derivar la ecuación 1.2 que se muestra a continuación.

$$E_{cel} = E_{cel}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[P]}{[R]} \quad (1.2)$$

con:  $E_{cel}$  potencial de la celda a condiciones dadas,  $E_0$  potencial a condiciones estándar,  $R$  constante de los gases,  $T$  temperatura absoluta de trabajo,  $n$  electrones transferidos,  $F$  constante de Faraday,  $[P]$  concentración de los productos y  $[R]$  concentración de los reactivos.

El potencial real de la celda es menor que el teórico el cual es 1.23V a condiciones estándar, debido a las pérdidas de polarización mencionadas anteriormente. El voltaje real de la celda viene dado por la siguiente ecuación:

$$E = E^0 - E_a - E_c - E_M - E_{dif} \quad (1.3)$$

con  $E^0$  = Voltaje teórico estándar

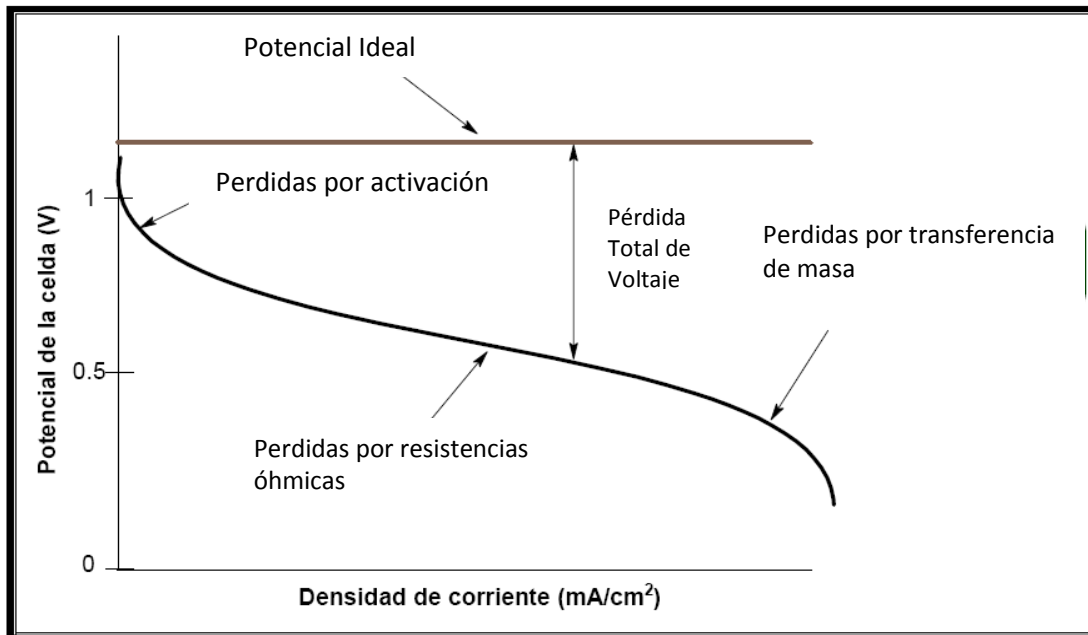
$E_a$  y  $E_c$  = Pérdidas de potencial debido a la lenta velocidad de reacción en el ánodo y cátodo respectivamente. Para disminuir esta caída de potencial se busca aumentar el área catalíticamente activa.  $E_M$  = Pérdidas de potencial debido a las resistencias óhmicas en la membrana. Para minimizarlas, es necesario un buen manejo del agua producida además de excelentes materiales electroconductivos y óptima separación, es decir buen contacto, entre los electrodos y la membrana.

$E_{dif}$  = Perdidas relacionadas con la transferencia de masa, para minimizar es preciso que el electrodo tenga buena estructura para el buen manejo del agua tanto en la capa catalítica como en la capa difusora de gases.

Las curvas de polarización muestran de manera gráfica el desempeño real de la celda, que proviene de las dos reacciones, la anódica y la catódica, como puede observarse en la figura 1.6

El voltaje actual de la celda sufre de pérdidas que se atribuyen a 3 factores (figura 1.6):

- 1) Polarización por activación. Se origina debido a la cinética lenta y pasos complejos de la reacción en la superficie de los electrodos. Se ve afectada por la actividad del catalizador. Se le atribuyen principalmente a la reacción en el cátodo la cual es más lenta que la del ánodo.
- 2) Polarización óhmica. Es causada por las resistencias que dan los medios de intercambio iónico y electrónico, tales como la membrana polimérica y el electrodo respectivamente. Se considera a la membrana como principal fuente de pérdidas óhmicas.
- 3) Polarización por concentración. Estas pérdidas de voltajes se deben a los gradientes de concentración, porque los reactantes tienen dificultad de llegar a los sitios catalíticos, estos efectos se aprecian más a altas densidades de corriente.



**Figura 1.12.** Curva de desempeño ideal y real

### 1.3.2 RESISTENCIA ÓHMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente usada para evaluar propiedades del sistema electroquímico en la celda de combustible tales como la resistencia óhmica, resistencia por transferencia de carga en el electrodo, capacitancia de la doble capa y efectos de difusión [27, 28].

Los experimentos de EIS consisten en aplicar una pequeña señal, de voltaje o corriente sinusoidal (AC) de amplitud y frecuencia conocida, cerca de un valor en estado estable y medir la corriente o voltaje resultante según el ángulo de fase. Las perturbaciones AC se aplican en un amplio rango de frecuencias que van de 10kHz a menos de 1Hz, de ahí viene el nombre de espectroscopía.

Según la ley de Ohm, la impedancia se define como:

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (1.4)$$

donde  $Z$  es la impedancia compleja, en función de la frecuencia ( $\omega$ ) y de  $j$ , el operador imaginario. Se observa que la impedancia tiene parte real y parte imaginaria.

**Tabla 1.6.** Ecuaciones de impedancia para diferentes elementos

| Elemento  | Fórmula de impedancia                         |
|-----------|---|
| Resistor  | $Z_R = R$ ,<br>R proveniente de la Ley de Ohm |
| Capacitor | $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$                   |
| Inductor  | $Z_L = j\omega L$                             |

Las ecuaciones de la Tabla 1.3 describen el comportamiento de impedancia de los elementos mostrados, resistor, capacitor e inductor.

Existen cuatro parámetros dependientes entre sí: la impedancia real e imaginaria, la magnitud de impedancia y el ángulo de fase, la variable independiente es la frecuencia. Este comportamiento se describe en las ecuaciones 1.5 a la 1.8.

$$Z = Z' + Z'' \quad (1.5)$$

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (1.6)$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \quad (1.7)$$

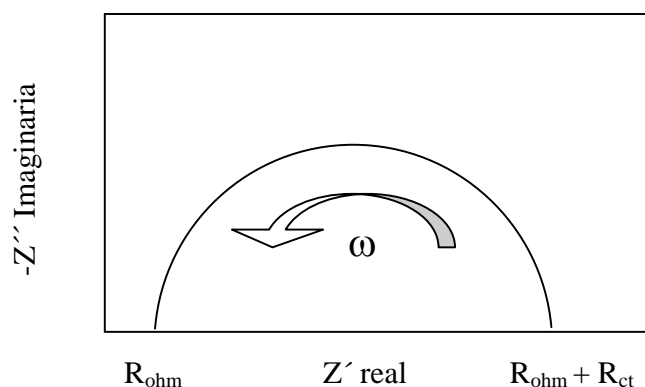
$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (1.8)$$

El espectro de impedancia de Nyquist describe los datos obtenidos de las impedancias real e imaginaria graficados uno contra otro para diferentes valores de disturbio de frecuencia, (ver Figura 1.7) aunque es la forma más común de analizar impedancia, la dependencia a la frecuencia permanece oculta.

La figura 1.7 muestra el comportamiento teórico de una prueba de impedancia en celdas de combustible con suministro de  $H_2$  y  $O_2$  puro, la frecuencia está implícita en esta gráfica de Nyquist, con los valores de alta frecuencia ( $>100\text{Hz}$ ) para impedancias bajas, y los de baja frecuencia ( $<0.01\text{Hz}$ ) para impedancias altas.



Con el análisis de esta gráfica se puede obtener la resistencia óhmica ( $R_{ohm}$ ); que es el valor de impedancia real con el intercepto en cero de la parte imaginaria, en los valores de frecuencia más altos; el valor de la resistencia por transferencia de carga ( $R_{ct}$ ); que es la diferencia entre el  $R_{ohm}$  y el intercepto en cero de la parte imaginaria pero en el valor de frecuencia más bajo; y el valor de la capacitancia; obtenida a partir del punto medio o punto máximo, que es función de  $\omega$  y de  $R_{ct}$ .



**Figura 1.7** Diagrama de Nyquist

Una ventaja de la técnica de EIS, es su habilidad para separar las respuesta de impedancia para los varios procesos de transporte que ocurren simultáneamente en PEMFC, las regiones de alta frecuencia de espectro reflejan el transporte de carga de la capa catalítica, mientras que la región de baja frecuencia representa el transporte de masa tanto en la capa difusora de gases como en la capa catalítica y en la membrana, este análisis se complementa con el sobrepotencial descrito en la sección anterior 1.3.1, ya que a bajo sobrepotencial la resistencia del transporte de masa no es significativa, la mayor contribución a la impedancia es el transporte de carga de la capa catalítica. A sobrepotencial moderado el transporte de gas y agua contribuye a la impedancia total de la celda. Cuando el sobrepotencial es alto, la difusión de gases en las capas catalíticas y difusoras se convierten dominantes, especialmente cuando se usa aire como oxidante.

Dentro de la celda de combustible, la principal aportación en resistencia óhmica proviene de la MEA, debido principalmente por las múltiples capas e interfases que se forman, además de la aportación del electrolito sólido, que para fines prácticos, se puede considerar

como una resistencia. Las capas catalíticas por ser electrodos porosos con elementos conductores eléctricos y iónicos, se consideran como resistencia por transferencia de carga, capacitancia y resistencia de Warburg (resistencia y capacitancia relacionada a la transferencia de masa), estas variables pueden relacionarse como se describe a continuación: Cuando la reacción electroquímica es rápida (no controlante) la resistencia por transferencia de carga será muy pequeña comparada con la resistencia óhmica y la impedancia de Warburg, entonces la transferencia de masa dominará y la región semicircular no podrá ser visible. Pero, si el sistema electroquímico es de cinética lenta, la resistencia por transferencia de carga será significativamente grande y la parte de transferencia de masa no será claramente visible.

Cuando en la gráfica de Nyquist se observa que el semicírculo se pasa del cuadrante, es decir valores positivos de  $Z''$ , es que existen procesos inductivos. Esto se atribuye a que la doble capa del electrodo se comporta como un capacitor. Un comportamiento pseudo-inductivo a baja frecuencia se puede atribuir a pasos de transferencia de electrones múltiples con especies intermediarias adsorbidas, por ejemplo, la reacción de reducción de oxígeno en nanopartículas de platino se lleva a cabo por un mecanismo de pasos múltiples que consisten en: adsorción del oxígeno, primer paso de transferencia de electrones (paso controlante) y los siguientes pasos químicos y electroquímicos.

### 1.3.3 CRUCE DE HIDRÓGENO POR VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL

El cruce de gases a través de la membrana de intercambio protónico es considerado uno de los más importantes fenómenos que generan pérdidas de combustible en las celdas tipo PEM; también se sabe que afecta negativamente en la utilización del catalizador en los electrodos [29].

El paso de hidrógeno a través de la membrana electrolítica se atribuye en gran medida al grosor de la misma, por lo que su presencia es inevitable. La cantidad de hidrógeno que pasa a través de la membrana aumenta con la temperatura de la celda [30]. Existen otras variables que contribuyen a que este problema se agrave, tales como el proceso de fabricación del ensamble membrana-electrodos, las condiciones de operación de la celda y

el contenido de agua en la membrana [31]. Kocha y col. [29] indican que la densidad de corriente que genera el cruce de hidrógeno es linealmente proporcional a la presión de suministro de los reactantes y al cociente de permeabilidad de la membrana pero, inversamente proporcional al grosor de la membrana.

Es importante señalar que el paso de hidrógeno aumenta bajo condiciones de circuito abierto ya que no ocurren reacciones electroquímicas que consuman los gases reactantes.

## CAPITULO II

### MATERIALES Y MÉTODOS

Se llevaron a cabo dos etapas de experimentación, la primera de pruebas preliminares, las cuales fueron la base para realizar el planteamiento del diseño experimental. La segunda etapa consistió en realizar el diseño experimental. Se obtuvieron MEA's variando la preparación de la capa catalítica y se realizaron pruebas de desempeño electroquímico, impedancia electroquímica y microscopía electrónica de barrido. Los métodos de preparación de la capa catalítica fueron los métodos de goteo, aerografía y serigrafía elegidos por ser de materiales económicamente accesibles y de rápida implementación.

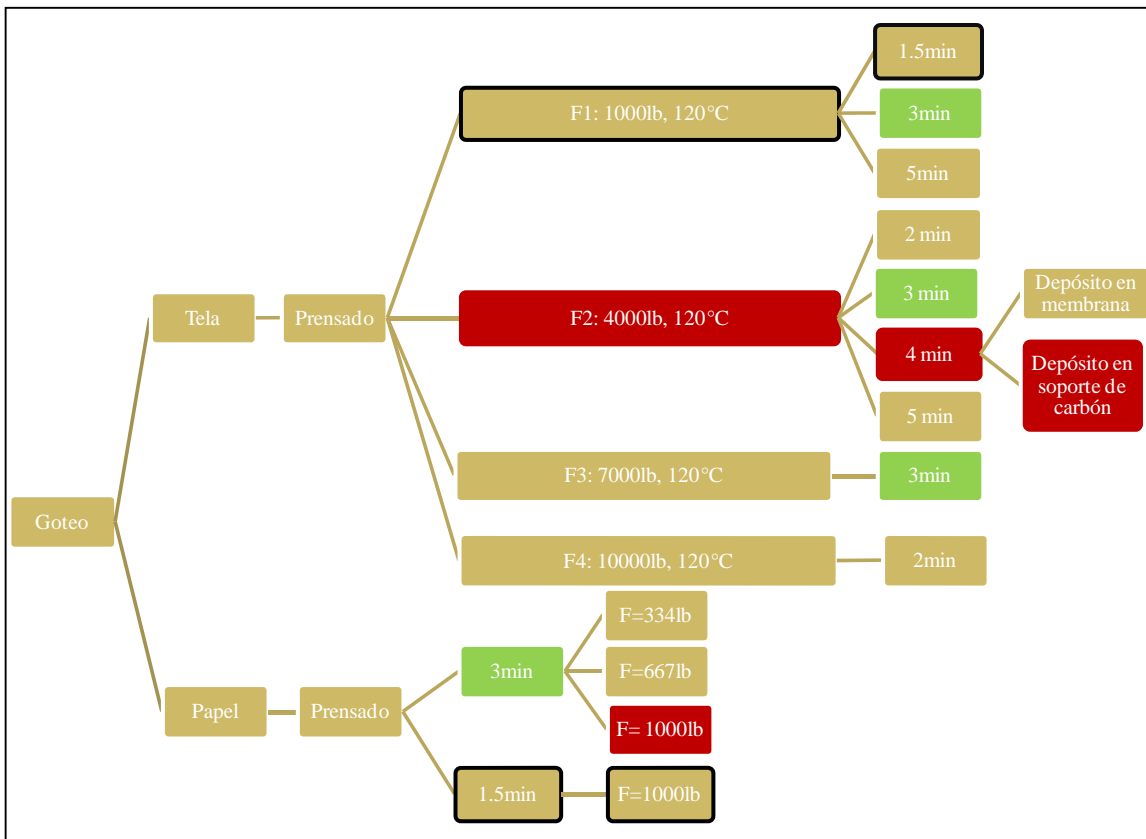
#### 2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se describen a continuación tres esquemas de experimentos, uno para cada método de depósito a evaluar, goteo (diseño experimental "A"), aerografía (diseño experimental "B") y serigrafía (diseño experimental "C").

##### 2.1.1 DISEÑO EXPERIMENTAL "A"

El método del goteo es el método más fácil de implementar, sencillo y de rápida elaboración y cuenta con un desempeño electroquímico relativamente alto. Por lo tanto, se eligió este método para establecer las bases para la preparación de la tinta catalítica. La figura 2.1 presenta el diseño completo para el método de goteo, desde las pruebas preliminares hasta las finales.

Mediante esta serie de pruebas se encontraron las condiciones de prensado que provean una MEA con alto desempeño y baja resistencia, variando presión y tiempo. La temperatura se consideró fija a 120°C. Inicialmente estas pruebas se efectuaron en MEA's fabricadas con soporte de tela de carbón, debido a que arrojaron mejores resultados en las pruebas preliminares.



**Figura 2.10.** Diseño experimental “A”, pruebas realizadas con método de goteo. Las pruebas preliminares están enmarcadas con una línea negra, los cuadros verdes muestran una variable igual para cuestiones de comparación y los cuadros rojos son los mejores resultados obtenidos, que se describirán en el capítulo 3.

Para las pruebas con MEA’s preparadas con papel carbón como difusores de gas, se mantuvo fijo el tiempo y solo se evaluó la fuerza de prensado a 334lb, 667lb y 1000lb, datos que fueron tomados en base a la literatura y al diseño preliminar, los valores de fuerza evaluados en este diseño son menores a los evaluados en las pruebas preliminares, ya que los electrodos de papel no resistieron presiones mayores. Esta parte del diseño fue puramente comparativo, no se contempló su optimización ya que el soporte de tela tuvo mejor desempeño.

