



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO

División de Ciencias e Ingeniería

**Evaluación de un electrocatalizador basado en platino
soportado en nanotubos de carbón, en una celda de
combustible tipo PEM.**

TESIS RECEPCIONAL

Para obtener el grado de

Ingeniero en Sistemas de Energía

PRESENTA

GENER RODOLFO HERNÁNDEZ BALAM

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ YSMAEL VERDE GÓMEZ

Chetumal, Quintana Roo, México, Febrero 2013.



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
División de Ciencias e Ingeniería

Tesis elaborada bajo la supervisión del Comité de Asesoría y aprobada como requisito parcial, para obtener el grado de:

INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

COMITÉ

Director: Dr. José Ysmael Verde Gómez _____

Asesor: Dr. Joel Omar Yam Gamboa _____

Asesor: M.E.S. Roberto Acosta Olea _____

Chetumal, Quintana Roo, México, Febrero 2013.

DEDICATORIA

A mis padres.

Leodegario Hernández y Euan

María Celia Balam y Pool

Hermanos.

Andy Leonardo

Leonorilda

Cesar Augusto

Leodegario

Flor del Carmen

Su apoyo y ejemplo de vida son fuente de inspiración para continuar adelante en el camino.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al director de Tesis Dr. José Ysmael Verde Gómez por todo el apoyo brindado en la elaboración de este trabajo de investigación así como a su equipo de trabajo.

- Ligia Torres Rivero por su apoyo en el Lab. Química del ITC.
- Dra. Mascha A. Smit y M.C. Tanit Toledano, Centro de Investigación Científica de Yucatán, por su apoyo en la obtención micrográficas de SEM y fabricación de ensamblés.

Al Fondo Mixto CONACYT – Gobierno del Estado de Puebla por la beca otorgada y el apoyo financiero para la elaboración de esta investigación bajo el proyecto CONACYT PUE 2004-CO2-13.

Al COQCYT por el apoyo financiero otorgado al considerar este trabajo en el programa de apoyos económicos complementarios para tesis de investigación 2009.

Externo mis agradecimientos a la División de Ciencias e Ingeniería de la Universidad de Quintana Roo por el apoyo que siempre me fue brindado en todo momento en el desarrollo y conclusión de este trabajo, como el beneficio del Programa de Apoyo a la Titulación 2007 e impresiones del trabajo final. En particular a los Profesores que con sus consejos y sugerencias siempre fueron importantes.

- Dr. Joel Omar Yam Gamboa
 - M.S.E. Roberto Acosta Olea
-

ÍNDICE

Tema	Pág.
RESUMEN	I
JUSTIFICACIÓN	II
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.2 Fuentes renovables de energía.	2
1.3 Celdas electroquímicas.....	3
1.4 Celdas de combustible.....	5
CAPÍTULO II	9
MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Celda de combustible de membrana de intercambio de protones.	9
2.2 Componentes de una PEMFC.	11
2.2.1 Placa colectora de corriente.....	11
2.2.2 Capa difusora de gas (CDG).....	12
2.2.3 Capa catalítica (CC).....	12
2.2.3.1 Electrodo.	13
2.2.3.2 Técnicas de deposición de la tinta catalítica.....	14
2.2.4 Membrana conductora de protones.....	15
2.2.5 Ensamble membrana-electrodo (EME).....	16
2.2.6 Catalizador de Pt.....	17
2.2.7 Material de soporte.....	18
2.2.8 Nanotubos de carbón (NTC) como material de soporte.	19
2.2.8.1 Obtención de NTC por el método de Spray Pyrolysis.....	22
2.2.8.2 Síntesis del Pt/NTC.	24
2.3 Métodos de caracterización.	26
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	26
2.3.2 Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS).	27
2.4 Comportamiento de la PEMFC.	28

2.4.1	Parámetros ideales.	28
2.4.2	Curva de polarización.....	28
2.4.3	Voltaje en la celda de combustible.	31
HIPÓTESIS		33
OBJETIVO GENERAL		33
OBJETIVOS PARTICULARES.....		33
CAPÍTULO III		34
MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....		34
3.1	Capa difusora de gas.....	34
3.2	Elaboración de electrodos.	34
3.2.1	Cálculo de carga de Pt.....	39
3.3	Caracterización física y análisis de electrodos.	40
3.3.1	Microscopía electrónica de barrido.....	40
3.3.2	Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva.	40
3.4	Activación de membranas.....	41
3.5	Ensamblés membrana-electrodo.	45
3.5.1	Elaboración de EME.....	45
3.6	Evaluación de electrodos.....	47
3.6.1	Celda de combustible tipo PEM.	47
3.6.2	Pruebas experimentales.....	48
3.6.2.1	Pruebas potenciodinámicas.....	49
CAPÍTULO IV.....		52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		52
4.1	Caracterización del Pt/NTC.	52
4.2	Electrodos elaborados.	54
4.3	Caracterización física y análisis de electrodos.	55
4.3.1	SEM.	55
4.3.2	EDS.....	60
4.4	Ensamblés membrana-electrodo.	64
4.5	Módulos de evaluación.	66
4.6	Evaluación de comportamiento de electrodos.	66

4.6.1	Parámetros cinéticos de las curvas de polarización.....	66
4.6.2	Curvas de polarización.....	69
CAPÍTULO V		79
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		79
REFERENCIAS.....		81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
Figura 1.1 Esquema de una celda electroquímica con flujo eléctrico generada por una reacción redox espontánea.	4
Figura 1.2 Diagrama esquemático de la clasificación de las celdas electroquímicas.	4
Figura 1.3 Vehículo Honda Clarity.....	8
Figura 2.1 Representación esquemática de la PEMFC incluyendo las reacciones de media celda ROH y RRO.	10
Figura 2.2 Representación esquemática de la estructura de una PEMFC.	11
Figura 2.3 Técnicas de deposición de tinta catalítica: (a) Impregnación, (b) Spray, (c) Electrospray, [33].	14
Figura 2.4 Representación esquemática de la estructura molecular del Nafion®.	16
Figura 2.5 Representación esquemática del EME.	17
Figura 2.6 Láminas de grafito y geometría de los de NTC [13-15].	20
Figura 2.7 NTC de pared sencilla y pared múltiple.....	21
Figura 2.8 Montaje del sistema de aspersion pirolítica.....	23
Figura 2.9 Crecimiento de los NTC por descomposición química del Ferroceno.	24
Figura 2.10 Difracción de rayos-X descrita por la ley de Bragg.....	27
Figura 2.11 Curva característica de una PEMFC en condiciones de operación estándar.	29
Figura 3.1 Fotografía de los componentes de la tinta catalítica, de izquierda a derecha: Pt/NTC, Pt/Vulcan XC-72R, solución de Nafion® 117, etanol.....	35
Figura 3.2 Fotografías en donde se observa la obtención de peso de los componentes de la tinta catalítica: (a, b) Electrocatalizador, (c, d) Solución de Nafion®, (e, f) Etanol.	36
Figura 3.3 (a) Agitador magnético, (b) Tinta catalítica.....	36

Figura 3.4 Representación esquemática del proceso de elaboración de electrodos.....	38
Figura 3.5 Fotografía del microscopio electrónico de barrido.....	41
Figura 3.6 Montaje del equipo para la activación de las membranas de Nafion® 117.	42
Figura 3.7 Fotografías del tratamiento en solución química de las membranas de Nafion® 117.	43
Figura 3.8 Fotografías que muestran el posicionamiento de los electrodos y la membrana de Nafion® 117 entre las placas de acabado espejo, previo al prensado en caliente.....	46
Figura 3.9 (a) Prensa hidráulica, (b) Placas de calentamiento, (c) Prensado. .	46
Figura 3.10 Diagrama esquemático de la monocelda de combustible.	47
Figura 3.11 Fotografías de la monocelda de combustible experimental tipo PEM: (a) Rejillas de oro en contacto con los bloques de grafito, (b) Celda ensamblada con un EME en el interior.	48
Figura 3.12 Fotografías que muestran: (a) Montaje del equipo implementado para las pruebas experimentales, (b) Flujómetro, y (c) Manómetro.	49
Figura 3.13 Estación de trabajo.....	50
Figura 3.14 Diagrama esquemático de las pruebas experimentales.	51
Figura 4.1 Micrografías TEM de los NTC limpios.	52
Figura 4.2 Micrografías TEM de la muestra de Pt/NTC.....	53
Figura 4.3 SEM de una muestra de Pt/NTC.....	53
Figura 4.4 Micrografías de SEM: (a, b, c, d) Pt/NTC1 (0.16 mg/cm ² Pt); (e, f, g, h) Pt/C1 (0.1 mg/cm ² Pt).	56
Figura 4.5 Micrografías de SEM: (a, b, c, d) Pt/NTC2 (0.38 mg/cm ² Pt); (e, f, g, h) Pt/C2 (0.4 mg/cm ² Pt).	59
Figura 4.6 Micrografía mostrando las zonas tomadas para el análisis de EDS: (a) Pt/NTC1, (b) Pt/NTC2, (c) Pt/C1, (d) Pt/C2.....	60
Figura 4.7 Patrones EDS: (a) Pt/NTC1, (b) Pt/NTC2, (c) Pt/C1, (d) Pt/C2.	61
Figura 4.8 Mapeo usando EDS del Pt.	63
Figura 4.9 Fotografía de un EME.	64
Figura 4.10 Micrografías de SEM de un EME: (a) Fibras de carbón de la CDG, (b) CC, (c) Membrana de Nafion®.....	65
Figura 4.11 Ajuste de curvas: Regresión (·····), experimentales ().	68

Figura 4.12 Módulo 1 de evaluación.	70
Figura 4.13 Módulo 2 de evaluación.	72
Figura 4.14 Módulo 3 de evaluación.	73
Figura 4.15 Módulo 4 de evaluación.	75
Figura 4.16 Módulo 5 de evaluación.	76
Figura 4.17 Comportamiento del EME06 en la monocelda de combustible con una carga resistiva de 1.5 Ω durante 1 h en operación.	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Pág.
Tabla 1.1 Generación de electricidad a nivel mundial [18].	1
Tabla 1.2 Generación de electricidad a nivel nacional [19].	2
Tabla 1.3 Clasificación de las celdas de combustible [27].	7
Tabla 2.1 Valores de las propiedades del Pt [43].	18
Tabla 2.2 Características de negros de humo empleados como material de soporte [31].	19
Tabla 4.1 Electrodo elaborado.	54
Tabla 4.2 Resultados del análisis cuantitativo de Pt en los electrodos.	62
Tabla 4.3 Disposición de los electrodos en los EME.	64
Tabla 4.4 Módulos de evaluación.	66
Tabla 4.5 Coeficientes de determinación.	68
Tabla 4.6 Parámetros cinéticos de las curvas de regresión del EME01 y EME02.	70
Tabla 4.7 Parámetros cinéticos de las curvas de regresión del EME03 y EME04.	72
Tabla 4.8 Parámetros cinéticos de las curvas de regresión del EME05 y EME06.	74
Tabla 4.9 Parámetros cinéticos de las curvas de regresión del EME01 y EME07.	75
Tabla 4.10 Parámetros cinéticos de las curvas de regresión del EME03 y EME04.	76

RESUMEN

Este trabajo presenta la evaluación de comportamiento de un electrocatalizador basado en platino soportado en nanotubos de carbón (Pt/NTC), en una celda de combustible de membrana de intercambio protónico, mediante curvas de polarización.

Se elaboraron electrodos con Pt/NTC y electrodos con Pt/Vulcan[®] XC-72R, a fin de comparar el comportamiento de ambos electrocatalizadores. La caracterización fisicoquímica de los electrodos, se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva. Fueron elaborados ensambles membrana-electrodo (EME) mediante el método de prensado en caliente utilizando membranas de Nafion[®] 117. Se realizaron pruebas potenciodinámicas a los EME en una monocelda de combustible tipo PEM para la generación de curvas de polarización, las cuales se consideraron para evaluar el comportamiento de los electrodos de Pt/NTC.