Los intervalos de fuerza y tiempo fueron escogidos en base a la literatura (ver tabla 2.1, extraído del Anexo). Se espera que a mayor fuerza aplicada el tiempo óptimo de prensado disminuya [26], razón por la cual a la presión de 10,000lb se evaluó a un tiempo menor (2

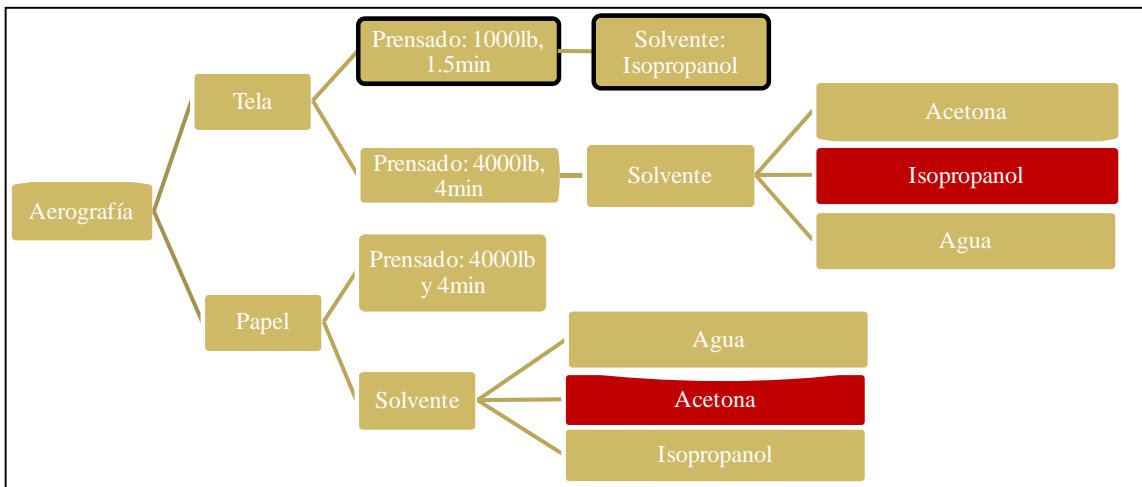
min) que los anteriores (3min) de menor fuerza, evitando daño al ensamble. También se fabricaron MEA's depositando la tinta catalítica tanto en el difusor de gases como en la membrana, usando las mejores condiciones de prensado encontradas.

**Tabla 2.1** Extracto del Anexo, datos de condiciones de prensado por diferentes autores.

| Autor            | Presión (Lb/cm <sup>2</sup> ) | Fuerza (Lb) | Temp (°C) | Tiempo (min) |
|------------------|-------------------------------|-------------|-----------|--------------|
| Haolin Tang [34] | 225                           | 5184        | 125       | 1.5          |
| Silas Towne [25] | 317                           | 7303.68     | 125       | 5            |
| Andrade [24]     | 542                           | 12487.68    | 125       | 2            |
| Erce Sengül [35] | 42                            | 967.68      | 130       | 3            |
| Jung-Ho Wee [36] | 319                           | 7349.76     | 130       | 3            |
| Nakrumpai [26]   | 143                           | 3294.72     | 137       | 5.5          |

### 2.1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL "B"

El diseño experimental B, (Figura 2.2) se planeo con el fin de mejorar el comportamiento de las MEA's fabricadas con el método de aerografía, ya que esta fue la que menor desempeño mostró en las pruebas preliminares, tal como se describe en el capítulo 3. En estas pruebas se observó que la tinta causaba problemas durante el depósito, tales como aglomeración de las partículas y secado rápido de la tinta, por lo que se decidió variar su solvente. Se escogieron solventes de punto de ebullición menores a 100°C, acetona (56.5°C), isopropanol (82°C) y agua (100°C). La constante dieléctrica y la viscosidad son otras variables que se consideraron para el diseño, se usaron diferentes viscosidades y se cuidó que las constantes dieléctricas sean mayores de tres [20], ver tabla 1.2 de las propiedades de los solventes.

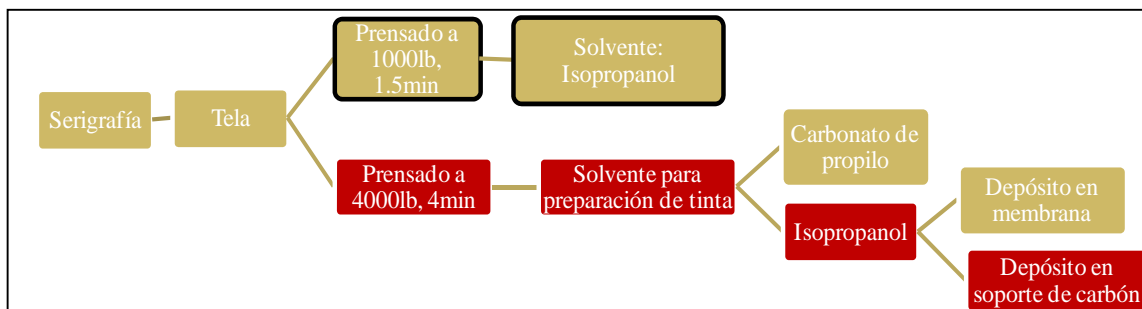


**Figura 2.11** Diseño experimental “B”, pruebas realizadas con método de aerografía. Las pruebas preliminares están enmarcadas con línea negra. Los cuadros rojos son los mejores resultados obtenidos, que se describirán en el capítulo 3.

### 2.1.3 DISEÑO EXPERIMENTAL “C”

El diseño experimental “C” (figura 2.3), se basa en la evaluación de MEA’s fabricadas con el método de serigrafía y con las mejores condiciones de los diseños anteriores, ya que esta técnica de depósito obtuvo los mejores resultados en la etapa preliminar.

Aquí también se busca evaluar el desempeño del soporte de la tinta catalítica antes de prensar el ensamble; las dos variables son: depositar la tinta en la membrana y depositar la tinta en la tela de carbón. Referente a la preparación de la tinta, se varió otra característica, el solvente; se evaluarán al carbonato de propilo y al isopropanol en la técnica de serigrafía.



**Figura 2.12.** Diseño de experimentos “C”, pruebas realizadas con el método de serigrafía. Las pruebas preliminares están enmarcadas con línea negra los cuadros rojos son los mejores resultados obtenidos, que se describirán en el capítulo 3.

Los ensambles membrana-electrodos fueron fabricados con la metodología descrita a continuación en los apartados 2.2 y 2.3.

## 2.2 FABRICACIÓN DE LA CAPA CATALÍTICA

### 2.2.1 MATERIALES

Para la preparación del los ensambles membrana-electrodos se usaron los siguientes materiales y procedimientos:

**Tabla 2.2** Materiales y reactivos usados para la fabricación de MEA´s

| Materiales                            | Detalles   |
|---------------------------------------|--|
| Substrato/electrodo con Capa difusora | Papel y tela de carbón tratado con teflón.<br>El substrato cuenta con una capa de carbón vulcan micro-meso porosa. (BASF Fuel Cell Inc. A6NCV2.1 ELAT).  |
| Electrolito                           | Nafion 115 (Dupont)  |
| Tinta catalítica                      | <i>Catalizador:</i> Pt/C al 20% ( Electrochem )<br><i>Conductor iónico:</i> Solución de Nafion® al 5% ( Electrochem )<br><i>Solventes:</i> 2-propanol y acetona (Grado reactivo, Baker).<br>Carbonato de propilo anhidro, (99.7%, Sigma-aldrich) |



### 2.2.2 PREPARACIÓN DE LA TINTA CATALÍTICA

Los electrodos fueron fabricados con una carga de 0.5mg de Pt en un centímetro cuadrado con base en una tinta catalítica, conteniendo un solvente, Nafion® en solución, y el catalizador en dispersión.

La misma tinta fue utilizada tanto para el ánodo como para el cátodo; en la mayoría de los experimentos la tinta fue depositada en el difusor de gas (papel o tela de carbón). Los tres métodos de carga de la tinta (goteo, aerografía y serigrafía) fueron realizados con la siguiente formulación de la tinta:

Para depositar 0.5 mg de Pt en la capa catalítica, se preparó tinta catalítica con un 20% en peso de Nafion® líquido. Se pesó 100mg de Pt/C al 20%, a este polvo se le agregó 540µl de solución de Nafion® al 5% y por último se agregó el solvente en cantidad proporcional 1:1 respecto a la solución de Nafion®, finalmente la solución se agitó en baño ultrasónico por 20 min.

### 2.2.3 ELECTRODOS.

Las piezas de papel y de tela de carbón se cortaron en cuadros de 1cm x 1cm por medio de una guillotina. Para eliminar su humedad se dejaron secar en un horno a temperatura de 100°C por 20 min. Antes y después de depositar la tinta se pesó cada uno de los electrodos para poder determinar la cantidad de tinta depositada y como consecuencia la carga de Pt.

### 2.2.4 MEMBRANA

A continuación se describe un tratamiento de limpieza y activación de la membrana [5,16]:

- 1) Bullir la membrana en solución de peróxido de hidrógeno al 3% por 45min,
- 2) enjuagar con agua des ionizada en ebullición durante 15min,
- 3) se coloca en una solución en ebullición de ácido sulfúrico 1M durante 45min,
- 4) enjuagar con agua des ionizada en ebullición por 15 min, por último
- 5) almacenar en agua des ionizada.

Para depositar tinta sobre la membrana, la membrana polimérica Nafion® 115 de 2.5cm x 2.5cm fue sujeta por los extremos y se eliminó el exceso de agua, con el fin de que la superficie de la membrana quede plana para depositar la tinta catalítica sobre esta. Al finalizar el depósito de tinta, la membrana fue hidratada nuevamente.

## 2.2.5 MÉTODOS DE CARGA

### 2.2.5.1 Método de aerografía.

Para generar presión en la pistola de aerografía, se utilizó gas nitrógeno. En primer término se fijó el electrodo (tela o papel carbón) a una placa de soporte para evitar movimientos no deseados, a continuación se aplicó la tinta catalítica realizando dos disparos con la pistola de aerografía, a una distancia no mayor de 5 cm, tratando de dar uniformidad a la superficie de trabajo. Posteriormente, se efectuó el secado de la superficie a temperatura ambiente por 15 minutos, para luego ingresar el electrodo durante 30 minutos a un horno con temperatura interna de 100°C. A la salida del horno se pesó el electrodo con el fin de medir el peso obtenido, se repitió este procedimiento hasta alcanzar un peso de 3.125mg incluyendo al catalizador y al Nafion®.

### 2.2.5.2 Método de goteo

El electrodo se colocó en un soporte para evitar movimientos y con la ayuda de una micropipeta se depositaron las gotas de tinta uniformemente por todo el electrodo, se dejó secar a temperatura ambiente por 15 min aproximadamente y posteriormente se secó en la estufa a 100°C por 30 minutos. Se pesó y registró la carga de platino contenido en el electrodo. Se repitió este procedimiento hasta alcanzar el peso de tinta depositada con valor deseado de 3.125mg.

### 2.2.5.3 Método de serigrafía

La malla de serigrafía comercial utilizada contiene 90 hilos por cm, en un área rectangular de 30 x 40cm.

En primera instancia se colocó el electrodo en la abertura de la malla de serigrafía (1cm x 1cm), luego, se depositó suficiente tinta catalítica a los dos costados opuestos de la abertura de la malla. Como tercer paso, se empleó una herramienta cilíndrica de material flexible (squeegee, nombre en inglés) para distribuir la tinta por toda la abertura de la malla de manera uniforme sobre la superficie del electrodo, por medio de movimientos de vaivén. Finalizada dicha operación, se procedió a retirar el substrato de la malla y se dejó secar a temperatura ambiente por un lapso de 15 minutos para posteriormente introducirlo a un horno precalentado a 100°C, durante 30 minutos. A la salida del horno, se pesó y registró la carga de platino contenida en el soporte. Cuando el peso registrado del catalizador y Nafion® depositados no alcanzó los 3.125 mg, se procedió a repetir la operación de deposición de tinta sobre la superficie del electrodo mediante la malla de serigrafía y las etapas de secado hasta que se alcanzó el peso establecido.

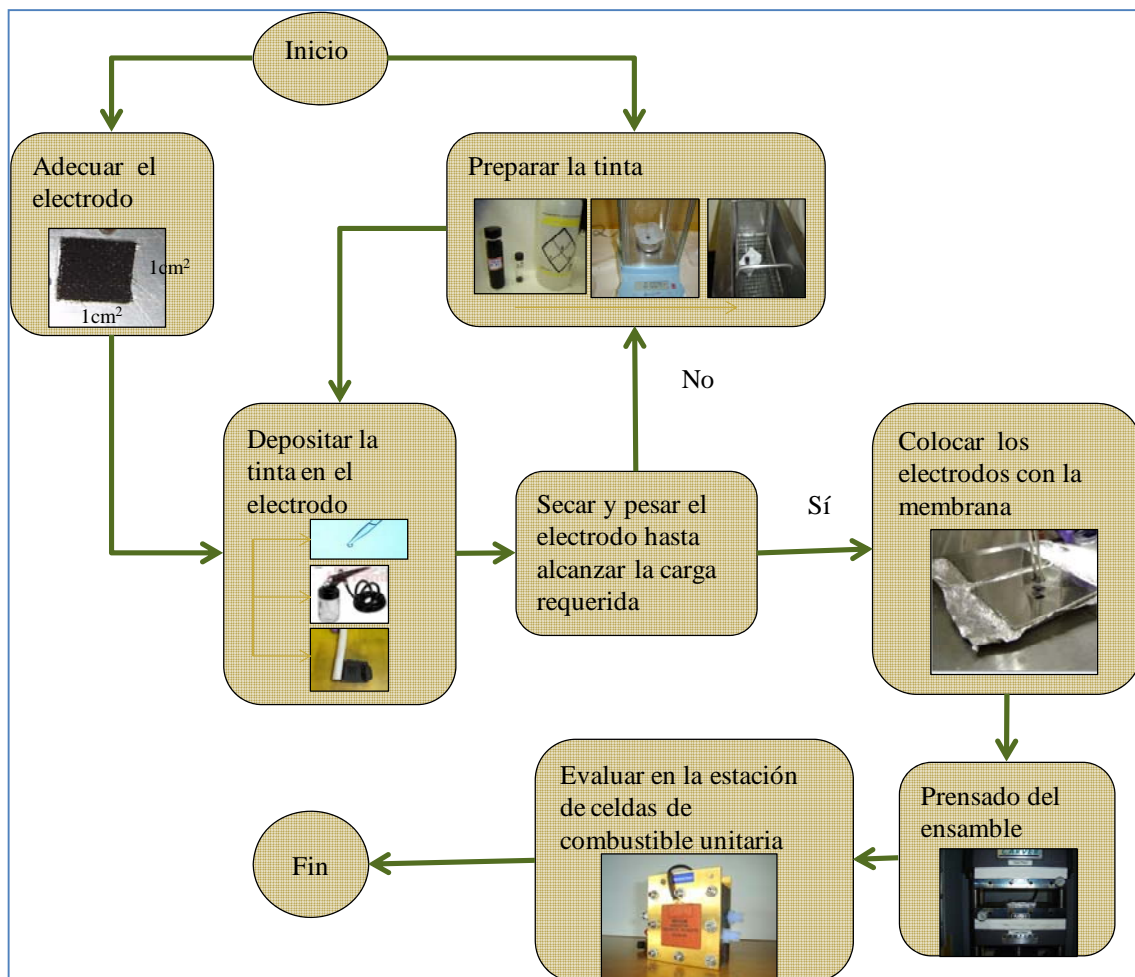
### 2.3 FABRICACIÓN DEL ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODOS POR PRENSADO CON CALENTAMIENTO

Se procedió a ensamblar los electrodos con la membrana polimérica después de la carga de tinta catalítica, para lo cual se utilizó el siguiente material:

- 1) Membrana polimérica de intercambio protónico activada, Nafion® 115,
- 2) placas de acero inoxidable con acabo espejo para darle soporte a las capas durante el prensado, el área de las placas es 23.04 cm<sup>2</sup>,
- 3) papel aluminio para envolver al soporte de metal con las membranas,
- 4) prensa con control de temperatura.

Se colocaron los electrodos, uno en cada lado de la membrana de intercambio protónico, de tal forma que la capa catalítica de estos estuviera en contacto con la membrana. Este ensamble se colocó entre las placas de acero y envueltas en papel aluminio, inmediatamente después se colocó en la prensa. Fuerza y tiempo de prensado fueron variables en la experimentación, la temperatura se mantuvo constante a 120°C para todos los ensambles.

La figura 2.4 resume los pasos descritos anteriormente para la fabricación de un ensamble membrana-electrodos.



**Figura 2.13** Pasos básicos para la fabricación de ensambles membrana-electrodos

## 2.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FÍSICA

### 2.4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para determinar el rendimiento de las MEA's preparadas en una celda de combustible se utilizaron: curvas de polarización (de potencial contra densidad de corriente, donde se observan las corrientes obtenidas a diferentes voltajes de trabajo), pruebas de impedancia,

pruebas de crossover y determinación del área electroquímicamente activa. Con estos datos se obtiene un panorama del desempeño de la celda en función de los métodos usados para su fabricación.

Los ensambles fabricados según el diseño experimental fueron evaluados en una celda de combustible tipo PEM, diseñada para MEA's de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  en la estación Scribner C850, utilizando además un potenciostato/galvanostato Gill AC. Antes de realizar la prueba de desempeño mediante una curva I-V, se aseguró que el hidrógeno se conecte al ánodo, el oxígeno al cátodo, el termopar a la estación encendida, los conectores eléctricos al potenciostato y que el calentador esté encendido. Creando una celda electroquímica con arreglo de dos electrodos, donde el electrodo de referencia y el contraelectrodo es el  $\text{H}_2$  en el ánodo, y el electrodo de trabajo, es oxígeno en el cátodo. Se revisaron fugas del sistema. Se fijó la temperatura de la celda, del ánodo y del cátodo a  $45^\circ\text{C}$ , el flujo a 0.05l/min en el ánodo y en el cátodo.