Los resultados mostraron que, el Pt/NTC presenta un buen comportamiento en el ánodo de la celda a baja carga de Pt y en el cátodo ante un incremento de carga. No obstante, en comparación con el Pt/Vulcan[®], se observó un comportamiento general menor de los electrodos de Pt/NTC, que de acuerdo al análisis y a la investigación realizada, se debe a la significativa resistencia óhmica de estos electrodos, y probablemente al bloqueo de sitios activos por la formación de aglomerados del platino; otra causa se puede atribuir a las propiedades intrínsecas del Pt/NTC. El análisis de resultados, expone algunos factores que podrían considerarse en trabajos futuros relacionados a la aplicación de materiales basados en Pt/NTC en PEMFC, a fin de mejorar el desempeño de la celda. Cabe mencionar, que la síntesis y caracterización del electrocatalizador evaluado, fue llevado a cabo por el grupo de investigación del Dr. Ysmael Verde Gómez.

JUSTIFICACIÓN

Entre las celdas de combustible, la celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ha despertado gran interés debido a su alta densidad de potencia, alta eficiencia, breve periodo de arranque, y su buena relación potencia-peso; por lo que han sido consideradas como la mejor opción alterna para la generación energía eléctrica en medios de transporte, dispositivos electrónicos portátiles, y en sistemas estacionarios de baja y mediana potencia [1-8]. Sin embargo, una de las principales barreras que limita su amplia comercialización, es su alto costo, relacionada directamente con la utilización de catalizadores caros como el Pt [8,9], pero indispensable por su alta actividad catalítica en las reacciones electroquímicas en los electrodos de la celda.

Las investigaciones se han enfocado en optimizar la utilización del Pt [9-11] con la reducción en la cantidad del mismo, mediante la aplicación de electrocatalizadores basados en Pt/NTC como una alternativa a los convencionales de Pt sobre carbón (Pt/C) [12,13], a fin de disminuir los costos y mejorar el desempeño de la PEMFC. Los NTC, presentan interesantes propiedades y características físicas, electroquímicas, alta área superficial, y dimensiones nanométricas [14-17], que los hacen atractivos como material de soporte. Por lo anterior, este trabajo tiene como principal objetivo, la evaluación de comportamiento de un electrocatalizador basado en Pt/NTC en una PEMFC.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La generación de energía eléctrica a través de fuentes alternas, es un tema de vital importancia en la actualidad. Debido a las reservas finitas que se han previstos de hidrocarburos, se deben llevar a cabo acciones adecuadas a fin de evitar crisis futuras.

Los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón), son quemados en centrales termoeléctricas o en motores de combustión interna generando grandes cantidades de dióxido de carbono (CO₂), uno de los componentes más representativos de los gases de efecto invernadero.

En el panorama internacional, los combustibles fósiles se han mantenido como la principal fuente para la generación de electricidad, seguida de la hidroeléctrica, y nuclear, respectivamente. Las energías renovables y alternas (solar, eólica, geotérmica, biomasa, celdas de combustible) por su parte, representan sólo el 2.17% del total generado (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Generación de electricidad a nivel mundial [18].

Fuente	%
Petróleo, gas natural, carbón	66.36
Hidroeléctrica	16.35
Nuclear	15.12
Energías renovables y alternas	2.17

El panorama nacional, muestra la misma tendencia, con la contribución de la geotermia (Tabla 1.2) [19]. En México, no obstante al gran potencial de las fuentes renovables, su participación ha sido marginada para calefacción y generación eléctrica en menor escala [20]. Tomando en cuenta que los combustibles fósiles son finitos, es evidente que el suministro de energía por medios convencionales, no crecerá a la par con la demanda de los diferentes sectores del país.

Tabla 1.2 Generación de electricidad a nivel nacional [19].

Tipo de planta	%
Termoeléctrica	75.80
Hidroeléctrica	13.24
Nuclear	6.44
Geotérmica	4.42
Eólica	0.10

A pesar de que las tecnologías convencionales se han caracterizado por su madurez y confiabilidad, sus fuentes primarias están concentradas en ciertas regiones, lo que ha ocasionado su uso indiscriminado, y por consiguiente, un daño ecológico irreversible. Es importante la investigación y desarrollo de fuentes alternas eficientes, que en primera instancia, minimicen la dependencia hacia los hidrocarburos, y que a mediano y largo plazo, se logre mantener un equilibrio haciendo un uso eficiente y sustentable de los recursos energéticos.

1.2 Fuentes renovables de energía.

Son aquellas que se encuentran disponibles en el medio ambiente, son prácticamente inagotables, regenerativas, y no generan contaminantes en su proceso de conversión a una forma de trabajo útil.

Las energías renovables (ER): solar, eólica, hidráulica, biomasa, y geotermia, son consideradas inagotables, ya que en principio son originadas por la radiación solar directa e indirecta o por el calentamiento de la superficie de la tierra y atmósfera. Considerando que el Sol tiene una vida infinita para los tiempos de la vida humana, también se considera infinito el recurso de las ER. Son regenerativas, debido a que una vez utilizado el recurso disponible, éste retorna al ambiente en forma de calor, cumpliendo así un ciclo ambiental. Al provenir de un recurso natural y por su aprovechamiento en el sitio, no producen contaminantes [21]. No obstante, uno de sus inconvenientes, es su baja densidad energética, por lo que es necesario grandes áreas para que tecnologías como la solar y la eólica, generen potencias de unos cuantos

megaWatts (MW). Adicionalmente, tienen costos iniciales de inversión elevados en algunos casos, sin embargo, requieren de bajos costos de operación y mantenimiento.

En el esquema de las tecnologías alternas, se encuentran las celdas de combustible, que han presentado un gran avance de desarrollo en los últimos años, lo que ha permitido que sean consideradas como sistemas de generación de electricidad limpia y viable en varias aplicaciones. No emiten gases contaminantes, y presentan mayor eficiencia que los sistemas convencionales.

1.3 Celdas electroquímicas.

Una celda electroquímica, es un dispositivo experimental en la que se lleva a cabo una reacción redox (óxido-reducción) entre dos sustancias reactivas en contacto, el cual se produce de acuerdo a la naturaleza de dichas sustancias. La celda, se compone de dos electrodos, ánodo y cátodo, separados por una fase electrolítica como medio para la transferencia de iones. En el ánodo, se lleva a cabo el proceso de oxidación que consiste en la pérdida de electrones de un elemento (catalizador) debido al aumento en su número de oxidación. En el cátodo, se lleva a cabo el proceso de reducción debido a que el catalizador tiene una ganancia de electrones presentando una disminución en su número de oxidación [22].

Existen dos clases principales [23]:

- **Celdas voltaicas o galvánicas:** Son aquellas que a partir de una reacción redox espontánea, generan un flujo de electrones (corriente eléctrica), el cual puede ser utilizado para realizar un trabajo. Las medias reacciones, ocurren en compartimentos separados (medias celdas) donde los electrodos están en contacto con sustancias reactivas diferentes. Los electrones se transfieren del ánodo al cátodo a través de un circuito eléctrico externo, debido a una diferencia de potencial (FEM, fuerza electromotriz) que existe entre los electrodos, el cual proporciona la fuerza que impulsa a los e^- a lo largo del circuito. La Figura 1.1, muestra un esquema representativo del funcionamiento de una celda voltaica. Dentro de esta clasificación, se encuentran las baterías y celdas de combustible.

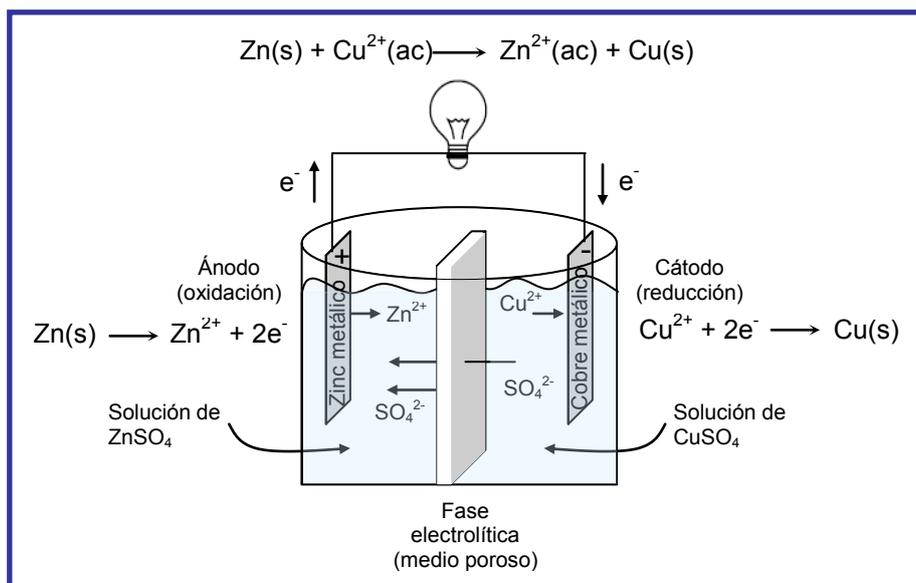


Figura 1.1 Esquema de una celda electroquímica con flujo eléctrico generada por una reacción redox espontánea.

- **Celdas electrolíticas:** Son aquellas que a partir de una corriente eléctrica externa, aplicada a una sustancia mediante los electrodos, producen una reacción redox, con la posibilidad de formar nuevas sustancias. Los procesos de este tipo, se llaman reacciones de electrólisis y se llevan a cabo en celdas electrolíticas ó electrolizadores.

La Figura 1.2, muestra un esquema general de la clasificación de las celdas electroquímicas.

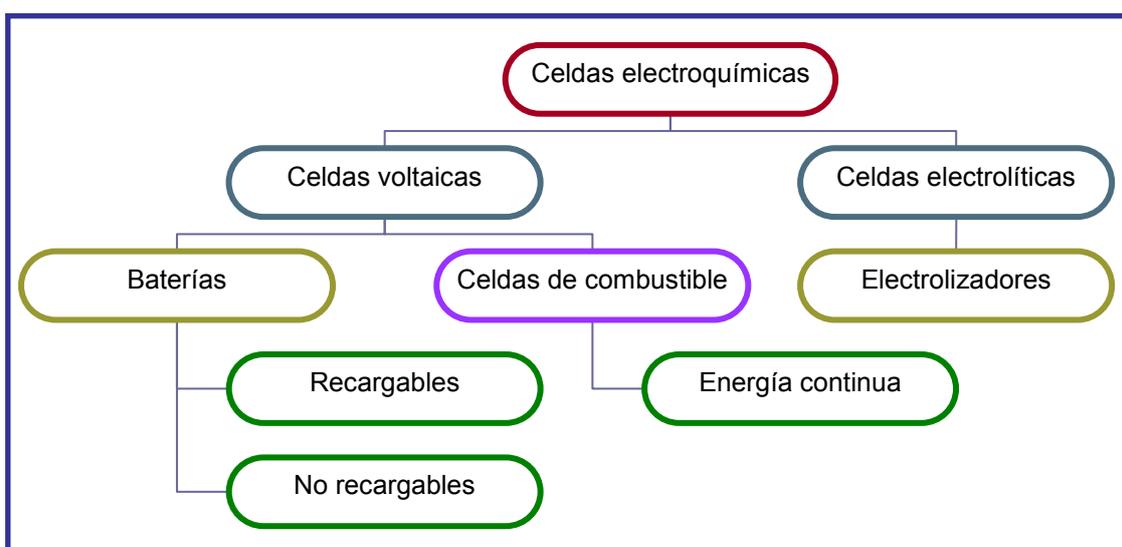


Figura 1.2 Diagrama esquemático de la clasificación de las celdas electroquímicas.

Dentro de la clasificación de las celdas voltaicas, las celdas de combustible se distinguen de las baterías, debido a que estas últimas son acumuladores de energía en las que el valor máximo que pueden generar y el tiempo de suministro, dependen de la cantidad y concentración de los reactivos almacenados en ellas, dejando de producir cuando éstos son consumidos.

Por el contrario, las celdas de combustible, son dispositivos que tienen la capacidad de suministrar energía de manera continua, ya que por su diseño y funcionamiento, permiten que el combustible pueda ser suministrado en ellas también de manera continua.

1.4 Celdas de combustible.

Una celda de combustible, es un dispositivo o generador electroquímico que convierte directamente la energía química del combustible en energía eléctrica, sin la intervención de un trabajo mecánico o térmico, teniendo como subproductos, sólo calor y agua [24, 25]. El interés hacia esta tecnología, se debe principalmente a lo siguiente [7-10]:

- **Alta eficiencia energética:** Pueden alcanzar eficiencias entre el 50 y 85%, mayor a los sistemas convencionales que en el mejor de los casos, alcanzan eficiencias alrededor del 40%. Debido que no son máquinas térmicas, no se encuentran limitadas por el ciclo de Carnot, por lo que teóricamente pueden alcanzar una eficiencia del 100%. Limitaciones en el aprovechamiento de energía, el comportamiento práctico insuficiente de los materiales y componentes que la integran (durabilidad y tiempo de vida útil), impiden llegar a este valor.
- **No generan gases contaminantes:** Al contar con una conversión directa de energía vía electroquímica (sin la quema del combustible), sólo generan calor, agua o vapor de agua, como subproductos.
- **No generan ruido:** Son silenciosas debido a la falta de partes móviles que la integran, reduciendo con ello el mantenimiento general del sistema.
- **Admisión de diversos combustibles:** De acuerdo a su tipo, pueden emplear desde hidrógeno (H_2) de alta pureza, como combustible, hasta hidrocarburos con alto contenido de H_2 . Emplean oxígeno (O_2) de alta pureza o a partir del aire como gas oxidante para complementar la reacción

electroquímica de la celda. Los hidrocarburos más utilizados son: gas natural, metano, metanol, y etanol, los cuales son sometidos previamente a un proceso de reformación en el que se captura el carbón, aunque, algunas celdas llevan a cabo este proceso internamente.

- **Carácter modular:** Por su disponibilidad, se pueden escalar mediante conexiones interceldas resultando en un apilamiento o Stack de celdas a fin de cumplir con los requerimientos de voltaje, corriente, y potencia del sistema.
- **Operabilidad:** Su funcionamiento y operación, es relativamente sencillo, por lo que un sistema basado en esta tecnología, no requiere de un diseño complejo y mantenimiento frecuente en comparación con los sistemas convencionales.
- **Diversificación en aplicaciones:** Al ser compactas y por su carácter modular, permiten que puedan tener aplicaciones como sistemas estacionarios de energía eléctrica y calorífica, como sistemas móviles en vehículos eléctricos sustituyendo a los motores de combustión interna, y a las baterías en dispositivos electrónicos.

Con el avance en el desarrollo de las celdas de combustible, estas se han clasificado de diferentes maneras, por ejemplo, de acuerdo a su temperatura de operación (baja, intermedia, alta), potencia de generación, y naturaleza del electrolito. La Tabla 1.3, muestra una clasificación de acuerdo a su temperatura de operación.

La razón principal de que se utilicen celdas de alta temperatura en sistemas de mayor potencia, se debe a su mayor eficiencia, ya que adicionalmente, el vapor de agua y el calor generado pueden ser empleados en un sistema de cogeneración. En este tipo de celdas, no es necesaria la utilización de un catalizador noble (mayor costo) debido que las reacciones de oxidación y reducción, ocurren con mayor facilidad [26].

Tabla 1.3 Clasificación de las celdas de combustible [27].

	T. O.* °C	Electrolito	Eficiencia %	Potencia de generación
PEMFC	25-80	Membrana de intercambio protónico	>50, 85**	50W-250 kW
Metanol directo, DMFC	50-120	Membrana de intercambio protónico	40	1W-150 kW
Alcalina, AFC	60-220	Solución de hidróxido de potasio en agua	60-70	5-250 kW
Ácido fosfórico, PAFC.	150-200	Ácido fosfórico	36-42, 85**	10 kW-1 MW
Carbonato fundido, MCFC	600-750	Carbonato de sodio o potasio	50-60, 80-85**	75-250 kW (5 MW con CHP)
Óxido sólido, SOFC	800-1000	Cerámico sólido (Circonio estabilizado con itrio (YZS))	45-55, 80-85**	10-250 kW

*Temperatura de operación.

**Eficiencia con cogeneración de calor y agua (CHP, Combined Heat and Power).

Varias compañías han incursionado en el desarrollo e investigación de celdas de combustible tipo PEM, obteniendo una amplia experiencia en la fabricación de prototipos y sistemas ya funcionando.

La baja temperatura de operación de éste tipo de celda, permite al sistema, un rápido arranque, menor tiempo de respuesta, y estabilización en un breve periodo de tiempo. Además, evita el utilizar revestimientos complejos que se encarguen de disipar una gran cantidad de calor.

Estas características proporcionan a la PEMFC, versatilidad y portabilidad, requerimientos importantes para aplicaciones en vehículos eléctricos ligeros [28].



Figura 1.3 Vehículo Honda Clarity.

El vehículo Honda Clarity (Figura 2.1), es el primero a base de celdas de H_2 /aire diseñado por Honda con las características de un vehículo convencional. Utiliza H_2 de alta pureza y O_2 del aire. El Stack de PEMFC, genera una potencia de salida de 100 kW con un peso de 148 lb. Lo único que sale de su escape es vapor de agua. Obtiene un equivalente de 29 km/L con un tanque de H_2 a 5000 psi lo que le da una autonomía de 435 km. El FCX Clarity está disponible al público a partir del verano de 2008 [29].

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Se presenta el funcionamiento, características, y partes que integran la celda de combustible tipo PEM, así mismo se describen las características de los electrocatalizadores basados en Pt/C y Pt/NTC. Posteriormente, se menciona la utilidad de las técnicas de microscopia electrónica de SEM y EDS en la caracterización de los electrodos elaborados en este trabajo. Por último, se describe la curva de polarización típica de una PEMFC, con las cuales se evaluó el desempeño de los electrodos de Pt/NTC.

2.1 Celda de combustible de membrana de intercambio de protones.

La PEMFC, emplea como electrólito una membrana polimérica semitransparente de unas cuantas decenas de μm de espesor, la cual permite el transporte de los H^+ del ánodo al cátodo. La celda puede emplear H_2 de alta pureza o a partir del reformado de un hidrocarburo, siempre y cuando la concentración de CO sea <10 ppm; puede utilizar O_2 de alta pureza o a partir del aire como gas oxidante.

El H_2 , es suministrado en el compartimiento del ánodo donde en presencia de un catalizador, comúnmente Pt, se lleva a cabo el proceso de reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) (Reacción 1). Este proceso inicia con la adsorción de moléculas de H_2 en la superficie del catalizador, se disocia y cada protón inicia un proceso de migración que se inicia con su desorción. Una vez que los H^+ son desorbidos, los electrones se conducen hacia un circuito eléctrico externo y los H^+ se transportan a través de la membrana electrolítica hacia el cátodo (Figura 2.1).



En el compartimiento del cátodo, es suministrado el O_2 en donde se lleva a cabo el proceso de reacción de reducción de oxígeno (RRO) (Reacción 2) al combinarse los e^- y H^+ con el O_2 resultando en la formación de H_2O . La reacción global de la celda se representa mediante la Reacción (3).

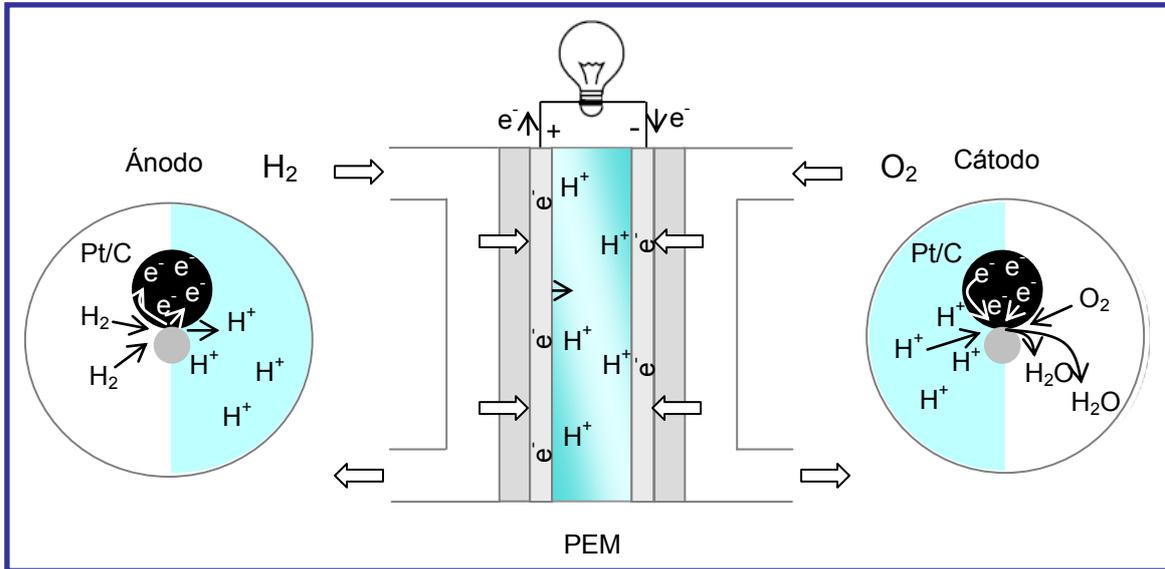
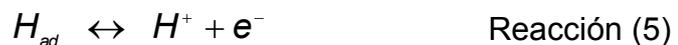


Figura 2.1 Representación esquemática de la PEMFC incluyendo las reacciones de media celda ROH y RRO.

La oxidación del H_2 en la superficie del Pt policristalino en un medio ácido, ocurre con la lenta disociación del H_2 en átomos de H adsorbidos (conocida como la reacción de Tafel), seguida de una rápida oxidación electroquímica de los átomos de H adsorbidos (conocida como la reacción de Volmer). A este mecanismo de reacción se le conoce como el mecanismo Volmer-Tafel, como se muestra en las Reacciones (4) y (5), respectivamente.



La reducción del oxígeno, es considerada más compleja debido: a) al fuerte enlace O-O y la formación de especies estables Pt-O o Pt-OH, b) es una reacción de transferencia de 4 electrones, y c) la posible formación de especies oxidadas (H_2O_2) [30, 31].

La etapa de adsorción (formación de la especie Pt-gas reactivo), suele ocurrir de forma rápida debido que presenta una energía de activación nula o muy pequeña. La etapa de desorción aunque no siempre es la más lenta, implica una mayor energía de activación, debido que en ciertos casos, el proceso se retrasa o inhibe por la adsorción del producto en la superficie del

catalizador, dejando bloqueado temporalmente sitios activos en la superficie del mismo.

El proceso de reacción, es la transformación de reactivos en productos, y es la más significativa de las etapas ya que ocurre con mayor lentitud, y por consiguiente, de mayor energía de activación (E_a). En cada una de estas fases, se libera calor. E_a , es un término comúnmente empleado en procesos de electrocatalisis, es la energía mínima que se necesita para iniciar una reacción química, se encuentra relacionada con la velocidad de dicha reacción.

2.2 Componentes de una PEMFC.

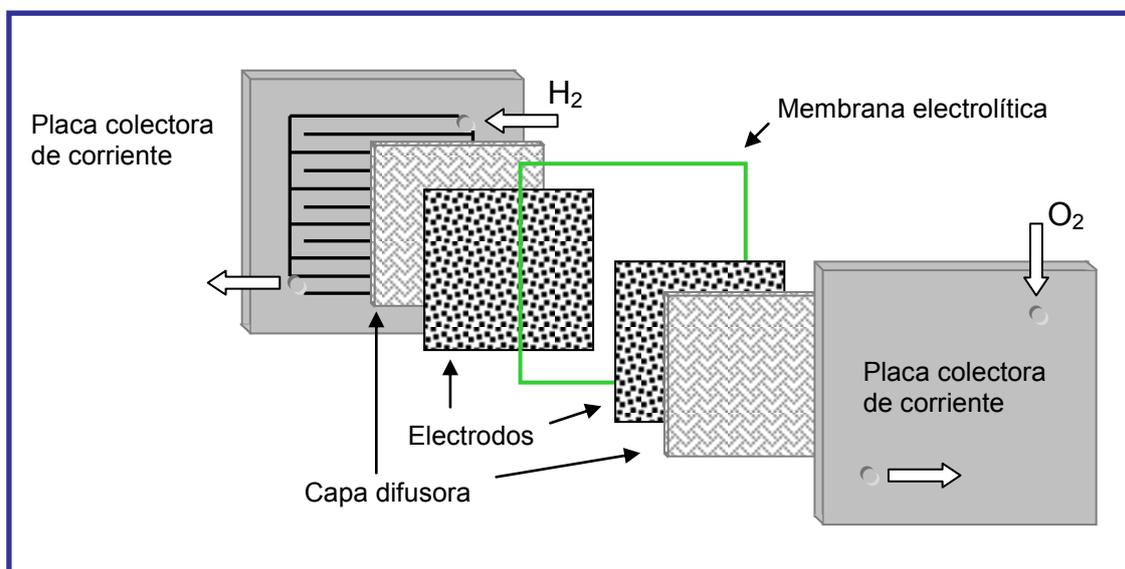


Figura 2.2 Representación esquemática de la estructura de una PEMFC.