#### **2.4.1.1 Activación**

Una vez estabilizados las temperaturas y el potencial se procedió a la activación de la MEA que consistió en operar la celda con pulsos de 400mV por 40s repitiéndolo entre 20 a 40 veces hasta estabilizarse la corriente. Esto con el fin de limpiar los sitios activos de los ensambles membrana-electrodos [5].

#### **2.4.1.2 Curvas de potencial-corriente**

Después de haber activado los ensambles, se realizaron curvas de corriente-voltaje en un rango de potencial de 0V al potencial de circuito abierto con una velocidad de barrido de 300mv/s. A partir de estos datos se calculó la potencia para cada una de las celdas, tomando el producto de potencial con corriente para cada punto medido.

Algunos resultados de curvas de desempeño se ven afectados a potenciales medios por una falla en el potenciostato, esta falla es constante por la que será considerada un error invariable que puede ser excluido para cuestiones de comparación de resultados. Este error fue corregido de la siguiente forma para todas las curvas que fueron afectadas: el error o

salto del potenciostato fue sustraído de los valores de corriente en el barrido de potencial, y extrapolando los datos omitidos, se obtuvieron los nuevos datos de densidad de corriente.

#### **2.4.1.3 Impedancia electroquímica**

Empleando la misma configuración y equipos de la celda usada en las curvas de polarización, los espectros de impedancia fueron medidos a potencial de circuito abierto en un rango de frecuencia de 10kHz a 100Hz con el fin de obtener la resistencia óhmica del sistema, obteniendo el valor de impedancia real con el intercepto en cero de la parte imaginaria.

#### **2.4.1.4 Pruebas de cruce de hidrógeno y área electroquímicamente activa**

Las pruebas de cruce de hidrógeno y área electroquímicamente activa fueron realizadas en la misma celda de combustible que las pruebas anteriores, desempeño e impedancia, pero en diferente estación de gases. Para este caso se utilizó la estación de celda de combustible ElectroChem 450, utilizando el potenciostato/galvanostato Gill AC.

Las condiciones de operación en esta estación de celda son las siguientes: 25°C temperatura de la celda y de los gases, 20 psi presión de la celda, humidificación al 100% del gas hidrógeno y 0.05ml/min flujo de los gases.

Para cada una de las MEA's se repitió su activación con H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> y medición de desempeño antes de realizar las pruebas de cruce de hidrógeno y área electroquímicamente activa. Esto fue necesario para corroborar el desempeño de las MEA's, ya que las MEA's estuvieron almacenadas por un tiempo antes de estas últimas evaluaciones.

La ausencia de oxígeno es requisito indispensable para la realización de las pruebas de crossover y área electroquímicamente activa, por lo que se procedió a purgar tanto al ánodo como al cátodo con un gas inerte, nitrógeno; posteriormente se suministró el gas combustible al ánodo, hidrógeno, manteniendo el suministro de nitrógeno en el cátodo. La falta de oxígeno debe llevar al potencial de circuito abierto a valores menores a 100mv, que asegure que las reacciones de este gas no interfieran en las mediciones de adsorción y

desorción de hidrógeno; las cuales son las reacciones principales para el cálculo de estas dos pruebas electroquímicas.

El cruce de hidrógeno fue calculado por medio de voltamperometría lineal aplicando un barrido de potencial desde 0 hasta 800mV vs. electrodo de hidrógeno, a una velocidad de barrido de 2mV/s.

Posteriormente se aplicó voltamperometría cíclica para el cálculo del área electroquímicamente activa; se corrieron tres ciclos a una velocidad de 2 mV/s.

El área electroquímicamente activa del electrodo en la celda de combustible se estimó por medio de la relación entre la densidad de carga de adsorción del H<sub>2</sub>, obtenida de la integración de la curva de voltamperometría cíclica y la carga de platino de la capa catalítica. Estas variables se relacionan de acuerdo a la ecuación 1.9 [32].

$$AEA = \frac{q}{q_{Pt} \times L} \quad (1.9)$$

donde:

$AEA$  = Área electroquímicamente activa, (cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub> / g<sub>Pt</sub>)

$q$  = Densidad de carga de adsorción del hidrógeno (μC/cm<sup>2</sup>)

$q_{Pt}$  = Cantidad estabilizada de la carga para reducir una monocapa de protones sobre Pt, (210 μC/cm<sup>2</sup>)

$L$  = Carga de platino en el electrodo (g<sub>Pt</sub> /cm<sup>2</sup>)

#### 2.4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de la capa catalítica en los electrodos fue observada por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

Se utilizaron dos equipos, el JEOL JSM 5300 a 10kV de energía y el JEOL 6400 a 20kV de energía. El primero fue facilitado por la Universidad de Ohio y el segundo por el CICY.

## **CAPITULO III**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

Los resultados tanto de las pruebas del diseño experimental como de las pruebas preliminares son presentados y analizados a continuación.

#### **3.1 PRUEBAS PRELIMINARES**

El objetivo de esta etapa de experimentación fue evaluar características de los métodos de depósito de tinta catalítica, el conocimiento de esto permite aprovechar las ventajas ó corregir las desventajas que estos métodos ofrecen.

Se evaluaron cinco MEA's como pruebas preliminares; dos MEA's, por el método de goteo, una de ellas con sustrato de papel y otra con tela de carbón; dos MEA's, por el método de serigrafía con papel y tela de carbón y una más en tela, por método de aerografía. Dichas MEA's fueron prensadas a 1000lb de fuerza, en un tiempo de 1.5min a temperatura de 120°C.

##### **3.1.1. MÉTODO DE AEROGRAFÍA**

Para la realización de este método, se utilizó argón como gas inerte para darle presión del aerógrafo. Para ello fueron necesarios cinco disparos para alcanzar la carga de tinta deseada de 0.5mg/cm<sup>2</sup>. La tabla 3.1 muestra los distintos pesos obtenidos en la aplicación de la tinta catalítica.



**Tabla 3.1** Cantidad de catalizador depositado en los electrodos por aerografía

| Soporte de carbón |   | Peso inicial (mg) | Peso final (mg) | Peso total agregado (Pt, C y Nafion®) (mg) | Peso total de Pt (mg) |
|-------------------|---|-------------------|-----------------|--|-----------------------|
| Papel             | 1 | 30.9              | 35.4            | 4.5  | 0.72                  |
|                   | 2 | 35.8              | 39.2            | 3.4  | 0.544                 |
|                   | 3 | 36                | 39.2            | 3.2  | 0.512                 |
|                   | 4 | 41.4              | 44.7            | 3.3  | 0.528                 |
| Tela              | 1 | 19.1              | 23.3            | 4.2  | 0.672                 |
|                   | 2 | 21.1              | 24.9            | 3.8  | 0.608                 |
|                   | 3 | 18.6              | 21.8            | 3.2  | 0.512                 |
|                   | 4 | 18.5              | 22.6            | 4.1  | 0.656                 |

Se observa en la tabla 3.1 que el método de aerografía resulta difícil en el control de cantidad de tinta, ya que cuatro electrodos se exceden en peso por más del 20% de Pt deseado.

Para la preparación de los ensambles, se eligieron como cátodos los electrodos con peso de platino depositado más cercanos al deseado, 0.5mg de platino, para conservar la homogeneidad entre los electrodos y poder compararlos. Es así como el papel 1 y el 4 formaron un ensamble, el papel 2 con el papel 3, la tela 1 con la tela 2 y la tela 3 con la tela 4.

### 3.1.2 MÉTODO DE GOTEO

La carga catalítica fue alcanzada después de uno o dos sesiones de depósito por goteo.

Mediante este método la cantidad de tinta catalítica depositada fue más homogénea, como puede apreciarse en la tabla 3.2 en base del peso total de platino.

**Tabla 3.2** Cantidad de catalizador depositado en los electrodos

| Soporte de carbón |   | Peso inicial (mg) | Peso final (mg) | Peso total agregado (Pt, C y Nafion®) (mg) | Peso total de Pt (mg) |
|-------------------|---|-------------------|-----------------|--|-----------------------|
| Papel             | 1 | 37.4              | 42              | 4.6  | 0.74                  |
|                   | 2 | 37.7              | 40.7            | 3.8  | 0.61                  |
|                   | 3 | 38.1              | 41.5            | 3.4  | 0.54                  |
|                   | 4 | 39.9              | 42.2            | 3.3  | 0.53                  |
|                   | 5 | 36.4              | 39              | 3.3  | 0.53                  |
| Tela              | 1 | 18.9              | 21.4            | 2.7  | 0.56                  |
|                   | 2 | 18.5              | 20.7            | 2.9  | 0.54                  |
|                   | 3 | 18.3              | 19.9            | 2.3  | 0.56                  |
|                   | 4 | 18.6              | 20.4            | 3  | 0.50                  |
|                   | 5 | 18.9              | 19.9            | 1.8  | 0.51                  |

Para el ensamblado de la MEA's se eligió que los electrodos que formen un ensamble sean los más parecidos en peso entre si, por lo que el papel 1 se ensambló con el papel 2, el papel 3 con el papel 4, la tela 1 con la tela 2 y la tela 3 con la tela 4.

### 3.1.3. MÉTODO DE SERIGRAFÍA

Para este método se utilizó una malla de poliéster, Sefar PET 1500, en el método de serigrafía. Los resultados del depósito se muestran en la tabla 3.3. La carga requerida se alcanzó a la segunda vez realizado el procedimiento de depósito, en algunas ocasiones fue hasta la tercera ocasión.

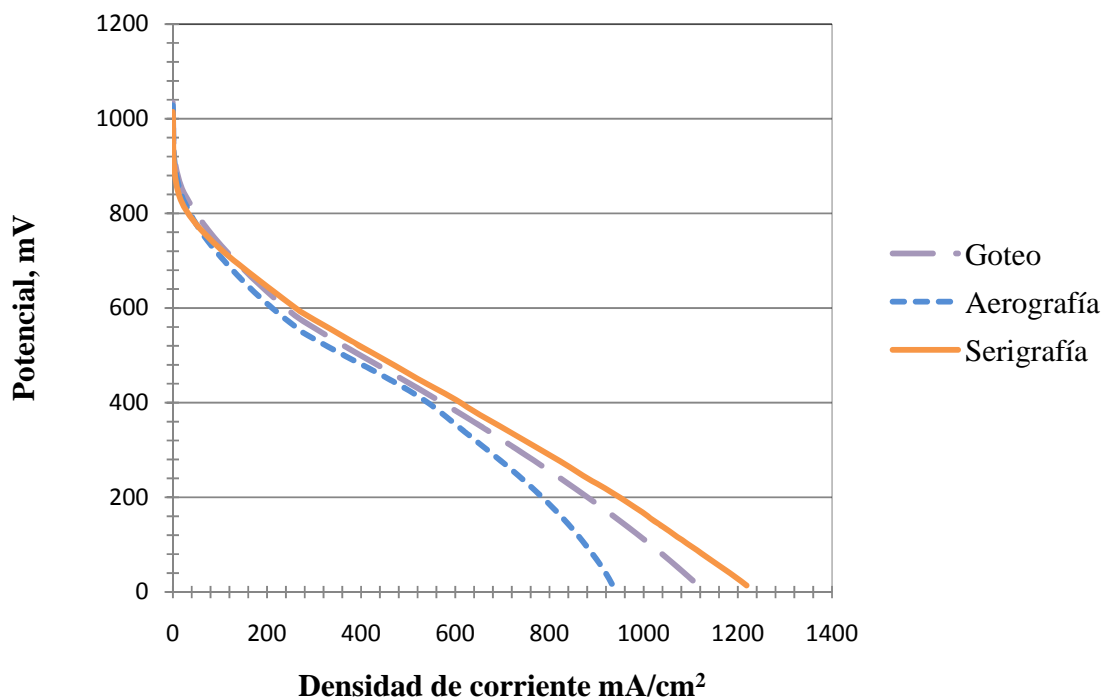
**Tabla 3.3** Cantidad de catalizador depositado en los electrodos por serigrafía

|       |   | Peso Inicial<br>(mg) | Peso final<br>(mg) | Peso total agregado<br>(Pt, C y Nafion)<br>(mg) | Peso total de Pt<br>(mg) |
|-------|---|----------------------|--------------------|---|--------------------------|
| Papel | 1 | 32.3                 | 36.4               | 4.1   | 0.656                    |
|       | 2 | 32.5                 | 36                 | 3.5   | 0.56                     |
|       | 3 | 35.5                 | 39.6               | 4.1   | 0.656                    |
|       | 4 | 35.2                 | 38.8               | 3.6   | 0.576                    |
|       | 5 | 33.2                 | 37.1               | 3.9   | 0.624                    |
| Tela  | 1 | 17.3                 | 20.6               | 3.3   | 0.528                    |
|       | 2 | 16.8                 | 20.2               | 3.4   | 0.544                    |
|       | 3 | 17.2                 | 20.3               | 3.1   | 0.496                    |
|       | 4 | 17.5                 | 20.5               | 3   | 0.48                     |
|       | 5 | 20.5                 | 23.3               | 2.8   | 0.448                    |

El método de serigrafía muestra heterogeneidad en el control de depósito de tinta, sin embargo sólo tres de los electrodos sobrepasaron por más del 20% del valor deseado de Pt. Los pares de electrodos se formaron dejando como cátodo al electrodo más cercano a 0.5mg de Pt, el papel 1 se ensambló con el papel 2, el papel 3 con el papel 4, la tela 1 con la tela 3 y la tela 2 con la tela 5. La tela 4 y el papel 5 se utilizaron para las pruebas de microscopía.

#### 3.1.4. DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO EN MEA'S PRELIMINARES

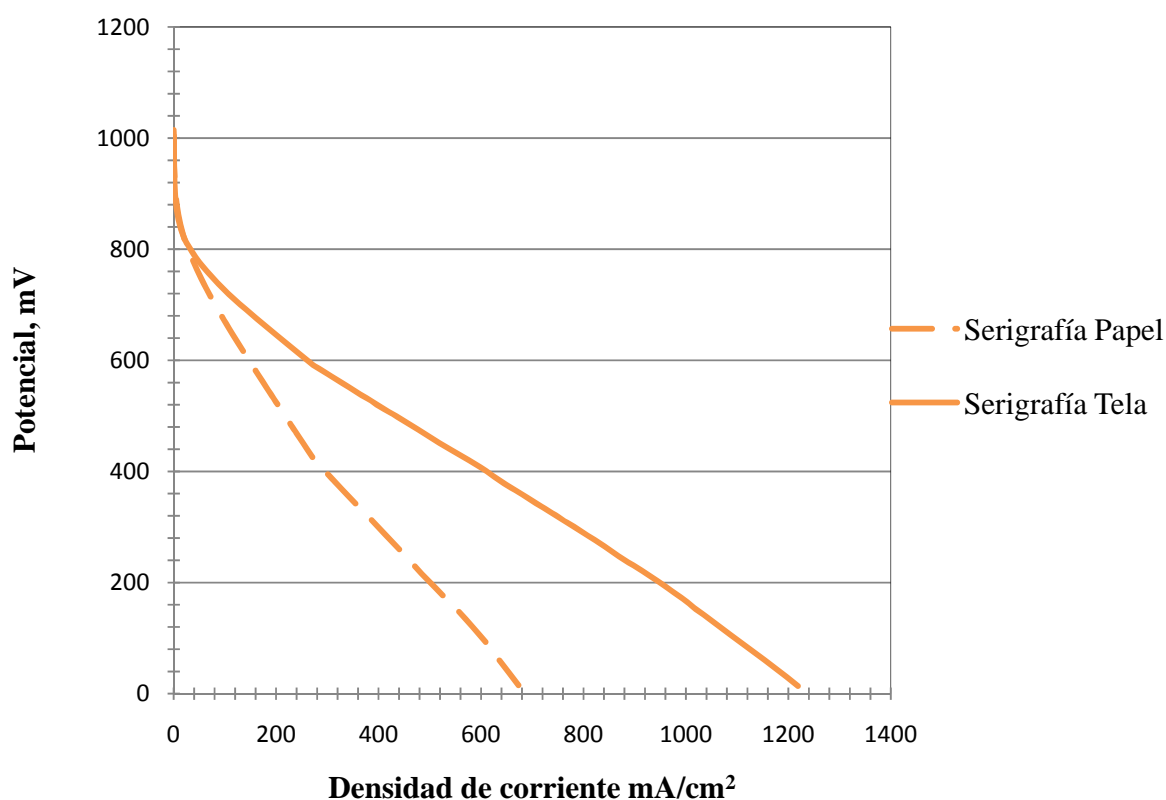
Se realizaron pruebas de desempeño y se calculó la potencia de las MEA's de la parte preliminar al diseño experimental. Los resultados obtenidos se describen a continuación.



**Figura 3.1** Desempeño de MEA's preliminares, comparando tres técnicas de depósito sobre tela con capa catalítica de 0.5 mg de Pt y 20% Nafion®, todos prensados a 1000lb y 1.5min.

En la figura 3.1 se observa que la MEA de aerografía tiene mayores pérdidas por difusión que los otros métodos, por otro lado en el rango de las pérdidas por resistencia, la MEA de serigrafía se mantiene en valores más altos alcanzando al final de la prueba, un valor mayor de densidad de corriente. La caída de potencial a bajos potenciales se puede atribuir al diseño de los electrodos que no provee buen transporte o difusión de los reactantes [7], este comportamiento se puede observar claramente en el método de aerografía. Este fenómeno puede atribuirse a que la fuerza del gas nitrógeno, lleva la tinta hasta la capa difusora de gases, es decir entra con tanta fuerza que no se queda en la superficie de la capa catalítica y esto limita la difusión. Se aprecia también que en goteo y serigrafía no hay una caída de potencial debido a la difusión ya que los comportamientos terminan de manera lineal. Esto

quiere decir que no hay limitaciones por difusión y que se puede mejorar el desempeño de la celda cambiando las condiciones para optimizar el aprovechamiento de los gases reactantes. En base de los resultados anteriores, se puede decir que el método de preparación del ensamble afecta la microestructura de la capa catalítica lo cual afecta el desempeño (la difusión).



**Figura 3.2** Desempeño de MEA's preliminares, comparando sustrato papel y tela de carbón con capa catalítica de 0.5 mg de Pt y 20% Nafion®, prensados a 1000lb y 1.5min.

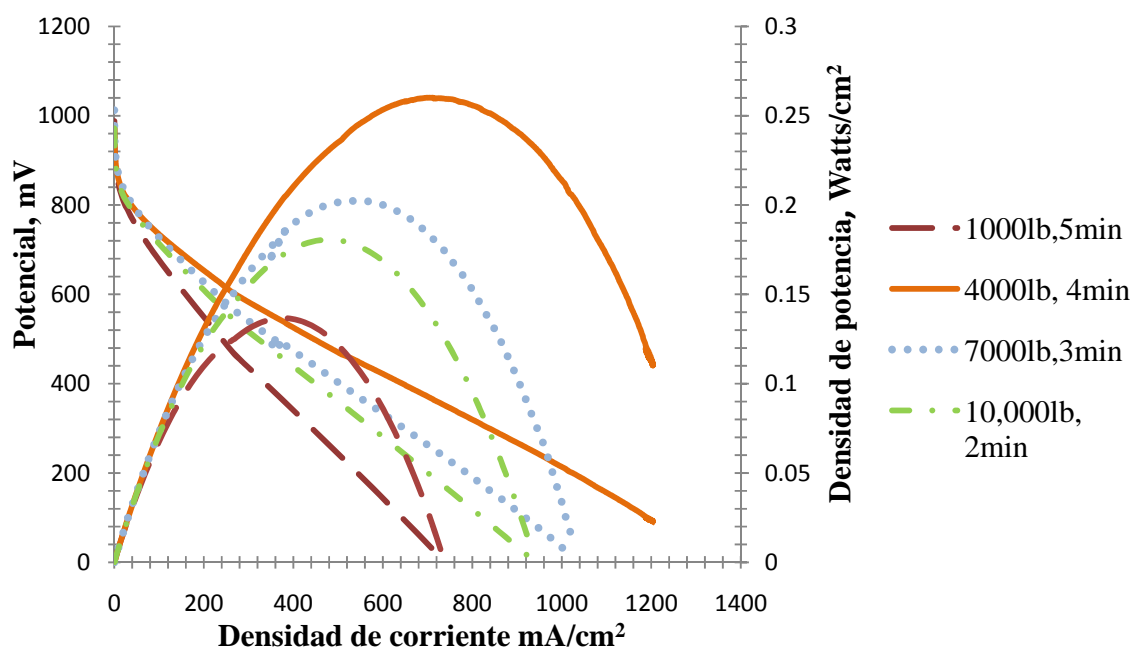
En la figura 3.2 se comparan dos MEA's fabricadas con el método de serigrafía. Se observa que la MEA con electrodos de tela tiene un mejor desempeño que los electrodos de papel. Esta última muestra su principal pérdida de potencial por resistencia óhmica, esta situación puede atribuirse a que no se dio buen contacto eléctrico entre los elementos de la MEA; sin embargo, existe otras variables que son relativas a la condiciones de evaluación dentro de la celda de combustible.

### 3.2 ESTUDIO DEL DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE MEA'S SEGÚN EL DISEÑO EXPERIMENTAL

#### 3.2.1 PRUEBAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL "A"

El diseño experimental "A" tiene por objeto encontrar las mejores condiciones para el método de goteo. Para ello se fabricaron MEA's en base a los resultados preliminares. Se enfocó en las MEA's con electrodos de tela, ya que las MEA's realizadas con este sustrato mostraron mejor desempeño. Método por el cual se encontraron las condiciones de prensado en que se fabricaron las MEA's que reflejaron los mejores desempeños electroquímicos.

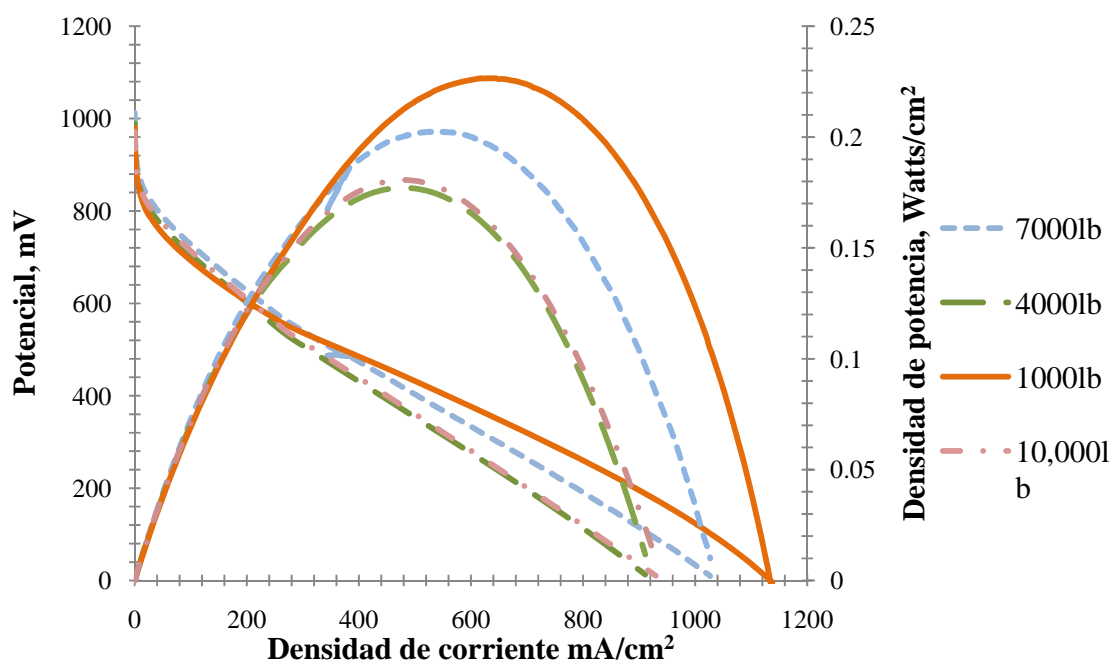
Se fabricaron nueve MEA's de tela para este diseño "A", de las cuales ninguna presentó una caída de potencial por limitaciones en la transferencia de masa bajo las condiciones de la prueba de desempeño.



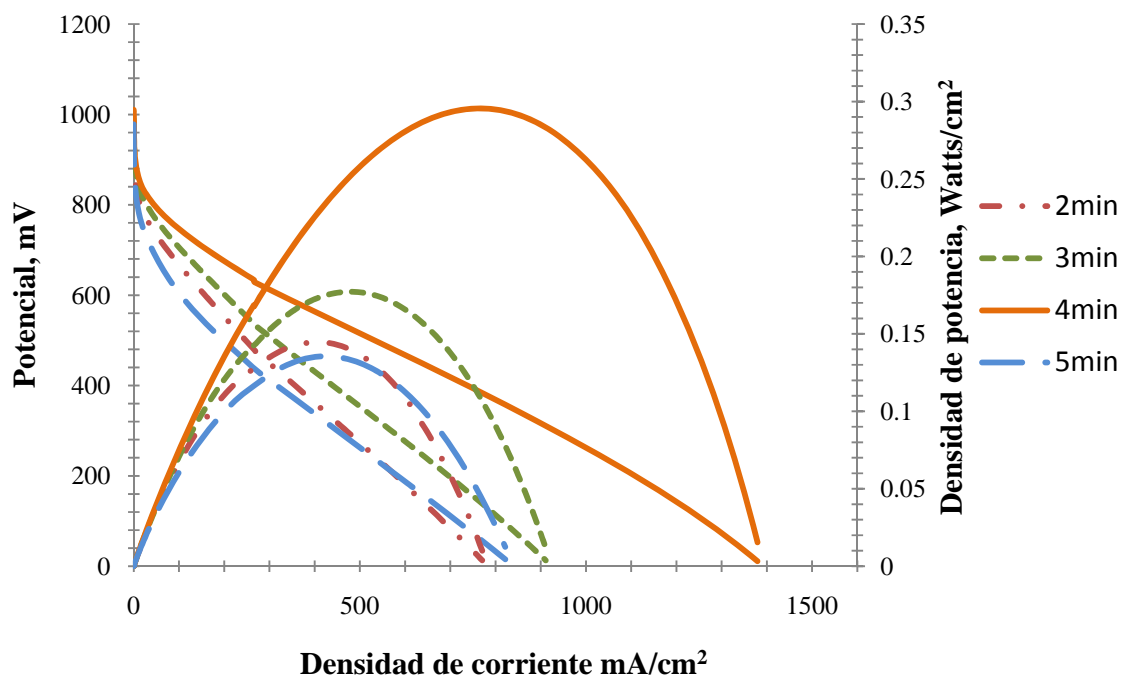
**Figura 3.3** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental "A" variando tiempo y fuerza de prensado a MEA's en tela de carbón y deposito de tinta por goteo.

Nakrumpai y col. [26], exponen que las condiciones de prensado (temperatura, presión y tiempo) deben evaluarse simultáneamente para buscar las mejores condiciones que provean mejores desempeños. Se planteo prensar ensambles a condiciones variables tanto de tiempo como de presión simultáneamente, de tal forma que a fuerzas elevadas se usaran tiempos cortos y a fuerzas bajas, tiempos largos. El rango de los valores utilizados fue en base a la literatura (ver Anexo). Estos resultados se expresan en la figura 3.3, donde la mayor densidad de potencia fue obtenida por la MEA prensada a 4000lb y 4min. Se observa como el disminuir la fuerza y aumentar el tiempo de prensado el desempeño mejora hasta llegar a un límite, ya que el valor de 1000lb y 5min no siguió este patrón.

La figura 3.4 muestra el desempeño de MEA's preparadas con diferentes fuerzas de prensado y tiempo constante de 3 minutos. Al mantener constante el tiempo de prensado, no se observa un comportamiento lógico al aumentar o disminuir la fuerza,. El conjunto de condiciones que dieron el mejor desempeño con una potencia máxima de  $0.28\text{W}/\text{cm}^2$  corresponde al prensado de 4000lb y 4min.



**Figura 3.4** Curva de potencial y de densidad de potencia vs. densidad de corriente de MEA's del diseño experimental "A" variando fuerza de prensado a 3min. Capa catalítica preparada por goteo sobre tela.

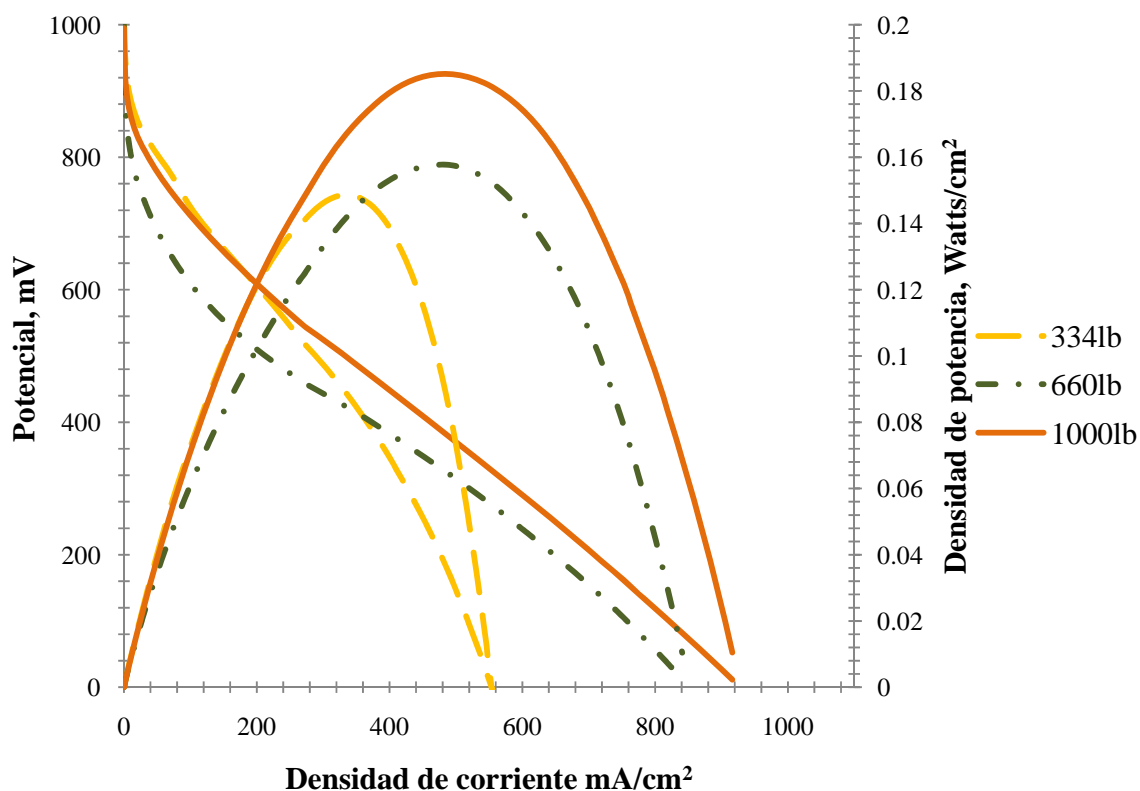


**Figura 3.5** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “A” variando tiempo de prensado a una fuerza de 4000lb con tela de carbón y método de goteo.

La figura 3.5 muestra que las mejores condiciones de prensado son usando una fuerza 4000lb a 4 min. Para los tiempos de 2, 3 y 4 min el comportamiento es lógico ya que la potencia aumenta conforme aumenta el tiempo de prensado. Por otro lado, a los 5 minutos la potencia alcanza un valor inferior, donde las pérdidas de potencial aumentan abruptamente. Esto puede atribuirse a una deformación que sufre el ensamble al ser sometido a una fuerza por un tiempo tan prolongado, es decir, la tela de carbón es más elástica que el papel de carbón, ya que cuando sufre una deformación la tela tiende a regresar a su posición inicial, pero esta elasticidad puede perderse en el proceso de prensado que al llegar a ciertas condiciones agresivas, esta deformación se vuelve permanente dañando las capas adyacentes a esta.



Con el fin de mejorar el desempeño de los ensambles realizados con electrodos de papel de carbón, se variaron las fuerzas de prensado manteniendo el tiempo constante. Los resultados se presentan en la figura 3.6.

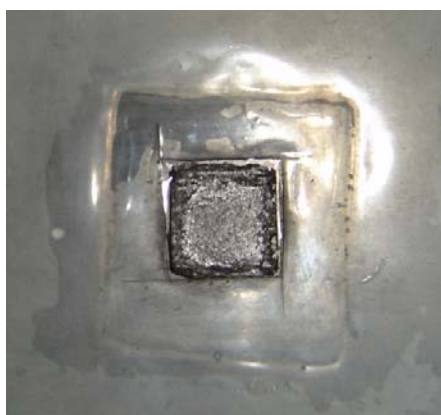


**Figura 3.6** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “A” variando fuerza de prensado a 3min con papel de carbón, método de goteo.

Las pérdidas de potencial de las presiones 334, 667 y 1000lb muestran un comportamiento lógico en el rango de bajo potencial, es decir, las pérdidas aumentan al disminuir la presión. A potenciales altos, en el área de polarización por activación, el mejor comportamiento lo brinda el ensamble prensado con menor fuerza, sin embargo la mejor potencia obtenida entre estas tres fuerzas evaluadas fue de 1000lb. El ensamble de menor densidad de potencia, tiene sus mayores pérdidas en el área de resistencia óhmica, que pudiera atribuirse a que las capas no están conectadas lo suficiente para hacer un buen contacto eléctrico, sin

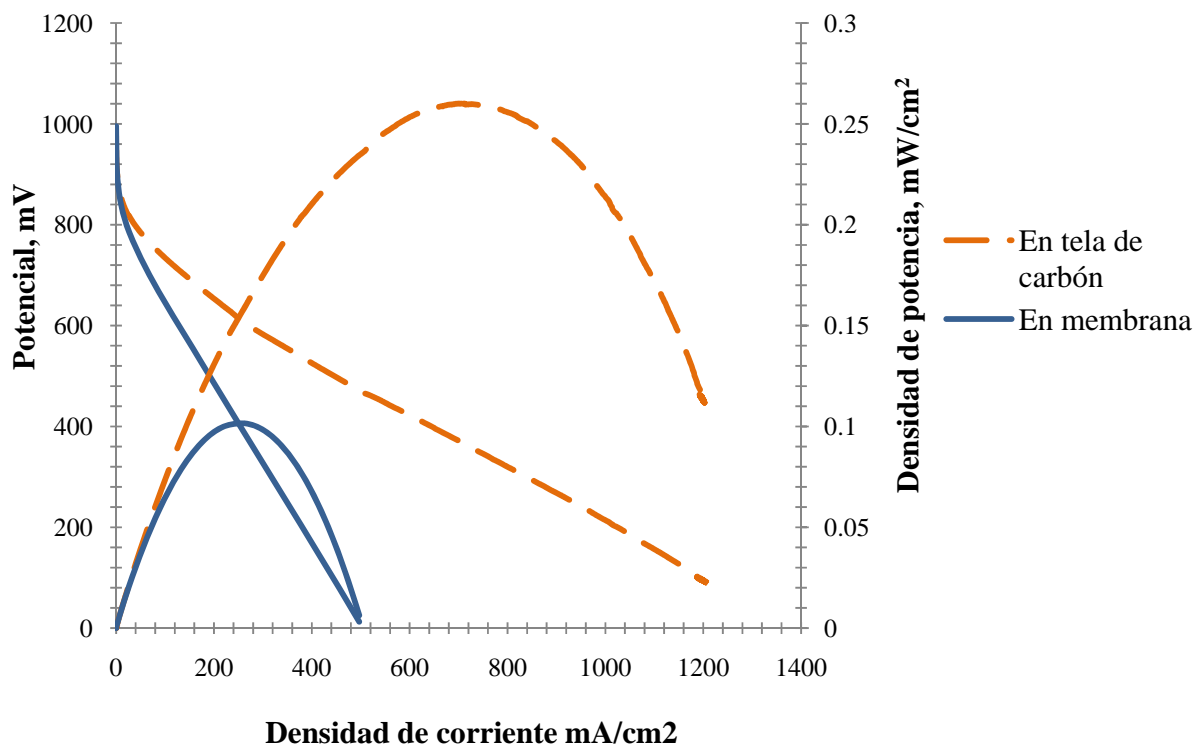
embargo, al tener bajas pérdidas por activación nos muestra que los sitios activos del catalizador no se dañaron, contrario a lo que se observa en el ensamble de mayor fuerza a 660lb, que sugiere han sido obstaculizados los poros donde se encuentran los sitios activos, ya sea por partículas de carbón o del Nafion® líquido, situación que impide se lleven a cabo las reacciones de oxidación y reducción.