2.2.1 Placa colectora de corriente.

Sus funciones básicas son: a) permitir el flujo de los gases reactantes, b) coleccionar la corriente eléctrica, c) interconectar las celdas adyacentes en un Stack, y d) remover el exceso de agua producida en el cátodo. En un Stack, suelen ser llamadas también como placas bipolares ya que actúan como ánodo y cátodo a la vez.

Comúnmente se emplean materiales como el grafito, materiales compuestos de carbón y resinas poliméricas, ó placas de acero inoxidable. En

las placas bipolares, son maquinados los campos de flujo que permiten la conducción de los gases reactantes hacia la capa difusora.

Los canales son arreglados en una variedad de geometrías, e.g., en forma de serpentín, paralelos, en combinaciones serie-paralelo, centrado, etc. Su apropiado diseño, puede incrementar el transporte del gas reactante y mejorar el drenado del agua [2], previniendo la inundación o saturación del cátodo [5].

2.2.2 Capa difusora de gas (CDG).

La CDG, difunde uniformemente el gas reactante en la capa catalítica, además de alimentar y remover de manera efectiva el agua (líquido y vapor), actúa también como conductor eléctrico entre la capa catalítica y la placa bipolar. Generalmente, se utilizan dos tipos de materiales que se caracterizan por su porosidad y estabilidad química: tela y papel de carbón. La tela de carbón es un entretejido de fibras de grafito, mientras que el papel de carbón se elabora a partir de una mezcla de partículas y fibras de grafito la cual después es moldeado y secado [32].

Algunos fabricantes, depositan una mezcla de negro de humo¹ y Teflón[®] en la superficie de ambos materiales, y se sintetiza alrededor de 350°C, obteniéndose una microcapa con un espesor entre 100-300 µm [31]. Esta microcapa, asiste al transporte y distribución del agua hacia o desde la capa catalítica mediante presión capilar [8], además de ser un elemento importante para la difusión de los gases [32]. El manejo adecuado de agua es importante para mantener un buen funcionamiento y estabilidad en la potencia de salida de la celda [5].

2.2.3 Capa catalítica (CC).

La CC, es el lugar donde se llevan a cabo los procesos de ROH y RRO en el ánodo y cátodo, respectivamente. Es una película delgada de un espesor entre 10-20 µm [33] (a manera de comparación, una hoja de papel tiene un

¹ Tipo de carbón de la misma naturaleza que el material de soporte del Pt, como el Vulcan[®] y Ketjetblack, materiales comerciales.

espesor aproximado de 60 μm [34]) que se deposita en la superficie de la CDG o en ambos lados de la membrana electrolítica.

La estructura porosa de la CC debe consistir de: i) el paso de los gases reactantes hacia el catalizador, ii) el camino eléctrico que seguirán los electrones para salir o entrar al electrodo, y el camino iónico que requieren los protones para alcanzar la membrana. En su microestructura se presentan 3 interfases del sitio de reacción: gas/catalizador, carbón/catalizador, y electrolito/catalizador (Ver Figura 2.1).

Debido que no todas las partículas del catalizador presentarán estas interfases, la cantidad de la misma no determina la eficiencia de la CC. Sólo el conjunto de lugares que presentan las interfases son considerados como capa activa. En la práctica, la optimización de esta capa puede realizarse mediante la optimización de los sitios de reacción [31].

La CC, se elabora a partir de una mezcla de partículas de catalizador dispersas sobre partículas de carbón (electrocatalizador, e.g: Pt/Vulcan[®]), un ionómero (solución electrolítica de la misma naturaleza que la membrana polimérica), y un alcohol ó mezcla de alcoholes como disolvente, resultando en una tinta catalítica que se deposita en la superficie de la CDG o en ambos lados de la membrana. Una óptima mezcla de los solventes permite una tinta estable y duradera sin la formación de aglomerados [10]. Después de un proceso térmico para evaporar los disolventes, se obtiene la CC sobre el sustrato. El electrocatalizador, deberá estar íntimamente intermezclado con el ionómero para proveer suficiente conductividad iónica dentro de esta capa [35].

2.2.3.1 Electrodo.

Generalmente, el componente CC/CDG elaborado mediante el proceso descrito anteriormente, se le considera “electrodo” cuya estructura tiene una fuerte influencia en el comportamiento de la celda. Cabe mencionar, que una excesiva acumulación de agua en la CC del cátodo, generada cuando la razón de producción excede la razón de transporte capilar, forma una barrera para el gas sobre la superficie activa [5, 36].

2.2.3.2 Técnicas de deposición de la tinta catalítica.

La aplicación de la tinta catalítica en el sustrato, de acuerdo a la técnica de deposición empleada, es un proceso clave que puede tener una fuerte influencia en el desempeño del electrodo al verse afectada la disposición de las partículas de Pt/C, originando con ello, un área electroactiva y actividad electroquímica diferente.

La deposición se puede llevar a cabo con las siguientes técnicas: pintado, impregnación, spray, y electrospray. La técnica de pintado emplea un tipo de pincel para dispersar la tinta en la superficie del sustrato, sin embargo, no se recomienda debido al desperdicio considerable de material. La técnica de impregnación, consiste en depositar la tinta en forma de gotas mediante un tubo capilar acoplado a una micropipeta de manera puntual sobre la CDG ó papel de carbón. En la técnica de spray, se utiliza un aerógrafo y un gas inerte para dispersar la tinta. En la técnica de electrospray, se utiliza un equipo más sofisticado para rociar y distribuir la cantidad necesaria de tinta. La Figura 2.3, ilustra los tres principales métodos.

A. M. Chaparro, et al. [10], estudiaron la influencia del método de deposición en la utilización electroquímica del Pt, y sobre la actividad para la RRO en una PEMFC, utilizando tintas elaboradas con Pt/C. Los electrodos elaborados mediante impregnación mostraron el mejor resultado.

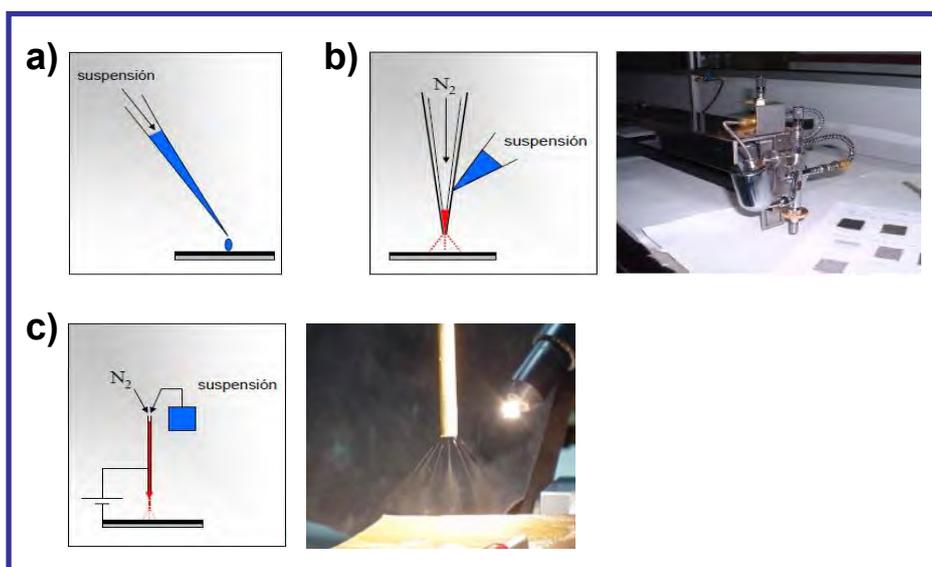


Figura 2.3 Técnicas de deposición de tinta catalítica: (a) Impregnación, (b) Spray, (c) Electrospray, [33].

Una de las desventajas de aplicar la tinta en la membrana, se debe al efecto de expansión y contracción que ésta presenta cuando es hidratada con los gases húmedos durante los ciclos de trabajo (apagado y encendido del sistema), lo cual puede provocar fracturas en la CC, y por consiguiente, el desprendimiento del electrocatalizador, causando la rápida degradación del EME [32, 37]. Además, los solventes pueden ser absorbidos por la membrana los cuales pueden impedir o causar un pobre transporte de protones y agua a través de ella. Los métodos de depósito de tinta sobre la CDG, presentan menos dificultades [32].

La compañía 3M Co. [38], ha desarrollado una nueva técnica llamada depósito asistido por haz de ión (IBAD, Ion-beam assisted deposition), mediante el cual se depositan las partículas de Pt en la superficie de la CDG formando una película delgada nanoestructurada (NSTF, nanostructure thin film) [39]. El IBAD es un método único para elaborar electrodos, ya que es completamente “seco” al no requerir la preparación de una tinta, así como tampoco del ionómero y carbón como soporte del Pt. La proximidad íntima del catalizador con la membrana, favorece el mecanismo de conducción de protones.

Con esta técnica, el electrodo podría presentar mayor durabilidad cuando la corrosión del carbón es un problema bajo condiciones normales de operación y durante el encendido y apagado del sistema. La NSTF, demostró tener un excelente comportamiento para la reducción de O_2 de alta pureza, mientras que su baja porosidad limita en cierta medida la reacción cuando fue utilizado aire en el cátodo [38].

2.2.4 Membrana conductora de protones.

Tiene la función de transportar los H^+ del ánodo al cátodo y separar el combustible del gas oxidante. Las características generales que debe tener son: alta conductividad protónica, buena hidratación, estabilidad química y térmica, impermeable a los gases de reacción, y baja densidad.

Las membranas de la familia de Nafion[®] desarrolladas por la compañía DuPont[™], exhiben algunas de éstas principales características. Se encuentran constituidas de cadenas moleculares fluorocarbonadas que portan grupos de

ácido sulfónico distribuidas a lo largo de una cadena molecular principal de politetrafluoretileno o Teflón (PTFE) (ver Figura 2.4). Los grupos de ácido sulfónico permiten el transporte de los H^+ , mientras que el fuerte enlace C-F y el PTFE proporcionan a la membrana resistencia mecánica y estabilidad química ante ataques químicos. Su estructura molecular, posibilita la absorción de agua para que una vez hidratada, mantenga una alta conductividad protónica la cual es proporcional al contenido de agua [5].

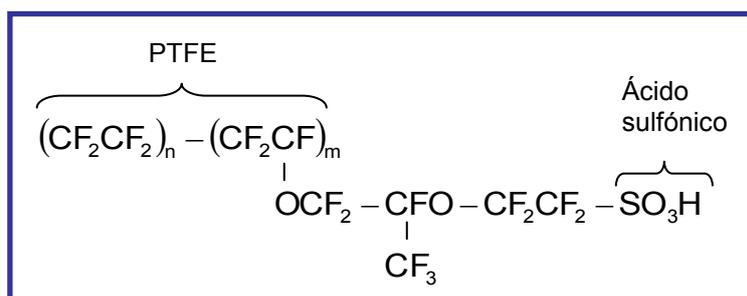


Figura 2.4 Representación esquemática de la estructura molecular del Nafion®.

La membrana de Nafion® es de apariencia translúcida, semitransparente, parecido al teflón, de espesores entre 50 y 175 μm . Requiere de un proceso de activación en soluciones ácidas para que pueda desarrollar su óptimo transporte de iones de hidrógeno. Su mejoramiento ha sido en función de elevar su temperatura de operación y vida útil.

2.2.5 Ensamble membrana-electrodo (EME).

El componente conformado por la capa difusora y capa catalítica (considerado como electrodo, ánodo y cátodo) y la membrana, se prensan para formar el EME. Su integración en un solo componente, brinda grandes ventajas físicas y electroquímicas: a) permite el transporte eléctrico y iónico, b) permite un íntimo contacto entre la CC y la membrana, c) actúa como fijador del catalizador, y d) contribuye a reducir las resistencias de contacto [31]. Adicionalmente, proporciona a la celda, alta densidad de potencia con un bajo peso y volumen, portabilidad y versatilidad. Es en esencia, la celda donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de conversión de energía química a eléctrica. La Figura 2.5, muestra el esquema de un EME.

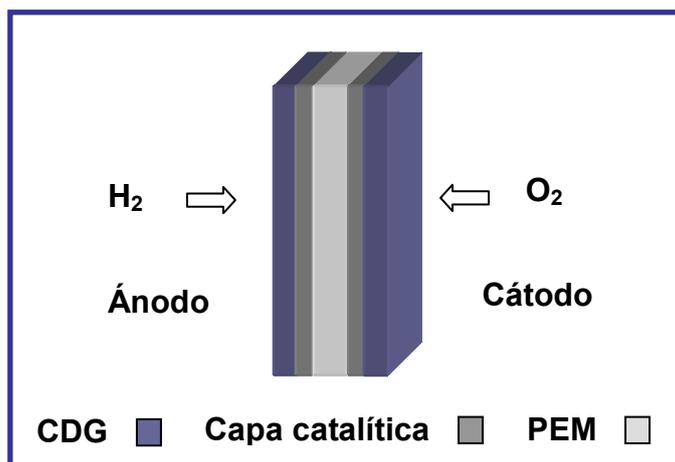


Figura 2.5 Representación esquemática del EME.

La optimización de su estructura y composición, no sólo puede reducir la caída de voltaje o la resistencia óhmica dentro la celda, sino que puede también proveer un buen contacto eléctrico en las interfases [6]. Una forma de promover un buen contacto en estas regiones, es a través de un proceso de prensado en caliente (Hot-pressing). Esta técnica ha sido utilizada para fabricar ensambles bajo diferentes condiciones de trabajo por diversos autores [2, 6, 7, 40-42]. Comúnmente, en la fabricación de EME comerciales el prensado en caliente requiere de 90 s [32]. Apichai Therdtthianwong et al. [6], investigaron las condiciones de trabajo en la elaboración de ensambles mediante este método variando los parámetros de presión, temperatura, y tiempo; las condiciones óptimas fueron: 1000 psi, 100°C, 2 min.

2.2.6 Catalizador de Pt.

El Pt, ha sido preferido en PEMFC debido a su excelente actividad catalítica en la ROH y RRO, y al exhibir estabilidad química en medios ácidos. Es un metal noble, altamente resistente a la corrosión y oxidación, un buen conductor eléctrico, y con alto poder de adsorción. No obstante, tiene un costo elevado. Sus propiedades se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Valores de las propiedades del Pt [43].

Resistividad eléctrica a 20°C	10.58 $\mu\Omega$ cm
Conductividad eléctrica	94.3 (m Ω cm) ⁻¹
Calor específico a 25°C	133 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Conductividad térmica	73 W m ⁻¹ °C ⁻¹
Densidad a 20°C	21.45 g cm ⁻³

En principio, una alta área superficial del metal es favorable para aumentar la actividad catalítica ya que habrá más sitios disponibles para la adsorción del reactivo. Para ello, es necesario disminuir el tamaño de partícula ya que de esa manera, mayor materia superficial (mayor número de átomos), estarán disponibles para las reacciones electroquímicas.

La cantidad elevada de Pt requerido en las primeras PEMFC, en algunos casos del orden de 50-60 mg/cm², importante desde el aspecto económico, afectó la aceptación generalizada de las celdas [1]. Hoy día, se ha logrado reducir la carga en los electrodos (0.1 mg/cm²) al depositar las partículas del catalizador en un material de soporte.

2.2.7 Material de soporte.

Cumple dos funciones: el de fijar las partículas de Pt, y el de servir de camino a los electrones durante la oxidación del H₂ en el ánodo para que logren llegar al circuito eléctrico externo, y mediante el cual, llegan al catalizador en el cátodo para reducir al O₂.

El carbón, es el material ideal para el soporte de nanopartículas de Pt en electrodos para celdas de combustible de baja temperatura, debido a sus propiedades de conductividad electrónica, resistividad a la corrosión, alta porosidad, y bajo costo [41]; además, no interactúa en los procesos electrocatalíticos del metal soportado [4].

El negro de humo, es un tipo de carbón utilizado convencionalmente como material de soporte del Pt (Pt/C), típicamente con alrededor de 2 a 3 nm de diámetro [7].

- **Vulcan[®] XC-72R.**

Es un tipo de negro de humo de uso comercial. Permite una moderada estabilidad catalítica durante las reacciones electroquímicas, exhibe buena conductividad electrónica, es resistente a la corrosión, y es altamente poroso [40]. La Tabla 2.2, muestra diferentes tipos y características de negros de humo empleados en PEMFC.

Tabla 2.2 Características de negros de humo empleados como material de soporte [31].

	Área superficial m ² /g	Tamaño de partícula nm
Vulcan [®] XC-72R	254-275	30-50
Black Pearls 2000	1475-2000	15
Denka Black	61	35

Sin embargo, éstos forman aglomerados o cúmulos en la CC al ser depositados en forma de suspensión (tinta) en el sustrato al fabricar el electrodo. Los aglomerados, impiden al gas reactante llegar a las partículas de catalizador confinados reduciendo con ello la utilización del mismo.

2.2.8 Nanotubos de carbón (NTC) como material de soporte.

Los NTC, han sido propuestos como un material alternativo a los negro de humo debido a sus propiedades físicas y electroquímicas, y características como su alta área superficial y dimensiones nanométricas. Su morfología, favorece la dispersión del catalizador en el electrodo de la celda permitiendo incrementar el área electroquímicamente activa² (AEA) del electrodo [9, 44]. Es bien conocido también que el desempeño del electrocatalizador (Pt/NTC) depende tanto de las propiedades intrínsecas del catalizador como del material de soporte y del proceso de síntesis [4].

² Propiedad intrínseca del electrodo el cual permite estimar el área superficial activa en los cuales se llevan a cabo los procesos ROH y RRO.

a) Generalidades de los NTC.

Los NTC, fueron descubiertos por Sumio Iijima en 1991 en los laboratorios NEC de Japón. Desde su descubrimiento, han despertado gran interés debido a sus propiedades eléctricas, químicas, mecánicas y térmicas. Básicamente un NTC, es una capa de grafito que se envuelve y encierra en sí mismo de forma cilíndrica, típicamente con diámetros entre 10-50 nm y longitudes que pueden alcanzar hasta un milímetro, por lo que presentan una alta relación longitud/diámetro.

El grafito se compone de varias capas o laminas paralelas con estructuras C-C ordenadas hexagonalmente (Figura 2.6a). Los enlaces covalentes C-C en una lamina de grafito es muy fuerte, sin embargo, entre las capas la interacción es débil permitiendo que en cierto grado las capas se muevan unas respecto a otras. Estas características del grafito, permiten que pueda hacerse aún más fuerte al envolver cilíndricamente una lámina para formar un NTC, además de permitir cierto control en el número de capas a utilizar durante la formación del nanotubo.

Los NTC, pueden presentar tres tipos de geometrías conocidos comúnmente como chiral, zigzag y armchair, nombrados de esa manera debido a la forma que describe la línea de los enlaces C-C en su estructura (Figura 2.6b).

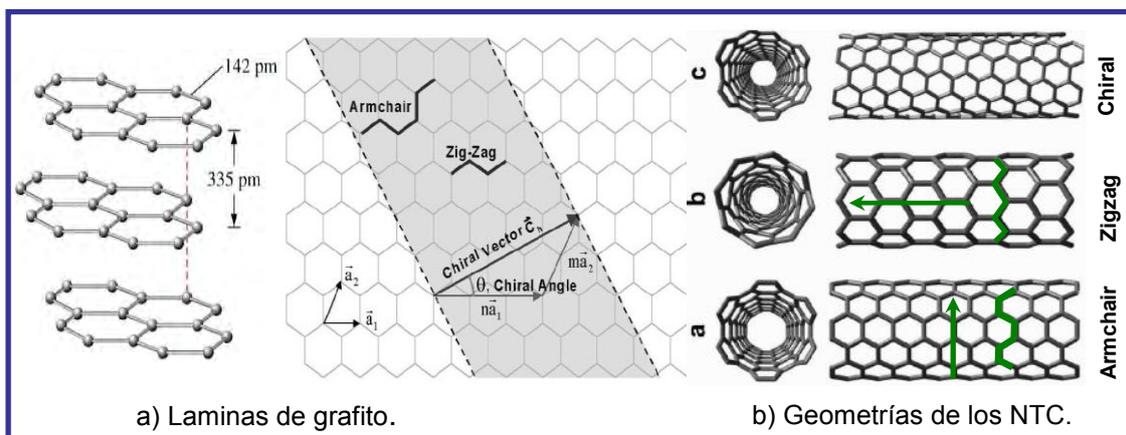


Figura 2.6 Laminas de grafito y geometría de los de NTC [13-15].

Pueden constituirse de una sola capa o pared sencilla (SWCNT, single-walled carbon nanotubes) o de varias capas (MWCNT, multi-walled carbon

nanotubes) que básicamente es una sucesión concéntrica de varias capas sencillas. Los extremos abiertos de un NTC se cierran con la mitad de un Fullerenos (Figura 2.7).

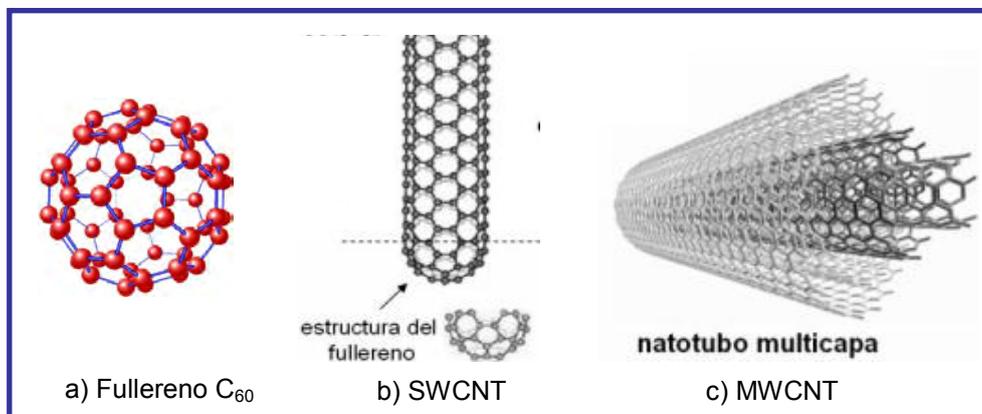


Figura 2.7 NTC de pared sencilla y pared múltiple.

Sus propiedades generalmente dependen de su geometría, diámetro, longitud, y número de capas. Pueden comportarse con una propiedad metálica, semimetálica o semiconductor. Con una propiedad metálica, en el NTC los electrones se mueven libremente sirviendo como conductor eléctrico, es por esta propiedad que se le ha considerado para sustituir al negro de humo como material de soporte del Pt.

Las propiedades de los NTC, pueden modificarse encapsulando partículas metálicas en su interior para servir como nanocables eléctricos o magnéticos, como material de soporte de catalizadores empleados como sensores electroquímicos de gases volátiles o tóxicos, y para encapsular gases como el hidrógeno.

b) Métodos de síntesis de NTC.

Existen tres métodos principales para la obtención de NTC [12-14]:

La técnica por arco eléctrico fue utilizada por S. Iijima en 1991 cuando descubrió los primeros MWCNT. Consiste en dopar los electrodos de un equipo especial en una cámara térmica con grafito de alta pureza, posteriormente se aplica un voltaje hasta establecer un arco eléctrico entre ambos electrodos; mientras es consumido el grafito en el ánodo con la formación de Fullerenos,

los NTC se depositan en el cátodo a temperaturas entre 3000-4000°C en una atmósfera inerte (e.g. N₂, Ar). Posteriormente en 1993, S. Iijima et al. & D. S. Bethune et al. casi simultáneamente, produjeron SWCNT dopando los electrodos de grafito con catalizadores como el Fe/Co y Co/Ni. Los NTC obtenidos presentaron diámetros entre 0.7-1.65 nm, sin embargo, los costos de producción son muy elevados debido a las altas temperaturas que se emplean.