El rango de fuerzas utilizado es menor que el rango usado en tela, ya que se observó en las pruebas preliminares realizadas a 1000lb que el papel comienza a fracturarse en los bordes exteriores, sin afectar a las capas internas, tal como se observa en la figura 3.7.



**Figura 3.7** Ensamble de papel carbón prensado a 1000lb

También a estas condiciones, se evaluaron MEA's preparadas con la capa catalítica colocadas sobre el soporte de carbón y sobre la membrana. Los resultados son presentados a continuación en la figura 3.8. El ensamble con capa catalítica depositada en la membrana proporcionó baja densidad de potencia. Esto puede atribuirse a que durante la preparación del ensamble, la cantidad de tinta catalítica depositada no puede medirse con exactitud con el mismo método gravimétrico usado, puesto que la membrana no puede quedar completamente deshidratada (para efectuar el pesado), ya que perdería sus propiedades. Además debido a la hidrofobicidad de la membrana, la tinta se aglomeró evitando que la capa catalítica quedara homogéneamente dispersa sobre la membrana Nafion®. Entonces se concluye que la composición de la tinta y el método de aplicación no fueron los adecuados para el depósito sobre la membrana. Para ello se requiere tener las herramientas y equipos adecuados para depositar la tinta sobre el polímero, lo cual está fuera del alcance de este trabajo.

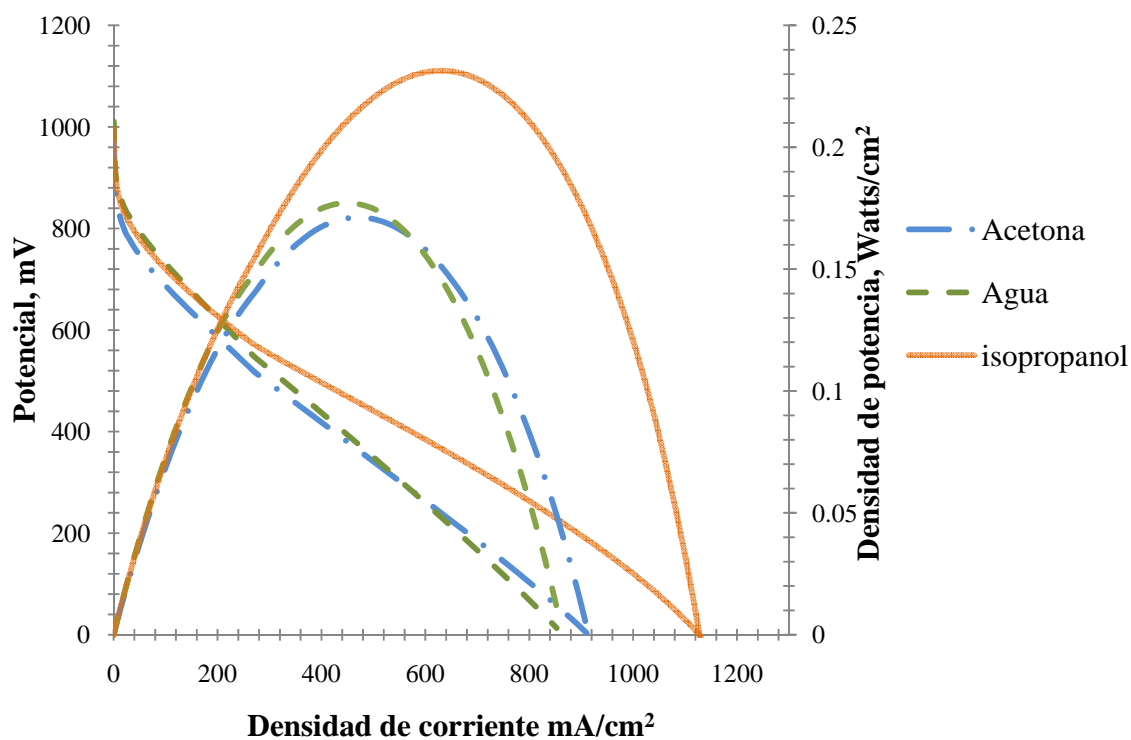


**Figura 3.8** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “A” variando el soporte de la capa catalítica. 4000lb y 4min de prensado en tela por método de Goteo.

### 3.2.2 PRUEBAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL “B”

Este diseño experimental busca mejorar las condiciones de depósito de tinta catalítica por el método de aerografía, cuyos resultados no fueron satisfactorios a las condiciones de las pruebas preliminares.

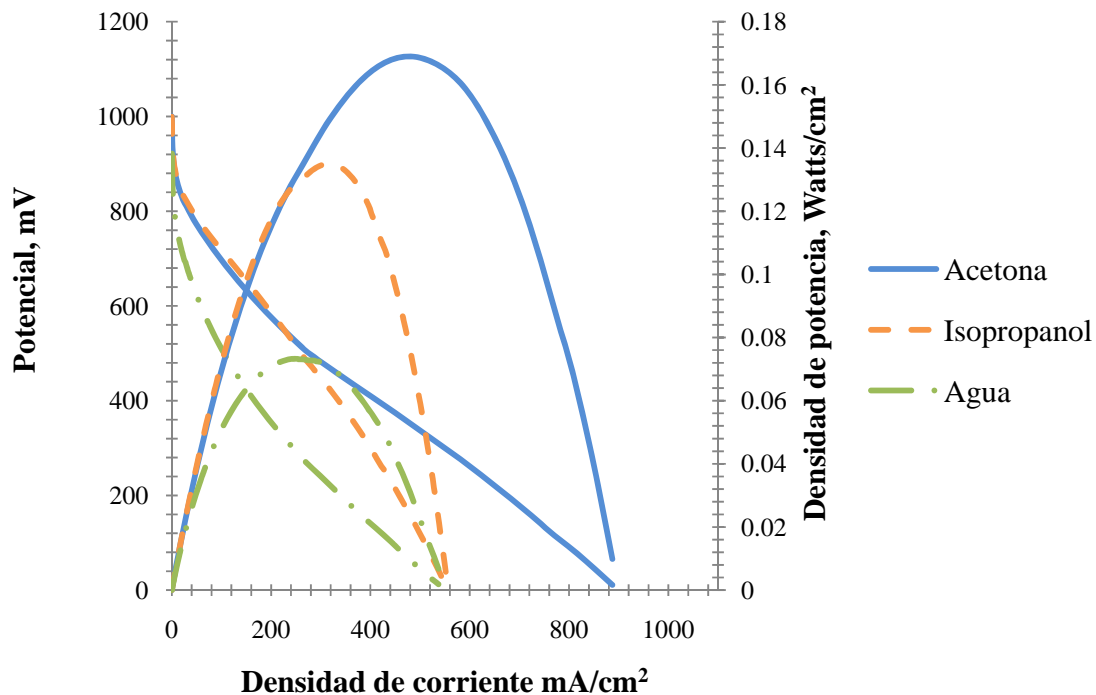
Se elaboraron MEA’s con electrodos de tela variando el solvente usado en la tinta catalítica. Comparada con agua y acetona, el solvente isopropanol arroja un mejor desempeño, y una caída más lenta de potencial, como se aprecia en la figura 3.9; también se observa para las tres MEA’s que no existe una pérdida de potencial importante por la transferencia de masa.



**Figura 3.9** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “B” variando solvente de tinta catalítica depositada en electrodos de tela de carbón por método de aerografía y prensados a 4000lb y 4min

El buen desempeño del isopropanol se puede atribuir a su alta viscosidad que le da mejor estabilidad a la tinta en comparación con la acetona y el agua, la constante dieléctrica del isopropanol está en el rango recomendado [20] para formar una estructura porosa y distribuida, al igual que la acetona.

La figura 3.10 expresa que la MEA preparada por aerografía con electrodos de papel usando como solvente en la tinta al isopropanol, tiene un bajo desempeño y una caída de potencial pronunciada en la etapa de pérdidas por activación, caso contrario con los otros dos experimentos donde la acetona y el agua tienen buen inicio, sin embargo con agua se presenta una caída de potencial pronunciada atribuida a las pérdida óhmicas. La MEA preparada con acetona tiene un buen inicio y una caída lineal del potencial.



**Figura 3.10** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles del diseño experimental “B” variando solvente de tinta catalítica depositada en electrodos de papel de carbón método de aerografía y prensados a 4000lb y 4min.

El punto de ebullición de la tinta juega un papel importante para el método de aerografía, ya que la tinta sufre una diferencia de presión que es la fuerza que con que sale disparada, lo que hace que la tinta de acetona se seque más rápidamente que la tinta preparada con agua.

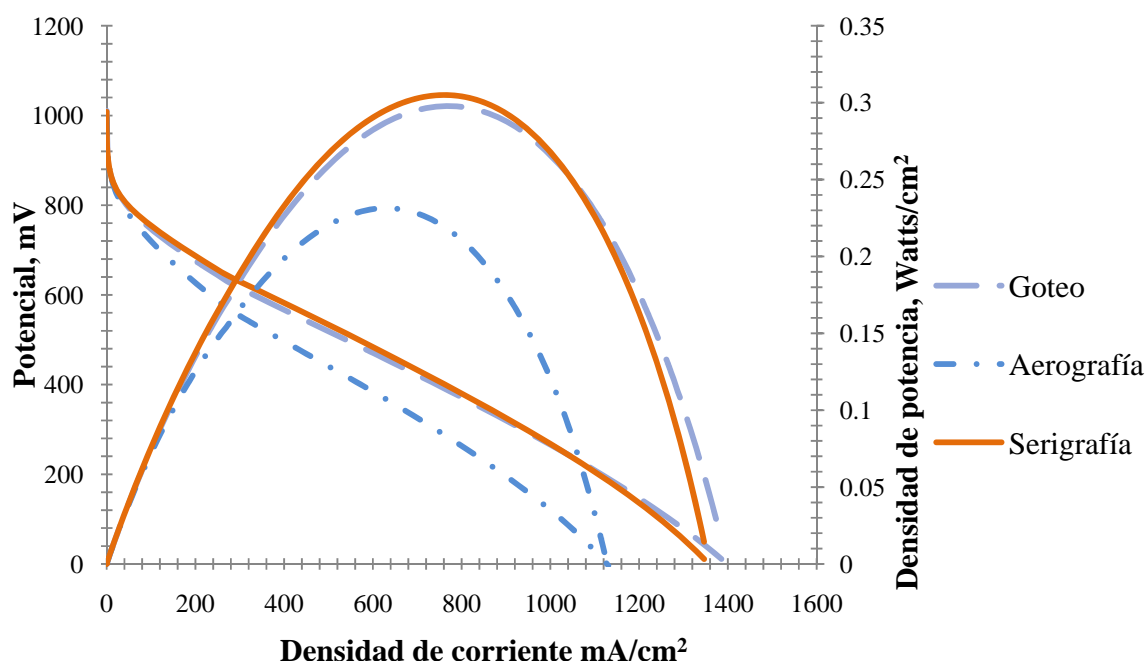
Como se observó la morfología de la tela y del papel carbón y el solvente de la tinta están relacionados como muestran los resultados. Específicamente en el depósito por método de aerografía, el papel siempre mostraba mayor cantidad de tinta que lo atraviesa, alejando al catalizador de la superficie que forma la capa catalítica, ya que comparado con la tela, el papel es más rígido y menos absorbente, por lo que, la tinta mientras sea más líquida, tiene mayor facilidad para atravesarlo. Este comportamiento se puede ver frenado cuando la tinta se seca más rápido o está casi seca al momento de tocar el substrato; situación que ocurre

con la acetona, como se describe en el párrafo anterior; esto explica por qué para el substrato de papel, los comportamientos mejoran cuando el solvente tiene menor punto de ebullición (tabla 1.2), es decir la relación entre el desempeño y esta propiedad del solvente es inversamente proporcional.

### 3.2.3 PRUEBAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL “C”

Las mejores condiciones encontradas en los diseños anteriores fueron utilizadas para la fabricación de los ensamble con el método de serigrafía que resulto ligeramente mejor que el método de goteo. La MEA con el mayor desempeño obtenido fue fabricada por el método de serigrafía, su densidad de potencia máxima calculada es de  $0.303 \text{ Watts/cm}^2$ . La comparación con los otros dos métodos se puede ver en la figura 3.11.

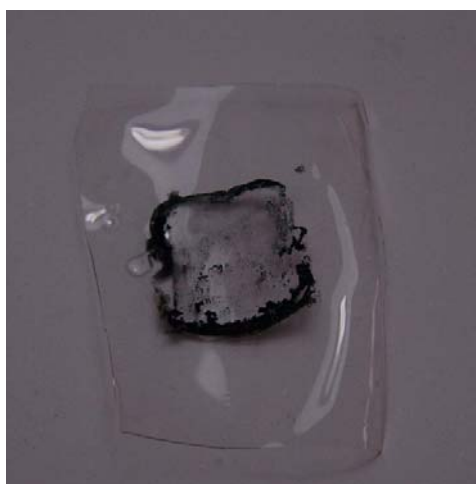
El enfoque de este método será exclusivo para MEA’s con electrodos de tela de carbón, ya que a pesar de variar las condiciones para mejorar los ensambles de papel, sus resultados no superaron las potencias obtenidas con la tela de carbón.



**Figura 3.11** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles fabricados en tela de carbón por los tres métodos de depósito con isopropanol a las mejores condiciones de prensado encontradas, 4000lb y 4min.

Con el propósito de incrementar la potencia máxima obtenida, se varían algunas condiciones con la técnica de serigrafía, tales como el solvente o el soporte de la capa catalítica. El método de serigrafía fue elegido para este propósito debido a sus diversas ventajas: su fácil escalamiento, sus pasos pueden ser automatizados y de rápida aplicación.

El diseño “C” busca comparar el soporte de la capa catalítica, sea en la membrana o en tela de carbón, sin embargo el depósito en la membrana por serigrafía no fue posible ya que la tinta no se depositó homogéneamente (ver figura 3.12). Esta situación llevó a utilizar otro solvente recomendado por la literatura [33], carbonato de propilo. El uso de este solvente, eliminó el problema de homogeneidad de la tinta al depositar en la membrana, sin embargo, el proceso de prensado tuvo complicaciones, la membrana sufrió quemaduras (Ver figura 3.13).

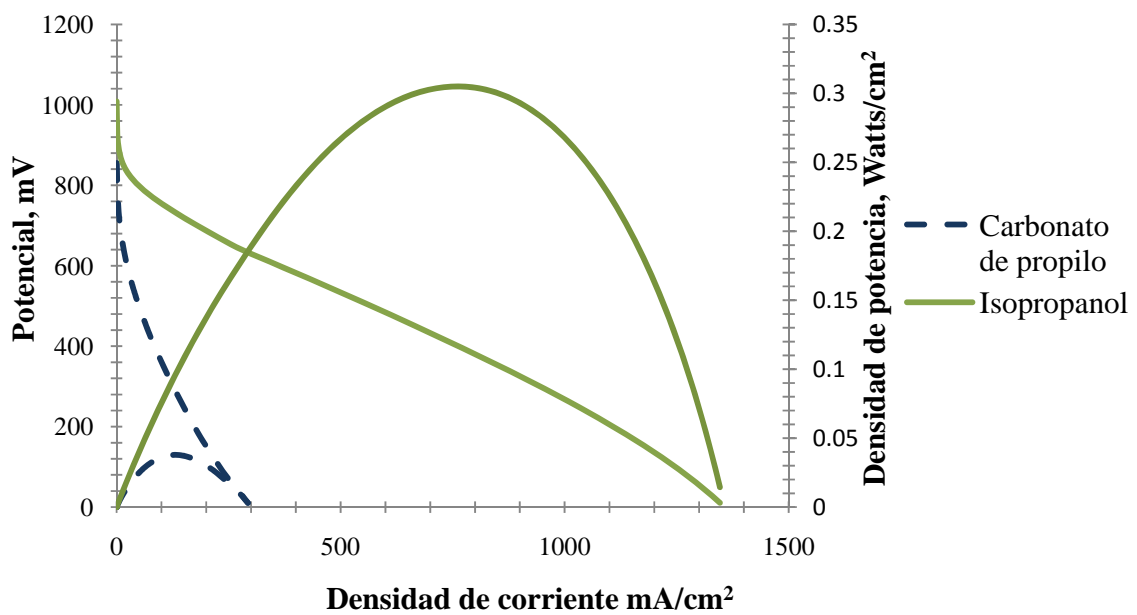


**Figura 3.12.** Membrana Nafion® con tinta catalítica depositada por método de serigrafía con solvente de carbonato de propilo.



**Figura 3.13** Ensamblas membrana-electrodos con capa catalítica depositada en membrana electrolítica preparadas con solvente de carbonato de propilo.

El carbonato de propilo también fue usado como solvente para la preparación de tinta catalítica depositándola en el soporte de carbón, el resultado de las pruebas de desempeño se muestran en la figura 3.14. Dicho solvente se descarta debido a la baja densidad de potencia que provee.



**Figura 3.14** Curva de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de los ensambles fabricados por serigrafía con depósito de tinta en soporte de tela de carbón prensado a 4000lb y 4min.