La técnica de vaporización láser, fue utilizada por H. W. Kroto y R. Smalley para producir los fullerenos C₆₀ en 1985. En 1997 Smalley et al. utilizaron esta técnica para producir SWCNT al agregar partículas de Ni y Co como catalizadores al grafito con una eficiencia >70% a una temperatura de 1200°C [15]. Esta técnica consiste en hacer incidir un láser de alta potencia sobre un blanco de grafito dispuesto en el interior de un horno. Los NTC obtenidos, se encontraban adheridos unos a otros con diámetros entre 5-20 nm y longitudes de decenas de μm, presentando impurezas como el carbón amorfo y partículas del catalizador depositados en su superficie.

La técnica por descomposición de vapor químico, produce NTC por la descomposición de hidrocarburos (e.g., metano, acetileno, benceno, etileno) en la superficie de un metal catalizador (e.g., Co, Ni, Fe, Pt, Pd) depositado sobre un sustrato de grafito o sílica a temperaturas entre 550-750°C. Con esta técnica se obtienen altas cantidades de NTC individualmente con diámetros entre 0.7-5 nm. La ventaja que brinda esta técnica, es el control en la orientación y posición de los NTC durante la síntesis, la cual es determinada por la posición de las partículas del catalizador dispuestas en ciertos lugares sobre el sustrato.

Las investigaciones se están llevando a cabo a fin de mejorar la calidad y el control en el crecimiento de los NTC, mediante el desarrollo de las técnicas de síntesis.

2.2.8.1 Obtención de NTC por el método de Spray Pyrolysis.

Los NTC empleados en este trabajo, fueron obtenidos por el grupo de investigación del Dr. Ysmael Verde Gómez con el método de aspersion pirolítica (Spray Pyrolysis). Es una técnica sencilla que no requiere de un

sistema altamente sofisticado para la obtención de NTC. En [45] se detalla la investigación.

El método consistió en primer lugar, en preparar una solución de Ferroceno ($(C_5H_5)_2Fe$) y Tolueno ($C_6H_5-CH_3$) como fuente de carbono, para posteriormente colocar la solución en baño de ultrasonido hasta disolver el ferroceno en el tolueno. La mezcla se bombeo hacia un nebulizador por medio de una bomba peristáltica, la dispersión de la mezcla se realizó a un flujo de 5 L/min con gas argón sobre un tubo Vycor dispuesta en el interior del horno previamente programada a $60^\circ C/min$ hasta alcanzar una temperatura de $900^\circ C$. El crecimiento de los NTC se lleva a cabo en la superficie del tubo Vycor. El esquema del sistema se muestra en la Figura 2.8.

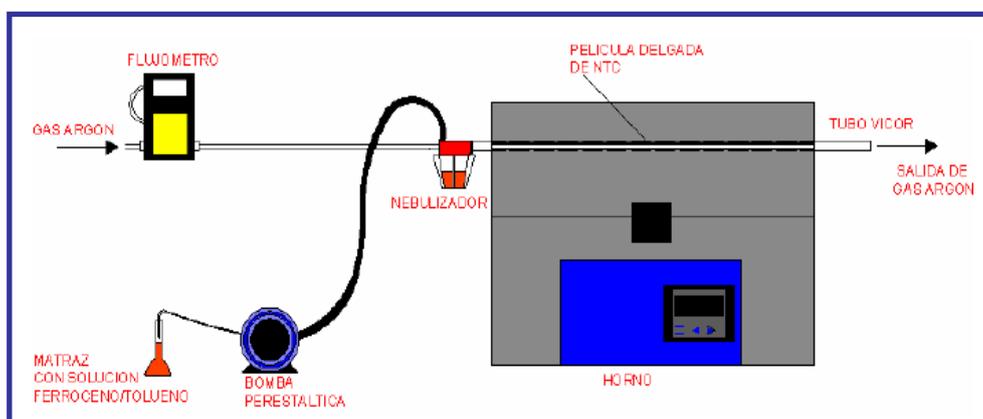


Figura 2.8 Montaje del sistema de aspersión pirolítica.

El mecanismo de crecimiento de los NTC se lleva a cabo mediante la nucleación de los átomos de carbón al descomponerse el tolueno en presencia de nanopartículas de Fe a $900^\circ C$ como agente catalítico. El proceso se inicia con la descomposición de las moléculas de ferroceno en el que se separan los átomos de Fe para formar nanopartículas de Fe, esto debido a las condiciones térmicas y a la atmósfera de argón. Simultáneamente, es fraccionado el tolueno en el que los átomos de carbón reaccionan entorno a las partículas de Fe formando enlaces C-C, cubriendo las partículas de Fe que son esparcidas en la superficie del tubo vycor. Los enlaces de C-C siguen creciendo entorno a las partículas de Fe en forma cilíndrica. Las partículas de Fe quedan ubicadas en los extremos o en el interior de los NTC (Figura 2.9).

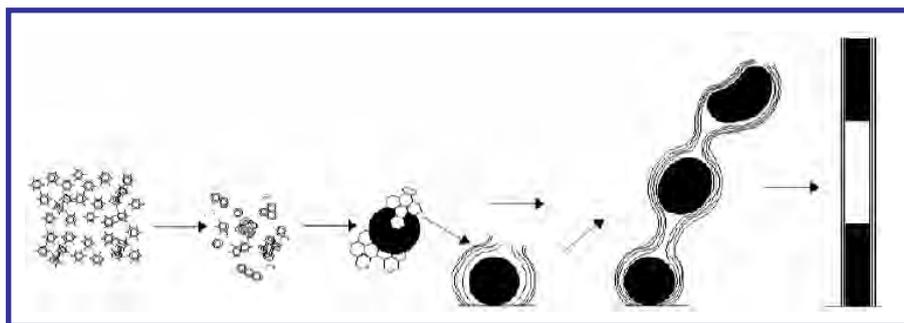


Figura 2.9 Crecimiento de los NTC por descomposición química del Ferroceno.

La ventaja que brinda este método, es que el crecimiento de los NTC se lleva a cabo en un proceso continuo, ya que integra al mismo tiempo, la descomposición química de la solución, la evaporación, precipitación y condensación de la muestra sintetizada. La morfología y las dimensiones del NTC están en función del flujo del gas inerte, la temperatura y la concentración molar de la solución preparada.

De acuerdo a lo reportado, el largo de los NTC es mayor a los 300 μm . Una vez crecidos los NTC en las paredes del tubo Vycor, estas se sometieron a un tratamiento en baños ácidos con el fin de remover los residuos de carbón amorfo, nanopartículas de carbón, y sobre todo para reducir la cantidad de partículas Fe en los NTC. Primero se tomó una muestra de NTC y se le agregó una solución de Peroxido de Hidrógeno (H_2O_2) al 30% dejándolo en ultrasonido durante una hora. Después del baño se sometieron a un sistema de reflujo con un agitador magnético a 100°C durante 2 horas. Al terminar el reflujo, se filtró la solución. Posteriormente se realizó un baño en ultrasonido con Ácido Nítrico (HNO_3) durante 30 min y al finalizar, se sometió al sistema de reflujo a 100°C durante 24 hr y se filtró el HNO_3 . Después se le agregó agua tridestilada y se filtró nuevamente. Por último, la muestra fue puesta en una canoa de cerámica y se secó en un horno a 100°C durante 1 hr.

2.2.8.2 Síntesis del Pt/NTC.

Antes de depositar el catalizador, los NTC son sometidos a un tratamiento de oxidación utilizando HNO_3 y H_2SO_4 , para remover impurezas y generar grupos funcionales (e.g. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$) en la superficie de los NTC. Estos grupos funcionales tienen una fuerte atracción por los iones

metálicos, sirviendo de esa forma, como zonas de anclaje que facilitan la nucleación de los iones del catalizador y la electrodeposición durante la síntesis [40]. En la bibliografía investigada se mencionan dos métodos de síntesis principales, el método por reducción química y el método de electrodeposición [7, 12, 13].

Para la síntesis del Pt/NTC empleado en este trabajo, se utilizó Hexacloroplatinato de Amonio ((NH₄)₂PtCl₆, 48.84% de Pt, E-TEK) como precursor del Pt. La síntesis consistió en realizar en primer lugar, un mezcla con el (NH₄)₂PtCl₆ y el H₂O₂ al 5% en baño de ultrasonido hasta disolver bien la sal del Pt con el Peroxido de Hidrógeno. Se agregó H₂O₂ al 5% a una muestra de NTC limpios, se esperó a que los NTC reaccionaran con el peroxido y después se mezclaron en baño de ultrasonido por 15 min. El uso del H₂O₂, es para crear zonas de anclaje en la superficie de los NTC para la fácil deposición de las nanopartículas de Pt y una mejor distribución del catalizador en la superficie del material de soporte. Después se mezcló la solución (NH₄)₂PtCl₆-H₂O₂ con la solución NTC-H₂O₂ y se dejó en baño de ultrasonido durante 15 min. Posteriormente la solución resultante se sometió a un sistema de reflujo con un agitador magnético a 100°C por 12 hrs, luego fue filtrada la solución y después se secó la muestra (NH₄)₂PtCl₆-NTC a temperatura ambiente.

Por último, se llevó acabo el proceso de reducción térmica de la muestra (NH₄)₂PtCl₆-NTC para la descomposición y precipitación térmica de la sal precursora (NH₄)₂PtCl₆ a través de reacciones químicas, lo que dejaría al Pt depositado sobre los NTC. El proceso de reducción térmica de la muestra se llevó acabo en una mufla tubular a una temperatura de 350°C, primero con un flujo de argón durante 2 hrs y posteriormente con un flujo de N₂/H₂ durante 4 hrs, ambos a un flujo de 50 mL/min. Al terminar, se obtuvo Pt/NTC dejándose secar en un desecador.

Como se ha mencionado previamente, para que el Pt sea electroquímicamente activo, debe presentar las interfases gas/NTC/electrolito. Debido a que estas interfases se presentan tanto en el ánodo como en el cátodo, la estructura y composición de los electrodos, tienen un papel esencial en el desempeño de la PEMFC.

2.3 Métodos de caracterización.

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido, permite observar a gran resolución superficies de materiales pétreos, orgánicos e inorgánicos, con aumentos de hasta 200,000 veces y resoluciones del orden de 3 a 25 nm dependiendo de la capacidad del microscopio. La apariencia tridimensional de la imagen producida por este tipo de microscopio, es útil para una observación de campo de mayor profundidad.

Su funcionamiento se basa en el uso de un haz concentrado de electrones de elevada energía el cual se hace incidir en la muestra de estudio. El SEM explora la superficie de la muestra, realizando un barrido en forma de líneas paralelas con el haz de electrones, parecido al barrido que realiza el tubo de rayos catódicos en la superficie de la pantalla de un televisor. El poder de resolución es determinado directamente por el área mínima que la sonda de emisión es capaz de escanear.

De la interacción entre el haz de electrones con los átomos del material de estudio, surgen dos formas de radiación que caracterizan al SEM, llamados: electrones secundarios y electrones retrodispersados. Las intensidades de ambas radiaciones, están en función del ángulo que forma el haz de electrones incidente con la superficie del material, es decir, dependen de la topografía del material de estudio.

En materiales cristalinos, los electrones que son desviados sin pérdida de energía de su trayectoria original, son dispersados en un ángulo fijo que viene determinado por la ley Bragg, el cual relaciona la longitud de onda del haz incidente y la distancia entre los planos atómicos de la muestra, con el ángulo del haz emitido.

El fenómeno descrito por la Ley de Bragg, es conocido como difracción de rayos-X. La energía asociada al fotón de los rayos-X, es característica de cada elemento, proporcionando información microanalítica de los elementos presentes en la muestra. La técnica de difracción de rayos-X (XRD, X-ray diffraction) a través de un sistema integrado al microscopio electrónico, es utilizada para identificar las fases cristalinas de ciertos elementos, y con ello, conocer algunas de sus propiedades de estructura.

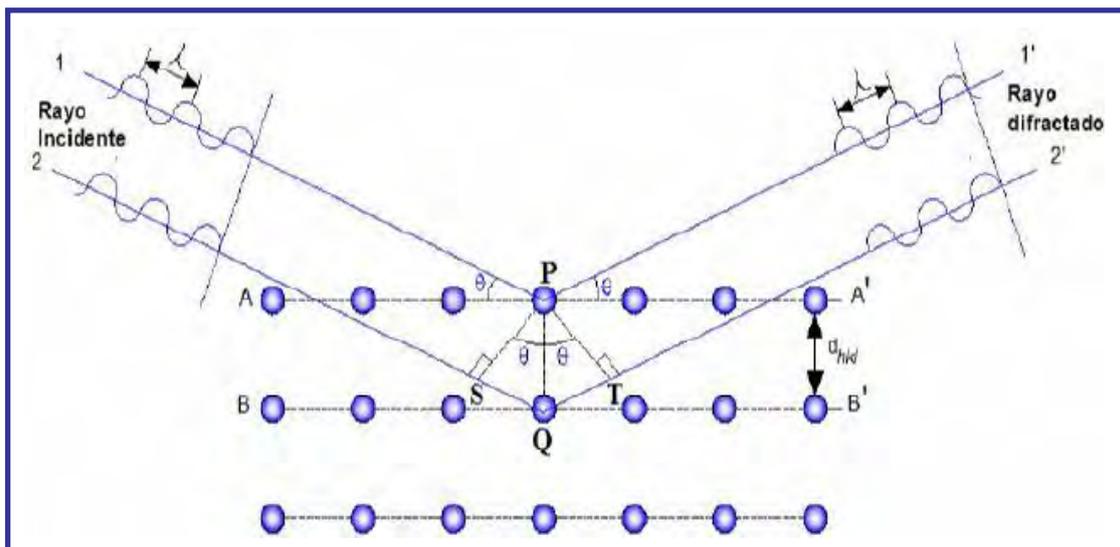


Figura 2.10 Difracción de rayos-X descrita por la ley de Bragg.

2.3.2 Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS).

Este estudio se basa en la propiedad que tienen los materiales de emitir rayos-X cuando interactúan con electrones de alta energía. La emisión de rayos-X, es clasificada e identificada por el espectrómetro de acuerdo a la energía asociada a cada elemento, con la cual se obtiene un espectro de energía. El sistema EDS requiere del SEM debido al barrido de haz de electrones que realiza este microscopio. El análisis tiene una resolución espacial muy alta, ya que la información se obtiene a partir de un volumen muy pequeño de la muestra, por lo que también recibe el nombre de microanálisis de rayos-X.

El EDS puede realizar tres tipos de análisis:

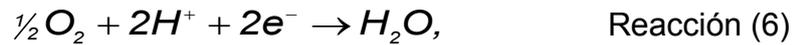
- Adquisición de espectros.
- Distribución espacial (mapeo puntual de los elementos).
- Búsqueda de elementos.

También es capaz de medir en porcentaje el peso y peso atómico de los elementos presentes en la muestra, efectuando de esa manera, un análisis cuantitativo y cualitativo del material de estudio.

2.4 Comportamiento de la PEMFC.

2.4.1 Parámetros ideales.

El potencial de Nernst (E), representa el potencial ideal a circuito abierto de una celda de combustible, el cuál para una celda en la que se lleva a cabo la Reacción (6) global,



está dada por la ecuación que relaciona su potencial ideal estándar (E°) (25°C, 1 atm) con el potencial de equilibrio ideal (E), a otras presiones parciales de los reactantes y productos [46], tal como se muestra en la Ecuación (1).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right), \quad (1)$$

donde R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol·K), T la temperatura, F la constante de Faraday (96,487 Coulomb/g-mol electrón), y P la presión parcial de los gases y productos.

De acuerdo con la ecuación de Nernst (Ecuación 1), el potencial ideal de la celda, E , a una temperatura dada, puede ser incrementado elevando la temperatura o la presión parcial de los gases, lo que mejoraría el desempeño de la celda. El potencial ideal estándar (E°), de una celda de combustible a 298K (25°C), que emplea H_2 y O_2 como reactantes y produce agua en forma líquida, como la tipo PEM, es de 1.229 volts. Este voltaje es conocido comúnmente como el potencial de oxidación del H_2 .

2.4.2 Curva de polarización.

Describe el comportamiento de una celda de combustible en operación mediante una gráfica de voltaje vs corriente. Una curva de polarización típica de una celda de baja temperatura, se muestra en la Figura 2.11. El voltaje de la celda, decrece desde su voltaje ideal a medida que se incrementa el flujo de corriente debido a pérdidas irreversibles generando una diferencia de potencial entre el voltaje ideal y el voltaje medido en la celda en un instante de tiempo dado. Esta diferencia de potencial, sobrevoltaje o sobrepotencial, se debe a tres fenómenos de polarización que se describen a continuación.

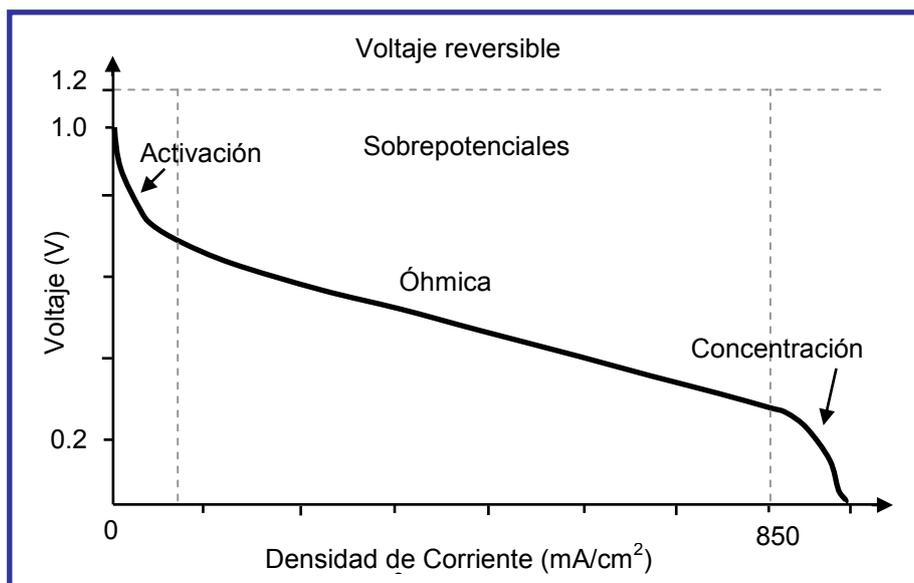


Figura 2.11 Curva característica de una PEMFC en condiciones de operación estándar.

- **Sobrepotencial de activación.**

La caída de voltaje en esta región, presenta un comportamiento de tipo logarítmico que desciende rápidamente a bajas densidades de corriente. El sobrepotencial de activación descrita como η_{act} , está relacionada con la velocidad de las reacciones electrocatalíticas en los electrodos, en donde las especies reactivas requieren sobrepasar una barrera de activación para empezar a reaccionar.

La reducción de oxígeno, requiere un sobrepotencial aproximado de 400 mV en una celda operando en condiciones estándar para alcanzar una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 en la interfase Pt/ionómero; mientras que el sobrepotencial para la oxidación de hidrógeno, solamente requiere de 40 a 50 mV para alcanzar la misma densidad de corriente en la misma interfase [31]. La mayor energía de activación de reducción de oxígeno, se debe principalmente, a la lentitud cinética de la reacción causada por fenómenos inherentes en el proceso de reacción [9], y es la responsable de que el valor del voltaje en circuito abierto sea aproximadamente de 1.0 V.

En el caso de una reacción electroquímica con $\eta_{act} \geq 50\text{-}100 \text{ mV}$, el sobrepotencial debido a las pérdidas por activación, se puede describir de forma general por medio de la ecuación de Tafel, mostrada en la Ecuación (2).

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad (2)$$

donde α es el coeficiente de transferencia de electrones en la reacción, y representa la porción de voltaje requerido para variar la velocidad de las reacciones en los electrodos. i_0 es la densidad de corriente de intercambio, y representa la densidad de corriente a partir de la cual se da el sobrepotencial de activación. Mientras mayor sea el valor de i_0 , el sobrepotencial de activación disminuye lo que es de beneficio en el desempeño de la celda.

- **Sobrepotencial óhmico.**

En esta región la caída de voltaje es lenta y lineal. El sobrepotencial óhmico representado como η_{ohm} , es causado por la resistencia al flujo de electrones a través de los electrodos, placas colectoras, por las resistencias de contacto, conexiones interceldas, y por la resistencia iónica al flujo de H^+ en los electrodos y en el electrolito. Estas pérdidas son proporcionales a la densidad de corriente, a la conductividad eléctrica de los materiales, geometría del stack, y a la temperatura. Las pérdidas óhmicas, pueden ser expresadas en términos de la ley de Ohm.

$$\eta_{ohm} = iR, \quad (3)$$

donde i es la corriente eléctrica medida en la celda de combustible, y R la resistencia total de la celda, que incluye las resistencias: electrónica, iónica, y de contacto. La resistencia óhmica es normalizada por el área activa de la celda, y se le conoce comúnmente como la resistencia de área específica con unidades de $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

- **Sobrepotencial de concentración.**

El voltaje disminuye rápidamente a elevadas densidades de corriente. El sobrepotencial de concentración (η_{conc}), se presenta cuando se generan densidades de corriente elevadas, causando limitaciones en el transporte de masa, debido a la baja velocidad en el suministro de los reactantes y evacuación de productos, generando con ello, un gradiente de concentración.

El sobrepotencial debido a la resistencia al flujo de reactantes y productos, depende de la densidad de corriente, actividad del reactante, estructura del electrodo, geometría de los campos de flujo, etc.

Una manera de mantener un comportamiento estable de la celda de combustible para determinadas condiciones de operación, sería con el establecimiento de una corriente limitante (i_L) que el sistema no debe sobrepasar, a fin de proveer un adecuado transporte de masa dentro y fuera de la celda. Las pérdidas por concentración está determinado por la Ecuación (4).

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (4)$$

2.4.3 Voltaje en la celda de combustible.

Los sobrepotenciales de activación (η_{act}) y concentración (η_{conc}), se presentan tanto en el ánodo como en el cátodo, por lo que los sobrepotenciales en los electrodos se pueden expresar como se muestra en las Ecuaciones (5) y (6).

$$\eta_{ánodo} = \eta_{act, a} + \eta_{conc, a} \quad (5)$$

$$\eta_{cátodo} = \eta_{act, c} + \eta_{conc, c} \quad (6)$$

El efecto de los sobrepotenciales de polarización, se verá reflejado en un cambio en el potencial del electrodo ($E_{electrodo}$) a un nuevo valor ($V_{electrodo}$):

$$V_{electrodo} = E_{electrodo} \pm |\eta_{electrodo}| \quad (7)$$

Donde, para el ánodo,

$$V_{ánodo} = E_{ánodo} + |\eta_{ánodo}|, \quad (8)$$

y para el cátodo,

$$V_{cátodo} = E_{cátodo} - |\eta_{cátodo}| \quad (9)$$

El voltaje de la celda, incluye la contribución de los potenciales del ánodo, cátodo, y el sobrepotencial de polarización óhmico, tal como se expresa en la Ecuación (10).

$$V_{celda} = V_{cátodo} - V_{ánodo} - iR \quad (10)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (8) y (9) en (10), el voltaje de la celda queda determinado como se muestra en la Ecuación (11).

$$V_{celda} = E_{cátodo} - |\eta_{cátodo}| - (E_{ánodo} + |\eta_{ánodo}|) - iR, \quad (11)$$

reduciendo términos

$$V_{celda} = \Delta E_e - |\eta_{cátodo}| - |\eta_{ánodo}| - iR, \quad (12)$$

en donde

$$\Delta E_e = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (13)$$

La Ecuación (12), muestra un decremento en el voltaje de la celda debido a los sobrepotenciales de polarización. Una de las metas en el desarrollo de las celdas de combustible, es el de minimizar estas pérdidas, de tal manera, que V_{celda} sea lo más próximo a ΔE_e . Esto se puede lograr de diferentes maneras: mejorando la estructura de los electrodos, optimizando los electrocatalizadores, incrementando la conductividad del electrolito polimérico, reduciendo las resistencias de contacto, optimizando las condiciones de operación de la celda de combustible (temperatura, presión, pureza de los gases, etc.) [46].