### 3.3 RESISTENCIA ÓHMICA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

A continuación se presentan los valores de impedancia de los ensambles más representativos del diseño experimental.

Por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica se calcularon las resistencias óhmicas, obteniendo el valor de impedancia real con el intercepto en cero de la parte imaginaria.

En la tabla 3.4 se presentan los valores obtenidos de resistencia óhmica de las MEA's preliminares al diseño experimental, se incluye también los valores de potencia máxima alcanzados por las pruebas de desempeño I-V antes descritas. Estos datos sirvieron para la elaboración del diseño experimental.

**Tabla 3.4** Resultados y condiciones de los métodos de depósito en MEA's preliminares

| Método     | Soporte | Resistencia (Ohmxcm <sup>2</sup> ) | Densidad de potencia máxima (Watts/cm <sup>2</sup> ) | Fuerza prensado (Lb) | Tiempo de prensado (min) |
|------------|---------|------------------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| Goteo      | tela    | 0.42                               | 0.257  | 1000                 | 1.5                      |
| Aerografía | tela    | 0.37                               | 0.246  | 1000                 | 1.5                      |
| Serigrafía | tela    | 0.33                               | 0.271  | 1000                 | 1.5                      |

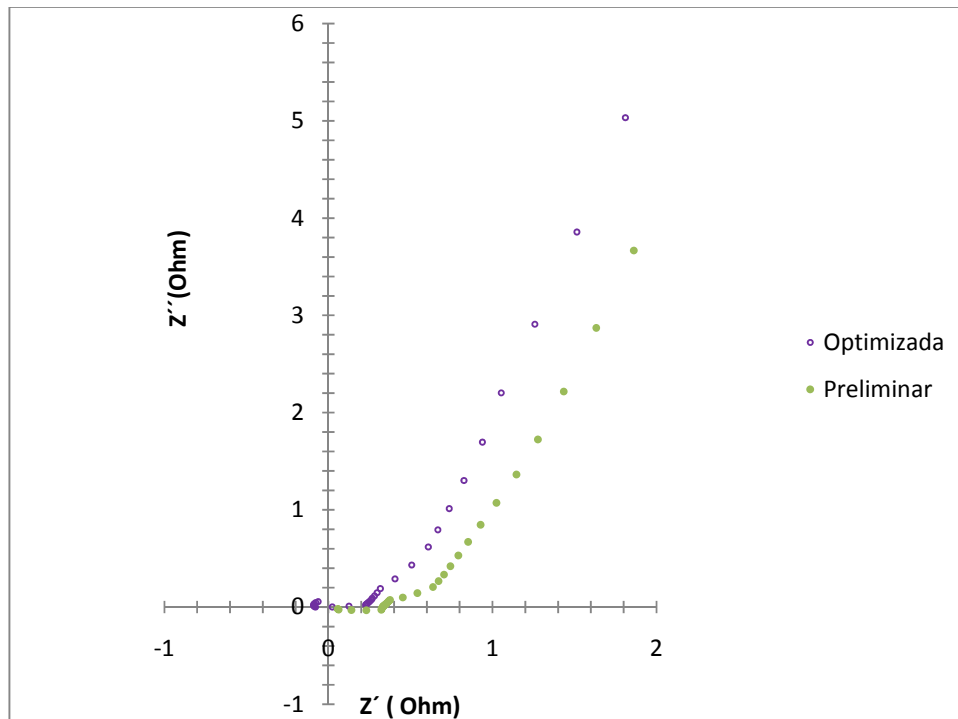
Puede observarse que el método de serigrafía arrojó una menor resistencia, este resultado concuerda con los datos de desempeño donde la potencia máxima es superior a los otros métodos, estos resultados arrojan que el método de serigrafía es el más prometedor.

Cuando las condiciones de fabricación de ensambles son optimizadas y aplicadas al método de serigrafía, los resultados son notablemente mejores (ver tabla 3.5). La densidad de potencia máxima aumentó de 0.27W/cm<sup>2</sup> a 0.305W/cm<sup>2</sup>, además la resistencia óhmica disminuyó considerablemente, de 0.33ohmxcm<sup>2</sup> a 0.02ohmxcm<sup>2</sup>.

**Tabla 3.5** Tabla de resultados y condiciones de los métodos de depósito en MEA's preliminares.

| Método                | Soporte | Resistencia (Ohm $\times$ cm <sup>2</sup> ) | Densidad de potencia Máxima (Watts/cm <sup>2</sup> ) | Densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup> | Fuerza prensado (Lb) | Tiempo de prensado (min) |
|-----------------------|---------|---|--|--|----------------------|--------------------------|
| Serigrafía preliminar | tela    | 0.33  | 0.271  | 623                                      | 1000                 | 1.5                      |
| Serigrafía optimizado | tela    | 0.02  | 0.335  | 798.04                                   | 4000                 | 4                        |

Los espectros de impedancia para las MEA's de serigrafía preliminares y optimizadas son mostrados en la figura 3.15. Cada espectro muestra dos comportamientos, el primero se puede apreciar en el rango de alta frecuencia que es característico del transporte de protones en la capa catalítica [27], el segundo a bajas frecuencias, el espectro comienza a ser vertical, de tal forma que la impedancia es dominada por la impedancia de warburg; este no es un comportamiento ideal capacitivo y se le atribuye a la presencia de hidrógeno en el cátodo por el paso de este gas por la membrana (crossover). [30].



**Figura 3.15** Espectroscopía de impedancia electroquímica, en el rango de 10kHz a 100Hz, para MEA's fabricadas en tela de carbón con método de serigrafía, las condiciones preliminares de prensado son: 1000lb, 1.5min, 120°C, las condiciones óptimas encontradas son: 4000lb, 4min y 120°C.

Por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica también se analizó el efecto de la variación de la fuerza de prensado (tabla 3.6).

**Tabla 3.6** Resultados y condiciones de MEA's de tela y papel al variar fuerza de prensado

| Método | Soporte | Resistencia (Ohm $\times$ cm $^2$ ) | Densidad de potencia máxima (Watts/cm $^2$ ) | Densidad de corriente mA/cm $^2$ | Fuerza prensado (Lb) | Tiempo de prensado (min) |
|--------|---------|-------------------------------------|--|----------------------------------|----------------------|--------------------------|
| Goteo  | tela    | 0.39                                | 0.254  | 674.02                           | 1000                 | 3min                     |
| Goteo  | tela    | 0.402                               | 0.204  | 499                              | 4000                 | 3min                     |
| Goteo  | tela    | 0.38                                | 0.230  | 573.69                           | 7000                 | 3 min                    |
| Goteo  | tela    | 0.523                               | 0.208  | 498.3                            | 10000                | 2 min                    |
| Goteo  | papel   | 0.1                                 | 0.181  | 385.36                           | 334                  | 3min                     |
| Goteo  | papel   | 0.37                                | 0.182  | 521.23                           | 666                  | 3min                     |
| Goteo  | papel   | 0.39                                | 0.214  | 523.05                           | 1000                 | 3min                     |

La resistencia óhmica de la MEA's aumenta con la fuerza de prensado, tanto en electrodos de tela como de papel. Este mismo comportamiento ocurre al aumentar el tiempo de prensado con una fuerza 4000lb, como puede observarse en tabla 3.7. Este comportamiento indica que las condiciones de prensado cambian la morfología de las capas e interfaces dificultando el transporte tanto de electrones como de gases reactantes, situación que conlleva a ineficiencias en celda.

**Tabla 3.7** Resultados y condiciones de MEA's de tela al variar tiempo de prensado

| Método | Soporte | Resistencia (Ohm $\times$ cm <sup>2</sup> ) | Densidad de potencia máxima (Watts/cm <sup>2</sup> ) | Densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup> | Fuerza prensado (Lb) | Tiempo de prensado (min) |
|--------|---------|---|--|--|----------------------|--------------------------|
| Goteo  | tela    | 0.338                                       | 0.171  | 431                                      | 4000                 | 2min                     |
| Goteo  | tela    | 0.402                                       | 0.204  | 499                                      | 4000                 | 3min                     |
| Goteo  | tela    | 0.42  | 0.326  | 791.4                                    | 4000                 | 4min                     |
| Goteo  | tela    | 0.43  | 0.159  | 436.7                                    | 4000                 | 5 min                    |

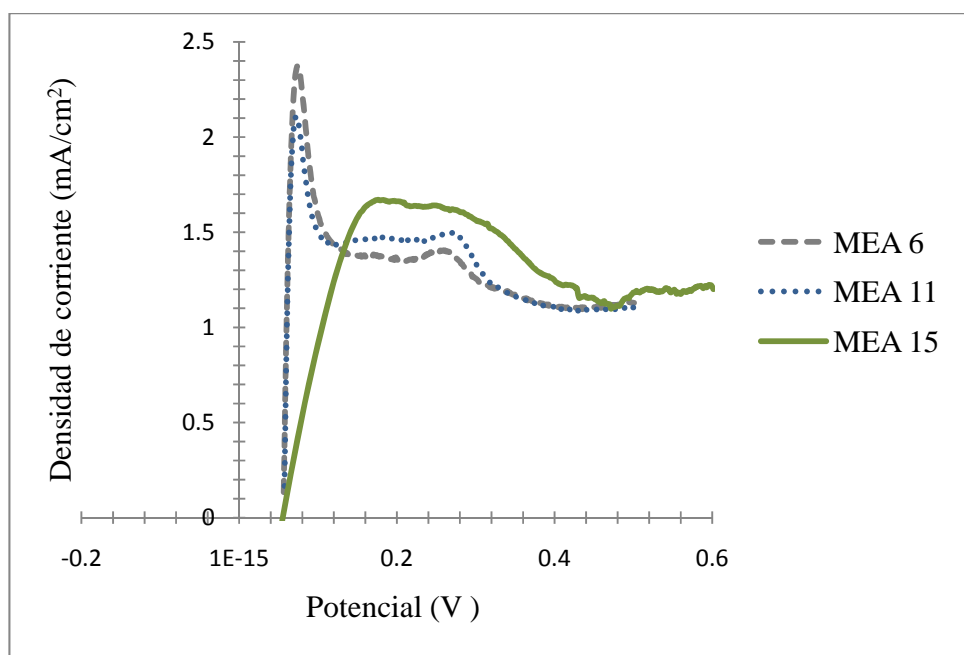
### 3.4 PRUEBAS DE CRUCE DE HIDRÓGENO POR VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL

A continuación se presentan las densidades de corriente límite atribuidas al cruce de hidrógeno de algunos ensambles representativos del diseño experimental (Ver tabla 3.8).

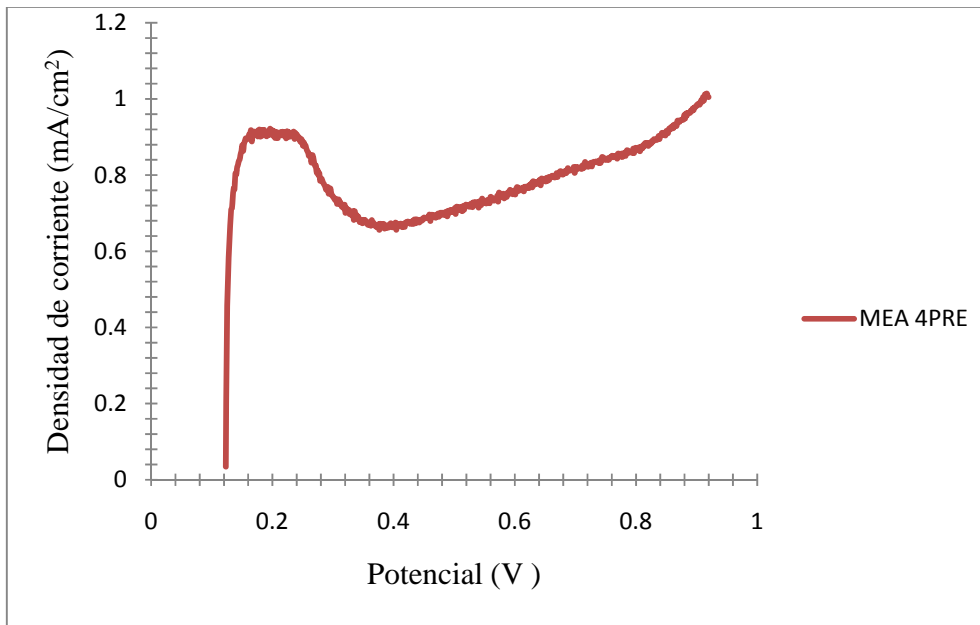
**Tabla 3.8** Resultados de densidad de corriente límite para los ensambles descritos.

| MEA | Método     | Soporte | $i_{\text{CruceH}_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-----|------------|---------|---|
| 6   | Goteo      | Tela    | 1.12  |
| 11  | Goteo      | Tela    | 1.1   |
| 15  | Aerografía | Tela    | 1.24  |

Los valores de densidad de corriente fueron obtenidos según el voltamograma lineal que se muestra en la figura 3.16, en el rango de potencial de 0.3 a 0.4V. Se puede observar que las MEA's de goteo y aerografía presentan comportamientos esperados respecto al cruce de hidrógeno, puede considerarse aceptablemente bajo el valor de densidad de corriente ya que la literatura señala  $15\text{mA}/\text{cm}^2$  como el valor límite para considerar inservible una MEA [30]. Es importante señalar que las MEA's 6, 11 y 15 muestran una pendiente negativa (ver figura 3.16) en el rango de potencial en que se mide el cruce de hidrógeno, esto indica la ausencia de corto circuito en el ensamble. Nótese también que la MEA de aerografía tiene un retraso en su estabilización, la cual alcanza a valores mayores de 0.4V. Las MEA's de goteo tienen comportamientos similares a pesar de ser fabricadas bajo diferentes condiciones.



**Figura 3.16** Voltamograma lineal para cruce de hidrógeno en la celda de combustible tipo PEM. La densidad de corriente límite es el valor correspondiente a potenciales desde 0.3 a 0.4V



**Figura 3.17** Voltamograma lineal para cruce de hidrógeno en la celda de combustible tipo PEM. La densidad de corriente límite es el valor correspondiente a potenciales desde 0.3 a 0.4V

La densidad de corriente del cruce de hidrógeno fue determinada también para la MEA fabricada con electrodos de papel carbón y capa catalítica aplicada por el método de serigrafía. El resultado se muestra en la Figura 3.17.

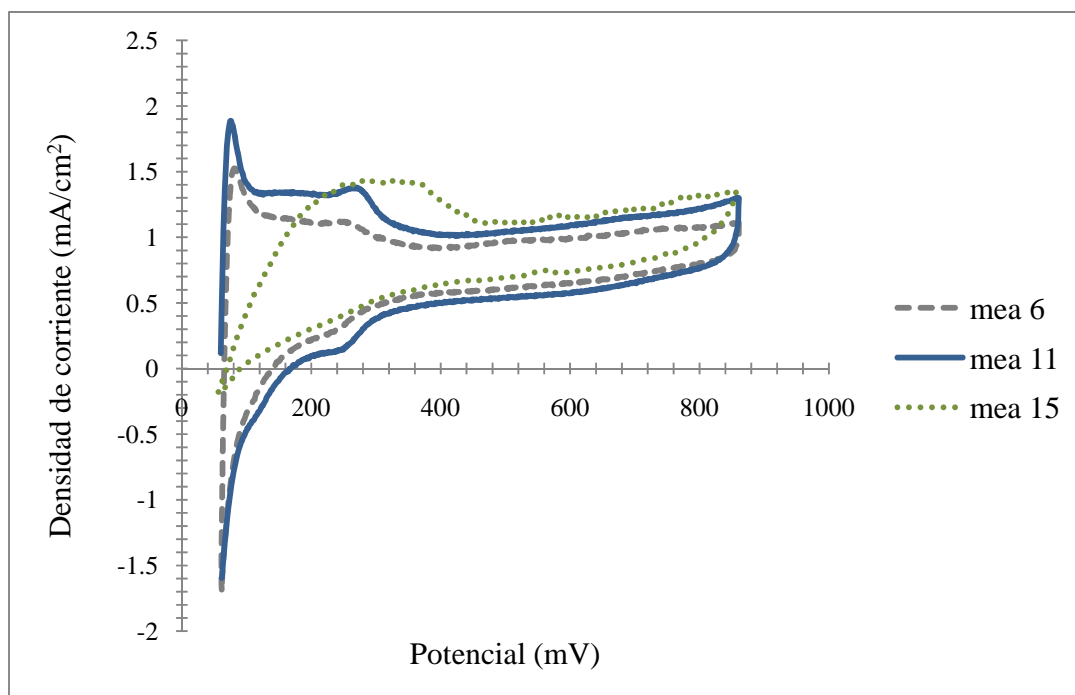
Se observa que la pendiente de la recta, que pasa por el rango de potencial de 0.3 a 0.4V, es positiva. Esto indica que existe corto circuito en el ensamble, lo que significa que el gas hidrógeno está atravesando el electrolito sólido generando reacciones alternas en la parte catódica que disminuye la eficiencia de la celda.

El valor de la resistencia óhmica ( $R_{ohm}$ ) que genera el corto circuito es igual al inverso de la pendiente, en este caso  $R_{ohm}=2411\text{Ohm}\times\text{cm}^2$ .

### 3.5 AREA ELECTROQUÍMICAMENTE ACTIVA POR MEDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

El área electroquímicamente activa de las MEA's fue calculada como se describe en la sección 2.4.1.4. Los datos de la ecuación 1.9 fueron los siguientes:  $L = 0.5\text{g}_{Pt} / \text{cm}^2$ ,  $q =$

210  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  y el valor de  $q$ , (Densidad de carga de adsorción del hidrógeno,  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) fué determinado por medio del área bajo la curva que genera el barrido de potencial en el rango de voltaje en que ocurre a reacción de reducción, considerando que la velocidad de barrido fue de 2mV/s en la prueba de voltamperometría cíclica.



**Figura 3.18** Voltamograma cíclico para calcular el área electroquímicamente activa de tres MEA's fabricadas en tela de carbón.

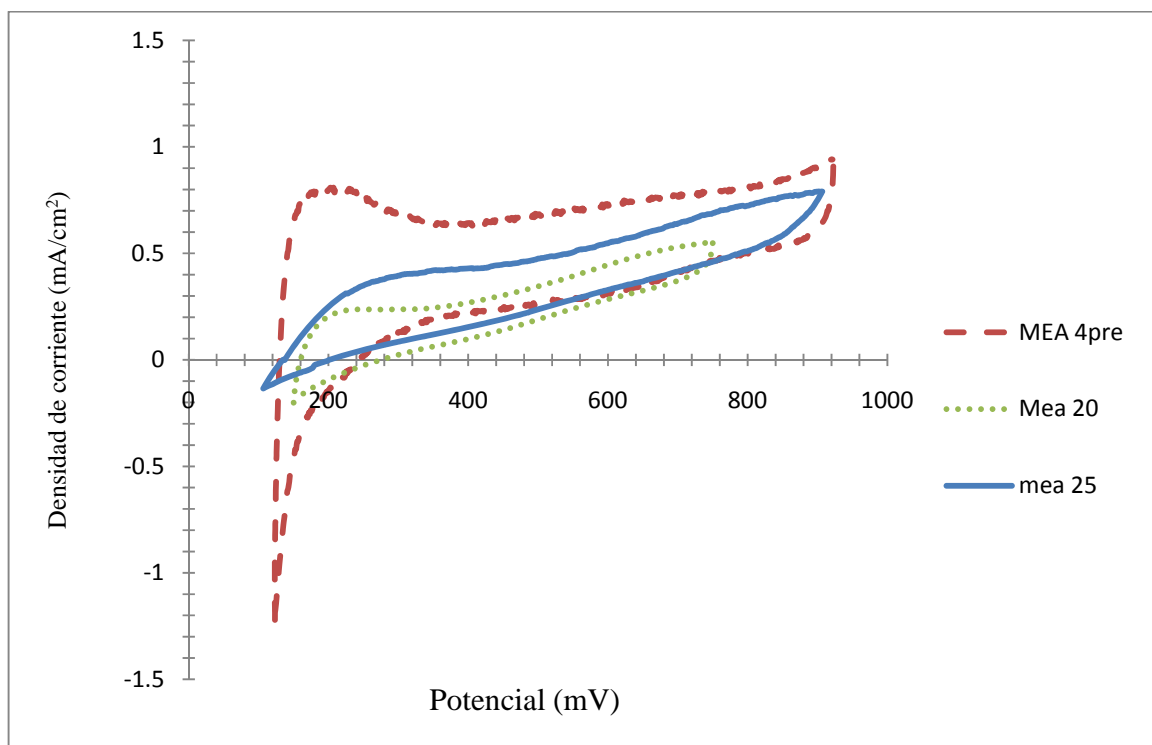
Las curvas para las MEA's 6, 11 y 15 son presentadas en la Figura 3.18, se observa que la MEA 15 no presenta pico de reacción en la región de adsorción del hidrógeno, (barrido de potencial de regreso). Esto indica que esta MEA tiene baja actividad catalítica, significa que los sitios activos del catalizador están bloqueados impidiendo así, que las reacciones se lleven a cabo.

La tabla 3.9 presenta los valores obtenidos del área total de los sitios activos del catalizador durante el funcionamiento de la MEA en la celda de combustible.

**Tabla. 3.9** Resultados de área electroquímicamente activa para los ensambles descritos.

| MEA | Método | Soporte | Área Electroquímicamente Activa (m <sup>2</sup> /gPt) |
|-----|--------|---------|---|
| 6   | Goteo  | Tela    | 37.7  |
| 11  | Goteo  | Tela    | 33.5  |

Para las MEA's 20 y 25, las cuales fueron usadas extensivamente, se comprobó la disminución en desempeño por una reducción en área activa, como puede observarse en la figuras 3.20 y 3.21. Las pruebas de área activa fueron realizadas 12 meses posteriores a la fabricación de las MEA's y previas evaluaciones de desempeño. (Ver Figura 3.19)



**Figura 3.19.** Voltamograma cíclico para calcular el área electroquímicamente activa de tres MEA's con desempeño decaído.



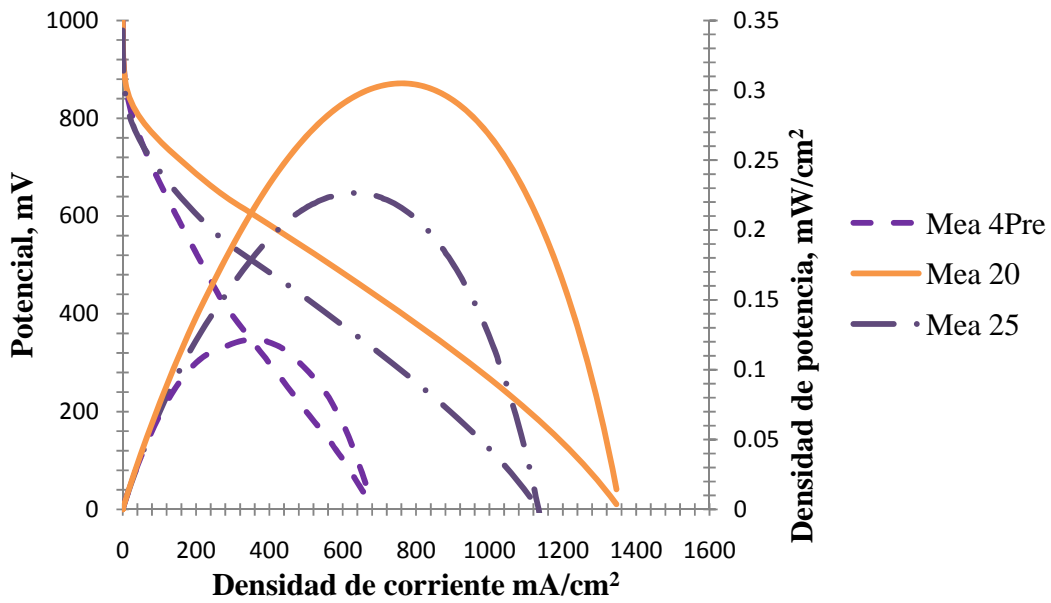
Los resultados del área activa encontrados en las MEA's 4pre, 20 y 25 son presentados en la tabla 3.10, incluye también el método de depósito de tinta catalítica y el soporte utilizado como electrodo.

**Tabla 3.10** Resultados de área electroquímicamente activa para los ensambles descritos.

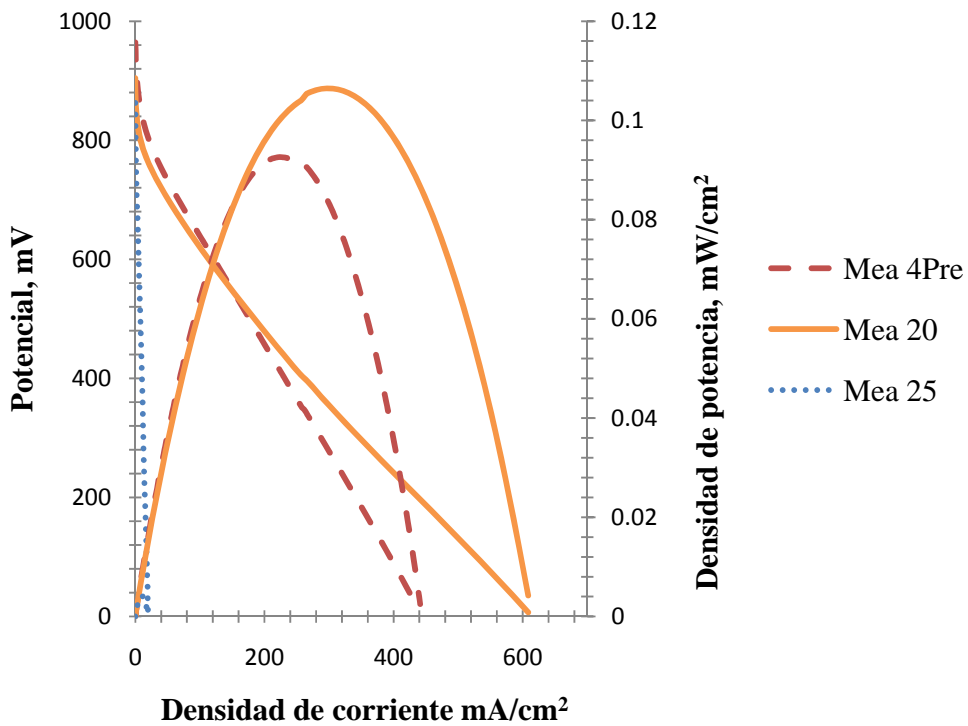
| MEA  | Método     | Soporte | Tiempo de prensado (min) | Fuerza prensado (lb) | Área electroquímicamente activa (m <sup>2</sup> /gPt) |
|------|------------|---------|--------------------------|----------------------|---|
| 4Pre | Serigrafía | Papel   | 1.5                      | 1000                 | 17.5  |
| 20   | Serigrafía | Tela    | 4                        | 4000                 | 5   |
| 25   | Goteo      | Tela    | 3                        | 1000                 | 8.3   |

En base a estos resultados se pudiera pensar que el método de serigrafía no provee buena área de reacción electroquímica; sin embargo, al realizar pruebas de desempeño a los 12 meses posteriores a su fabricación se observa (figuras 3.20 y 3.21) que el valor del área activa se ve afectado por la degradación de la MEA al ser utilizada varias veces ya que su desempeño inicial disminuyó en un 70%, tal es el caso de la MEA 20.

La MEA 4pre, que fue utilizada una vez y almacenada, solo tuvo una caída del 35%. Este argumento se manifiesta en su valor de área activa que es mayor al de la MEA 20, la cual demuestra mejor desempeño.



**Figura 3.20** Curvas de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de las MEA's 4Pre, 20, 25 evaluadas inicialmente.



**Figura 3.21** Curvas de potencial y densidad de potencia vs. densidad de corriente de las MEA's 4Pre, 20, 25 evaluadas a los 12 meses de fabricación.

### 3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de los electrodos con capas catalíticas fabricados por los métodos goteo, aerografía y serigrafía fue observada con microscopia electrónica de barrido. Las imágenes se muestran a continuación, de la figura 3.22 a la 3.27.

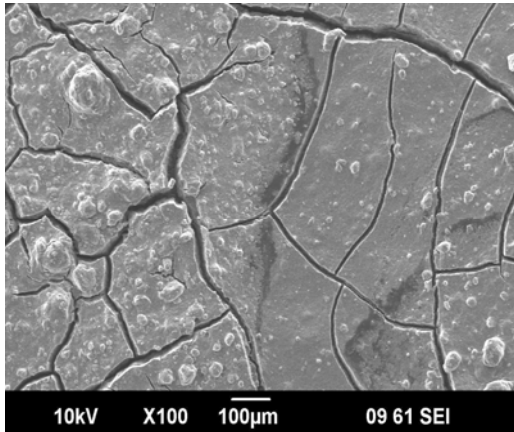
Las figuras 3.22 y 3.23 muestran la imagen de electrodos cargados por el método de goteo, en el electrodo de papel se aprecian en la superficie numerosas y continuas grietas de  $\sim 40\mu\text{m}$  de ancho como resultado del secado de la tinta, así como también aglutinaciones de forma circular de varios tamaños por toda el área, donde el mayor diámetro observado es de  $88\mu\text{m}$ . En el electrodo de tela se observan escasas grietas de  $29\mu\text{m}$  de anchura máxima, los cúmulos de tinta catalítica son numerosos y de formas variadas con el mayor tamaño de  $147\mu\text{m}$ .

Las figuras 3.24 y 3.25 muestran la morfología de los electrodos fabricados por aerografía, donde se observa una diferencia importante en cantidad y tamaño de las grietas. El tamaño de las grietas en papel es de  $23\mu\text{m}$  y en tela de  $70\mu\text{m}$ , los cúmulos de tinta tienen diámetros de  $59\mu\text{m}$  y  $47\mu\text{m}$  respectivamente.

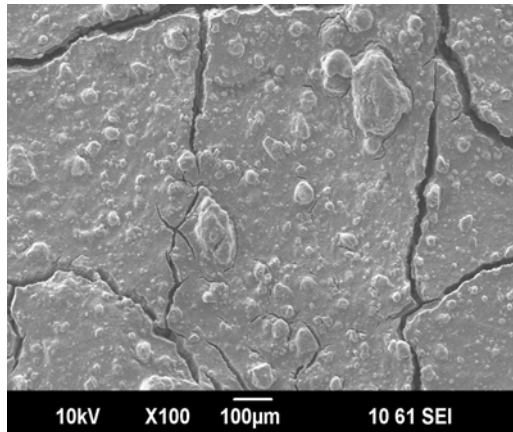
Las figuras 3.26 y 3.27 corresponden a las imágenes de la técnica de serigrafía y se observa que la morfología de la malla quedó moldeada en la capa catalítica, este comportamiento se observa mejor en el electrodo de papel. También se pueden visualizar pocas y pequeñas grietas del  $11\mu\text{m}$  y  $17\mu\text{m}$  en papel y tela respectivamente.

Es importante señalar que la presencia de grietas en la superficie de los electrodos aporta ineficiencias en la MEA, ya que disminuye el área de contacto entre las capas adyacentes. Esta morfología podría verse afectada por el proceso de prensado, cuando la prensa ejerce una determinada fuerza a  $90^\circ$  sobre esta capa, las partículas tienen suficiente espacio para acomodarse, generado por las grietas; sin embargo, esto no garantiza que sea de manera homogénea. Por otro lado, si la superficie es homogénea y la fuerza ejercida sobre ésta también lo es, la homogeneidad es altamente probable.

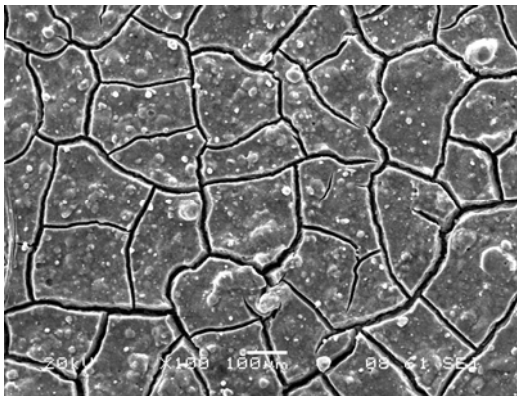
La homogeneidad del catalizador también se ve afectada por los coágulos formados en la superficie de los electrodos, ya que al aglomerarse en un solo punto, resta área de contacto y por lo tanto eficiencia para las reacciones que ahí se llevan a cabo.



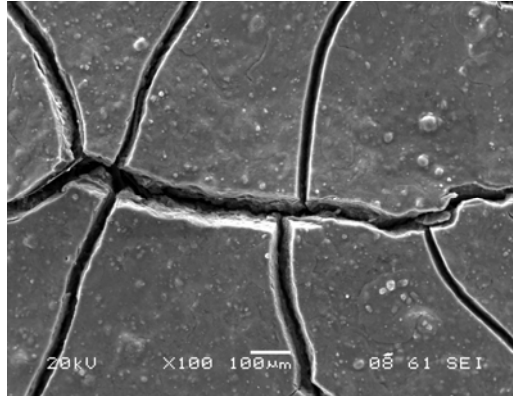
**Figura 3.22** Capa catalítica fabricada por goteo en electrodo de papel



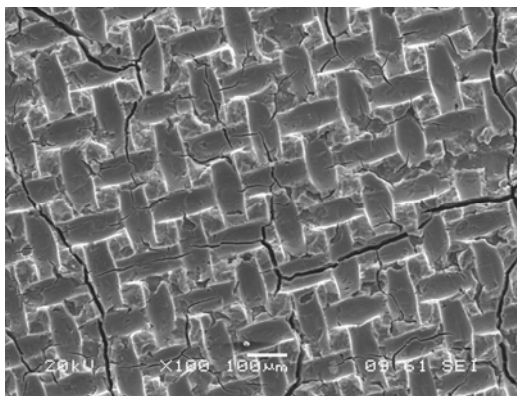
**Figura 3.23** Capa catalítica fabricada por goteo en electrodo de tela



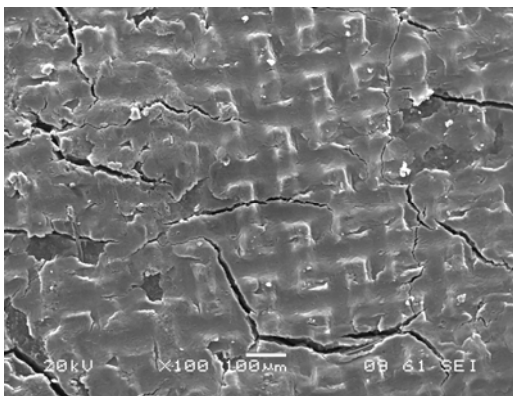
**Figura 3.24** Capa catalítica fabricada por aerografía en electrodo de papel



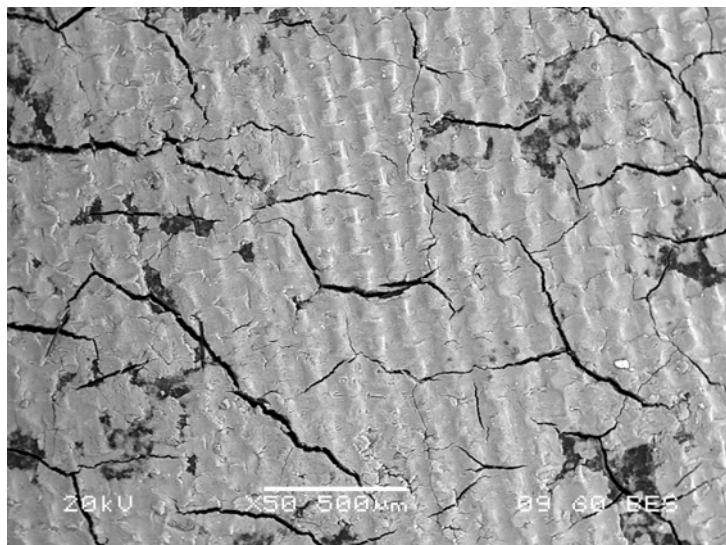
**Figura 3.25** Capa catalítica fabricada por aerografía en electrodo de tela



**Figura 3.26** Capa catalítica fabricada por serigrafía en electrodo de papel



**Figura 3.27** Capa catalítica fabricada por serigrafía en electrodo de tela



**Figura 3.28** Electrodo de tela con capa catalítica depositada por serigrafía vista con microscopía electrónica de barrido por retrodispersión de electrones.

Para la capa catalítica preparada por el método de serigrafía no se observaron coágulos de tinta catalítica tanto en electrodo de papel como en tela, sin embargo para el electrodo de tela se observan mediante microscopía electrónica de barrido por electrones retrodispersados, (BES, back scattering electrons, por sus siglas en inglés) espacios libres de tinta (figura 3.27 y 3.28).

En base a lo discutido anteriormente se observa que los electrodos con mayor cantidad de grietas y con mayor dimensión de estas, alcanzaron ligeramente valores mayores de resistencia óhmica que los electrodos con pocas y pequeñas grietas, el mismo fenómeno sucede con los electrodos de mayores coágulos respecto a los de escasas aglomeraciones de catalizador. Estas observaciones son congruentes también con los datos de desempeños obtenidos de las curvas I-V.

## CONCLUSIONES

En esta tesis, se ha realizado un estudio sobre el efecto de los métodos de preparación de la capa catalítica y condiciones de prensado del ensamble membrana-electrodos para celda de combustible tipo PEM, para determinar una metodología óptima de preparación de los ensambles, que permita obtener un mejor desempeño de la celda de combustible.

Se encontró que cada método de depósito cuenta con diferentes ventajas y desventajas:

En el caso del método de goteo, la ventaja es que se requieren pocos pasos para alcanzar la carga de la capa catalítica, el desperdicio de material es mínimo y se obtiene buen desempeño electroquímico; la desventaja que es un proceso de carga heterogénea lo que provoca una capa catalítica no uniforme, agrietamiento en la superficie y aglomeración del catalizador.

Para el método de aerografía, la ventaja se encuentra en el fácil proceso de deposición y buena distribución de la tinta por todo el electrodo, mientras que la desventaja es un excesivo desperdicio de tinta catalítica, son necesario muchos pasos para alcanzar la carga catalítica requerida, la cantidad de tinta no es controlable, bajo desempeño electroquímico y la morfología muestra bastante agrietamiento en la superficie.

Finalmente, para el método de serigrafía, como ventajas tiene que requiere pocos pasos para alcanzar la carga, es un fácil proceso de deposición, que genera una capa catalítica uniforme con una buena distribución de tinta catalítica, baja resistencia óhmica y excelente desempeño electroquímico, y como desventajas tiene que la cantidad de tinta depositada no es controlable y cierta cantidad de tinta catalítica es desperdiciada

Para el método de aerografía se varió el solvente de la tinta catalítica. El isopropanol presentó mejores resultados para MEA's realizadas con electrodos de tela de carbón, sin embargo, para las MEA's de papel carbón, la acetona mostró mejor desempeño. En general, los resultados obtenidos para MEA's preparadas mediante esta técnica de depósito no fueron satisfactorios.

El proceso de depósito de tinta catalítica en membrana (en lugar de sobre el difusor de gas) requiere una metodología diferente a la presentada, con el fin de obtener una capa catalítica homogénea y de carga controlada. El uso de carbonato de propilo como solvente no permitió fabricar MEA's funcionales con las condiciones y materiales usados en este trabajo.

Para el proceso de prensado, se variaron las condiciones de presión y tiempo, y se encontró que las mejores condiciones fueron 4000lb de fuerza, durante 4 minutos a una temperatura que se mantuvo fija de 120°C.

Las pruebas de desempeño (curvas I-V) y de cruce de hidrógeno realizadas a los diferentes ensambles preparados, permitieron determinar cuáles fueron los ensambles (método de preparación de capa catalítica y condiciones de prensado) con mayor desempeño. En base a los resultados obtenidos, se concluye que las MEA's fabricadas con tela de carbón proveen mejor desempeño que las fabricadas con papel carbón, la jerarquía en desempeño, de mayor a menor, se encontró como se enlista a continuación: serigrafía, goteo y por último aerografía. Cuando el soporte es papel de carbón, las técnicas de goteo y serigrafía mostraron resultados similares entre sí.

El mejor desempeño obtenido mediante este diseño experimental para los diferentes ensambles preparados, de 305mW/cm<sup>2</sup> a 402mV y 760mA/cm<sup>2</sup>, supera a varios valores reportados en la literatura.

Una mejora del método de serigrafía debería estar enfocado a la optimización de acceso hacia los sitios activos de los gases, ya que se demostró que la preparación de la capa catalítica mediante este método permitió reducir las caídas de potencial atribuidas a las pérdidas óhmicas, pero no a las caídas de polarización por activación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Secretaría de Energía, Fondo de Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial, en Foro global de energías renovables, Guanajuato, 2009, Internet 09/10/2009, <http://gref.energia.gob.mx/GREF/Default.aspx?id=623&lang=1>
2. S. Fernandez Valverde, Hydrogen as an energy source to avoid environmental pollution, *Geofisica Internacional*. 41, 223-228, 2002.
3. X. Z. Yuan; H. Wang en *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications*, J. Zhang, Ed.; Springer, Vancouver, 2008; 1-79.
4. National Energy Technology Laboratory, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, EG&G Technical Services Inc., West Virginia, 2004, 1.1-1.34.
5. D. E. Pacheco Catalán, Electropolimerización in situ de polímeros electroconductores en la membrana Nafion para celdas de combustible de metanol directo (DMFC), Maestría en ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
6. J. Y. Verde Gómez, Electrocatalizadores de Pt/C y RuS<sub>2</sub> para la oxidación de hidrógeno en celdas de combustible de polímero intercambiador de protones, Doctorado en ciencia y tecnología ambiental, Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC., México, 2003.
7. J. Ge; A. Higier; H. Liu, Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance, *Journal of power sources*, 159, 922-927, 2006.
8. Z. Zhang; L. Jia, Parametric study of the porous cathode in the PEM fuel cell, *International journal of energy research*, 61, 33-52, 2009.
9. J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, C. Ruiz-Lopez, J.J. Linares, Influence of the Teflon loading in the gas diffusion layer, *Journal application electrochemical*, 38, 793-802, 2008.
10. B. Andreaus; M. Eikerling en *Device and materials modeling in PEM fuel cells*, S.J. Paddison, K.S. Promislow, Ed.; Springer, Berlin/Heidelberg, 2009, 41-90.



11. P. K. Shen, PEM Fuel Cell Catalyst Layers and MEAs, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, J. Zhang, Ed. Springer Vancouver, 2008, 355-374
12. N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Catalyst layer in PEMFC electrodes—Fabrication, characterization and analysis, Chemical Engineering Journal, 29, 31-40, 2007.
13. C. Bock, H. Halvorsen, B. MacDougall, Catalyst Synthesis Techniques, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, J. Zhang, Ed. Springer Vancouver, 2008, 447-478.
14. H. Wendt, E. V. Spinacé, A. Oliveria Neto, M. Linardi, Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development, Quim. Nova, 28, 2005.
15. G. Sasikumar, J. W. Ihm, H. Ryu, Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes, Electrochimica Acta, 50, 601-605, 2004
16. M.H. Kim, C. J. Glinka, S.A. Grot, W. G. Grot, SANS study of the effects of water vapor sorption on the nanoscale structure of perfluorinated sulfonic acid (Nafion) membranes, Macromolecules, 39, 4775-4787, 2006.
17. M.N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion, Electrochimica Acta, 51, 2743-2755, 2006.
18. Q. Yan, H. Toghiani, J. Wu, Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments, Journal of Power Sources, 158, 316-325, 2006.
19. M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, Progress in polymer science, 25, 1463-1502, 2000.
20. R. Fernandez, P. Ferreira-Aparicio, L. Daza, PEMFC electrode preparation: Influence of the solvent composition, Journal of Power Sources, 151, 18-24, 2005.

21. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta, Improved preparation process of very- low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal Electrochemical Society*, 145, 3708-3713, 1998.
22. A.M Chaparro, B. Gallardo, M.A Folgado, A.J Martín, L Daza, PEMFC electrode preparation by electrospray: Optimization of catalyst load and ionomer content, *Catalysis Today*, 143, 237-241, 2009.
23. A.J.-J., Kadjo, P. Brault, A. Caillard, C. Coutanceau, J.-P. Garnier, S. Martemianov, Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation, *Journal of Power Sources*. 172, 613-622, 2007.
24. A. Andrade, M. L. Mora Bejarano, E.F. Cunha, E. Robalinho, M. Linardi. Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 6, 021305-1 - 021305-3, 2009.
25. S, Towne, V. Viswanathan, J. Holbery, P.Rieke, Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology, *Journal of Power Sources*, 171, 575-584, 2007.
26. B. Nakrumpai, K. Pruksathorn, P. Piumsomboon, Optimum condition of membrane electrode assembly fabrication for PEM fuel cells, *Korean Journal of Chemical Enrineering*, 23, 570-575, 2006.
27. P. M. Gomadam, J.W. Weidner, Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Energy Research*, 29, 1133-1151, 2005.
28. K. R. Cooper, V. Ramani, J.M. Fenton, H.R. Kunz, Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells, 2nd Ed, Scribner Associates, Inc., Southern Pines,NC, USA, 2005, 109-147.

29. S.S. Kocha, J. D. Yang, J. S. Yi, Characterization of Gas Crossover and Its Implications in PEM Fuel Cells, *AIChE Journal* 52, 1916-1925, 2006
30. S. Cleghorn, J. Kolde, W. Liu en *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ed. W. Vielstick, H.A. Gasteiger, A. Lamm, New York, 2003; Vol. 3, 568-571.
31. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 51, 5746-5753, 2006
32. T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, M. C. Johnson, *Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*
33. R.D. Mussel, U.S. Patent 5 869 416, 1999
34. H. Tang, S. Wang, S. Ping Jiang, M. Pan, A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 170, 140–144, 2007.
35. E. Sengül, S. Erkan, I. Eroglu, N. Bac, Effect of gas Diffusion Layer Characteristics and addition of pore-forming Agents on the performance of polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Chemical Engineering communications*, 196, 161-170, 2009.
36. J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S. H. Kim, Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems, *Journal of Power Sources*, 165, 667–677, 2007.

## ANEXO

### Resumen de ensambles membrana-electrodos por diferentes autores

ND: No disponible

| Ref | Autor       | Método de Deposición      | Soporte                                     | Contenido de Nafion®                | Contenido de Pt              | Solvente                                  |
|-----|-------------|---------------------------|---|-------------------------------------|------------------------------|---|
| 34  | Haolin Tang | Serigrafía                | Papel carbon                                | 6.7 mL Nafion® al 5%                | 0.2mgPt                      | Agua desionizada                          |
| 12  | Rajalakshmi | Serigrafía (malla 100)    | En un soporte de poliamida y en la membrana | ND                                  | ND                           | Agua desionizada                          |
| 22  | Chaparro    | Electrospray              | Tela carbon con recubrimiento de vulcan     | 15% de Nafion®                      | 0.17mg/cm <sup>2</sup>       | Isopropanol                               |
| 25  | Silas Towne | Inyección de tinta        | Tela de carbon                              | ND                                  | 0.20mgPt                     | Agua, etileno, glicol e isopropanol       |
| 24  | Andrade     | Serigrafía y Aerografía   | Tela de carbon con teflon.                  | 35%                                 | 0.4 y 0.6mg                  | Ester estílico y agua                     |
| 35  | Erce Sengül | Aerografía                | Tela y Papel de carbón                      | 5% peso(0.86 gr de solución Nafion) | 0.4mg Pt/cm <sup>2</sup>     | Agua destilada                            |
| 36  | Jung-Ho Wee | Varios, electrodeposición | ND  | ND                                  | 0.32mg de Pt en cátodo       | Agua                                      |
| 23  | Kadjo       | Carga de tinta con brocha | Tela de carbon                              | 40%                                 | 0.35mg/cm <sup>2</sup> de Pt | Agua                                      |
| 25  | Nakrumpai   | Brocha                    | ND  | ND                                  | 1mg/cm <sup>2</sup>          | ND  |
| 9   | Lobato      | Aerografía                | Papel carbon                                | 0.5mg de PBI                        | 0.5mg Pt                     | ND  |
| 20  | Fernandez   | Aerografía                | Tela de carbon                              | ND                                  | ND                           | Etanol-butyl acetato-glicerina (45,50,15) |
| 12  | Uchida      | Pasta y goteo             | Papel                                       | 1mg/cm <sup>2</sup>                 | 0.5mg/cm <sup>2</sup>        | Butil acetato                             |

ANEXO

Continuación

| Ref | Condiciones de prensado                          | Deposito en:<br>carbon/membrana | Tamaño              | Desempeño   | Condiciones de operacion  |
|-----|--|---------------------------------|---------------------|---|---|
| 34  | T= 125° P= 10MPa,<br>101.325kgf/sqc t=<br>90 seg | Carbón                          | 5x5cm               | 1800mA/cm2  | flujo H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> = 1.2x2 curva I-V<br>fuel cell station G50<br>greenlight                             |
| 12  | ND   | Membrana                        | 30cm <sup>2</sup>   | 400mA/cm <sup>2</sup> a 0.6V<br>(240mW)                 | Temp. Celda 60°C, flujo H <sub>2</sub> y<br>aire, 1.2x2   |
| 22  | ND   | Carbón                          | 4cmx4cm             | 110mA a .5V<br>(55mW)                                   | 80°C celda y gases, constante<br>esteq.H <sub>2</sub> =1.5, O <sub>2</sub> =3   |
| 25  | 2045psi, 125°C por 5 min                         | Membrana                        | 2.25cm <sup>2</sup> | 155mW/cm <sup>2</sup> a<br>0.459V                       | Flujo de H <sub>2</sub> =0.2 L min <sup>-1</sup> ,<br>flujo de O <sub>2</sub> 0.05 L min <sup>-1</sup>                    |
| 24  | Preparada a 125° por 2<br>min 246kg/cm2          | Membrana                        | 25cm <sup>2</sup>   | aprox. 500mA/cm <sup>2</sup><br>0.6V (300mw)            | Tempe. Celda, 70°C,<br>Hidrógeno sat. con vapor<br>agua a 85°C  |
| 35  | 130°C, 250psig, 3min                             | Carbón                          | 5 cm <sup>2</sup>   | 440 mW/cm2 a<br>0.5V                                    | Temp. de la celda 70°C,<br>líneas de transferencia de<br>gases a 60°C, suministro de<br>hidrógeno y oxígeno a 0.1<br>slpm |
| 36  | 130 °C , 140atm y 3 min                          | Membrana                        | ND                  | 0.6A/cm <sup>2</sup> a 0.6V<br>(360mW/cm <sup>2</sup> ) | ND  |
| 23  | 130 °C, 35kg/cm <sup>2</sup> y 90 s              | Carbón                          | 25cm <sup>2</sup>   | 1200mW/cm <sup>2</sup>                                  | Temperatura de la celda<br>85°C. Flujo de H <sub>2</sub> 0.6L/min<br>de O <sub>2</sub> 0.4 L/min                          |
| 25  | 50-100kg/cm2, 130-<br>150°C, 1-5min              | Carbón                          | 5cm2                | 370mW ,<br>175mA/cm2                                    | Temp. celda 60°C  |
| 9   | 1ton, 130°C, 15min                               | Carbón                          | 4.65cm <sup>2</sup> | 1300mWcm <sup>2</sup>                                   | Flujo, 200mL/min de H <sub>2</sub> y<br>400mL/min de oxígeno  |
| 20  | 200bar, 100°C, 1min                              | Carbón                          | 3x3cm               | ND  | temp. Celda 25°C  |
| 12  | 130°C, 7.5Mpa, 1min                              | Carbón                          | 25cm2               | ND  | Temp. celda 50°C, flujo<br>350mL/min  |

ANEXO

Continuación

| Ref | Pruebas electroquímicas                            |  | Pruebas físicas  |
|-----|--|--|--|
| 34  | Impedancia EIS de 10mHz a 100mHz , amplitud 10mV   | Area electroquimicamente activa, voltamperometría ciclica a 20mV/seg                     | SEM y Pt EDAX  |
| 12  | Impedancia EIS de 10mHz a 100mHz , amplitud 5mV    | Voltamperometría ciclica, 15mV/s   | DES, SEM, rayos XRF, EDAX                              |
| 22  | Activacion por 24hr, con 1A de demanda             | voltamperograma 30cm <sup>3</sup> /min, EG&G, PARC, model 263A                           | TEM, 3.8mm   |
| 25  | Curvas de polarización                             | ND   | SEM, TEM   |
| 24  | Curvas de polarización y potencia, galvanostáticas | ND   | SEM  |
| 35  | Voltamperometria e impedancia                      | La activación con pulsos de 0.5V hasta alcanzar el estado estable en un lapso de 5-6 hrs | ND   |
| 36  | Curvas de polarización                             | ND   | ND   |
| 23  | Curvas de polarización                             | ND   | ND   |
| 25  | curvas de polarizacion                             | ND   | SEM  |
| 9   | Activacion por 24Hr, 0.5V y a 125°C                | Curvas de polarizacion, potenciodinamicas  | Porosimetria de mercurio, SEM, nivel de hidrofobicidad |
| 20  | ND   | curvas de polarización   | SEM y EDAX   |
| 12  | Curvas de polarización                             | ND   | ND   |