Aunque se han tenido logros importantes en el desarrollo de las celdas tipo PEM, aun presentan ciertas limitaciones relacionadas generalmente a su costo y durabilidad, que no han permitido su comercialización a gran escala [11, 30]. El factor costo-efectividad de esta tecnología, es un indicador importante a considerarse a fin de que sea rentable y competente con las tecnologías convencionales.

En lo que se refiere a la fabricación de electrodos, los estudios se han direccionado en la investigación de su estructura y en la optimización del Pt (i.e., la máxima cantidad de átomos de Pt que participa en las reacciones electroquímicas) mediante nuevos materiales de soporte, optimización de las técnicas de fabricación de electrodos y ensambles membrana-electrodo, y en el desarrollo de nuevas membranas, a fin de reducir la cantidad del metal noble en la PEMFC [10].

HIPÓTESIS

El Pt/NTC como electrocatalizador, mejora la eficiencia de las reacciones electroquímicas a fin de obtener buen comportamiento de la celda de combustible tipo PEM, debido a las propiedades físicas y químicas de los NTC los cuales permiten un mejor tamaño y dispersión de las nanopartículas de Pt. De acuerdo a lo anterior se plantean los siguientes objetivos de este trabajo de investigación.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar mediante curvas de polarización el comportamiento de un electrocatalizador basado en platino sobre nanotubos de carbón en una celda de combustible tipo PEM.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Elaborar electrodos con Pt/NTC.
2. Caracterizar fisicoquímicamente los electrodos mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva.
3. Elaborar ensambles membrana-electrodo.
4. Evaluar mediante curvas de polarización el comportamiento de los ensambles basados en Pt/NTC en una monocelda experimental.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se describen los materiales y la metodología experimental empleada en la elaboración de los electrodos de Pt/NTC y EME. Se presenta el objetivo de los estudios de microscopía electrónica para la caracterización morfológica y fisicoquímica de los electrodos. Asimismo, se muestra la monocelda de combustible tipo PEM, el equipo de pruebas y las condiciones experimentales de evaluación de los electrodos.

3.1 Capa difusora de gas.

Fueron utilizadas varias CDG de tela de carbón (Nora Electrode, E-TEK), con una capa de Vulcan[®] XC-72R sinterizado en su superficie, de una área geométrica de 1 cm² cada una, las cuales fueron empleadas como sustratos de la tinta catalítica en la elaboración de electrodos (Sección 3.2). El área de las CDG, corresponde al área geométrica de las placas colectoras de corriente de la celda de combustible tipo PEM.

Previo a la elaboración de electrodos, las CDG fueron mantenidas a una temperatura de 100°C durante 1 h en un horno de laboratorio para su secado, ya que el Vulcan[®] tiende a absorber la humedad del ambiente. Inmediatamente después, se mantuvieron en un desecador (deshumidificador) por 1 h. Posteriormente, se registró el peso de cada con una balanza analítica, y en seguida fueron puestas en portamuestras individuales y mantenidas en un desecador hasta su uso.

3.2 Elaboración de electrodos.

El proceso de elaboración de electrodos, consistió en primer lugar, en realizar una tinta catalítica con los siguientes componentes: electrocatalizador Pt/NTC (9.6% Pt/NTC), solución de Nafion[®] 117 (solución 5% en peso de Nafion[®] en una mezcla de alcoholes alifáticos, Fluka[®]) como ionómero, y etanol (97.7%, J.T. BAKER) como disolvente (Figura 3.1).



Figura 3.1 Fotografía de los componentes de la tinta catalítica, de izquierda a derecha: Pt/NTC, Pt/Vulcan XC-72R, solución de Nafion[®] 117, etanol.

La cantidad requerida de cada componente, fue obtenida a partir de la relación de pesos 1:0.6:20 mg [31], correspondiente al Pt/NTC, Nafion[®], y etanol, respectivamente. Una vez determinados los pesos de cada componente, éstos se obtuvieron con una balanza analítica (Mettler Toledo, AB204) como se explica a continuación:

El electrocatalizador, fue depositado sobre una hoja de peso no sin antes restar el peso de esta última con la propia balanza analítica (Figura 3.2a, b). Después, fue pesado el Nafion[®] depositando dicha solución con una micropipeta tipo Pasteur y un tubo capilar en un vaso de precipitado (Figura 3.2c, d), habiendo restado el peso del vaso de precipitado. Por último, fue pesado el etanol depositando la solución con una pipeta graduada en el vaso de precipitado que contiene la solución de Nafion[®] (Figura 3.2e, f), habiendo restado el peso del vaso de precipitado y del Nafion[®]. Durante este proceso, fueron utilizados una bata de laboratorio, guantes de látex, y un cubreboca.

Una vez obtenida la cantidad requerida de cada componente, se mezclaron durante 30 min mediante una placa de agitación magnética (Corning Stirrer) (Figura 3.3a). La mezcla se llevó a cabo con el movimiento continuo de una pequeña barra magnética cubierta de teflón depositada en el interior del vaso de precipitado (Figura 3.3b).

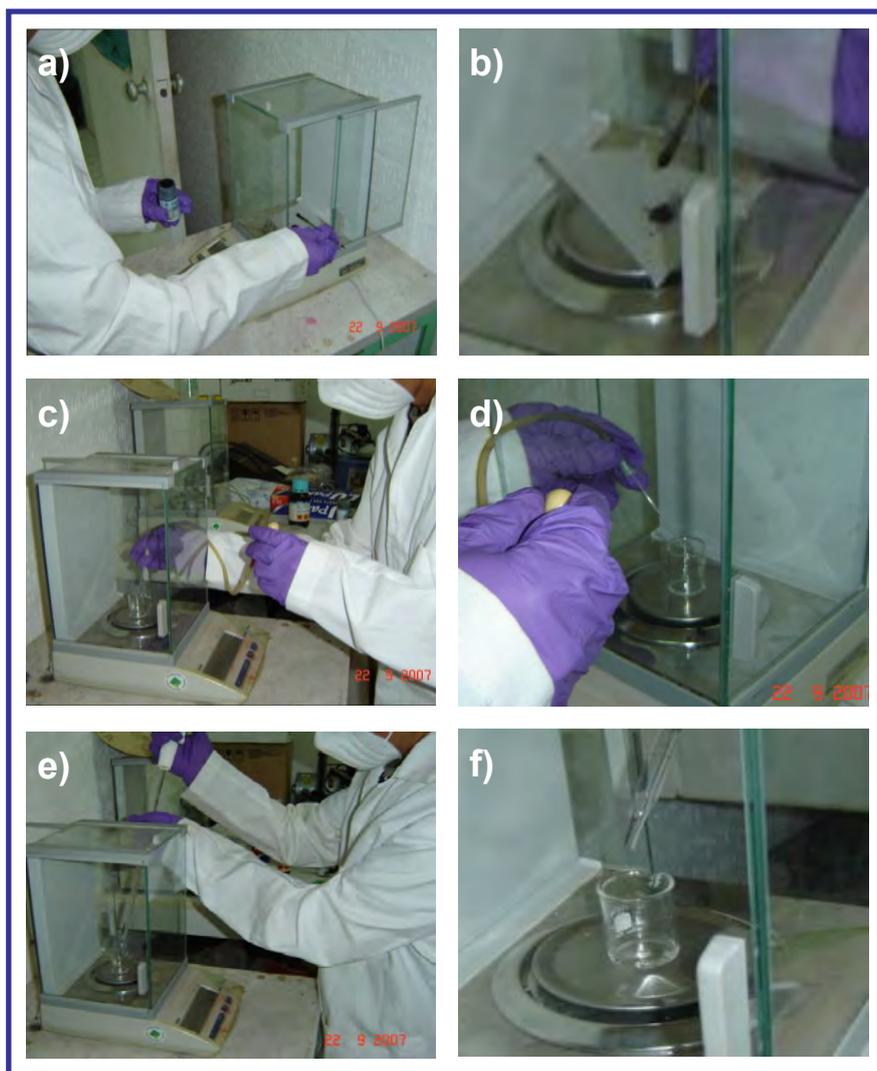


Figura 3.2 Fotografías en donde se observa la obtención de peso de los componentes de la tinta catalítica: (a, b) Eelectrocatalizador, (c, d) Solución de Nafion[®], (e, f) Etanol.

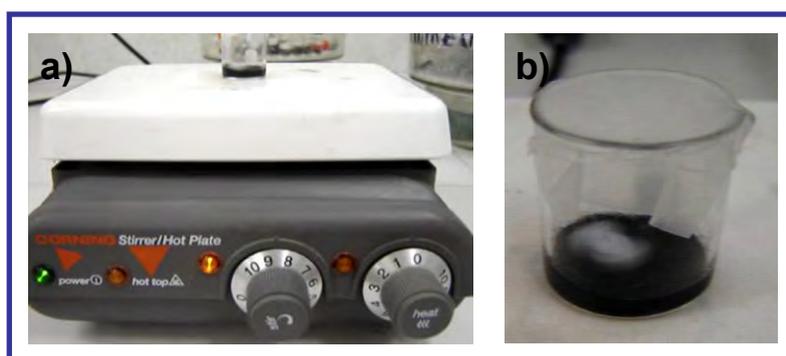


Figura 3.3 (a) Agitador magnético, (b) Tinta catalítica.

La deposición de la tinta sobre las CDG previamente tratadas y pesadas, se llevó a cabo con la técnica de impregnación utilizando una micropipeta Pasteur y un tubo capilar. Fue depositada aproximadamente 50 μL de tinta sobre cada una de las CDG.

Posteriormente, las CDG con la tinta depositada, se mantuvieron a temperatura ambiente durante 15 min con el fin de que se pudieran evaporar algunos alcoholes contenidos en la tinta. Después, se mantuvieron a una temperatura de 80°C durante 30 min en un horno de laboratorio para evaporar completamente los alcoholes de la tinta. Al evaporarse los disolventes, queda solamente el Pt/NTC y el Nafion® (CC), sobre las CDG, quienes conforman el electrodo.

Inmediatamente después, los electrodos fueron mantenidos en un desecador por 1 h a temperatura ambiente, y luego se registraron los pesos de cada uno en la balanza analítica.

El peso de la CC de cada electrodo, fue obtenido restando el peso del electrodo menos el peso de la CDG, tal como se muestra en la Ecuación (14).

$$P_{CC} = (P_{electrodo}) - (P_{CDG}) \quad (14)$$

Finalmente, considerando el peso de la CC de cada electrodo (P_{CC}) y otros factores que se explican en la siguiente sección, fue realizado el cálculo de carga de Pt (mg/cm^2) en los electrodos.

El proceso descrito anteriormente, se repitió a partir de la deposición de la tinta, hasta alcanzar la carga requerida de Pt en cada electrodo. La Figura 3.4, muestra un esquema general del proceso de elaboración de los electrodos.

Fueron elaborados también, electrodos con Pt/C (10% Pt/Vulcan® XC-72R, E-TEK), algunos con cargas similares de Pt a los electrodos de Pt/NTC, a fin de evaluar y comparar el comportamiento de ambos electrocatalizadores en el ánodo y cátodo de la PEMFC.

Cabe mencionar, que el Pt/NTC, se presenta en forma de hojuelas delgadas con cierta rigidez, en tanto el Pt/Vulcan® en forma de polvo fino. Respecto al primero, los fragmentos de Pt/NTC, formaron aglomerados de considerable tamaño en la tinta, por lo que fue necesario añadir a la misma, una cierta cantidad de etanol y mezclarla nuevamente por 30 min, hasta que ésta alcanzó una densidad que permitió su manejo adecuado con el tubo capilar y depósito sobre las CDG.

Por otra parte, la tinta elaborada con Pt/Vulcan®, no requirió de etanol adicional ya que fue obtenida una tinta homogénea que permitió llevar a cabo su depósito uniforme sobre las CDG.

Cabe apuntar además, que el tipo de agitación mecánica utilizada para la elaboración de la tinta, no permitió que el Pt/NTC pueda ser dispersado adecuadamente en la misma.

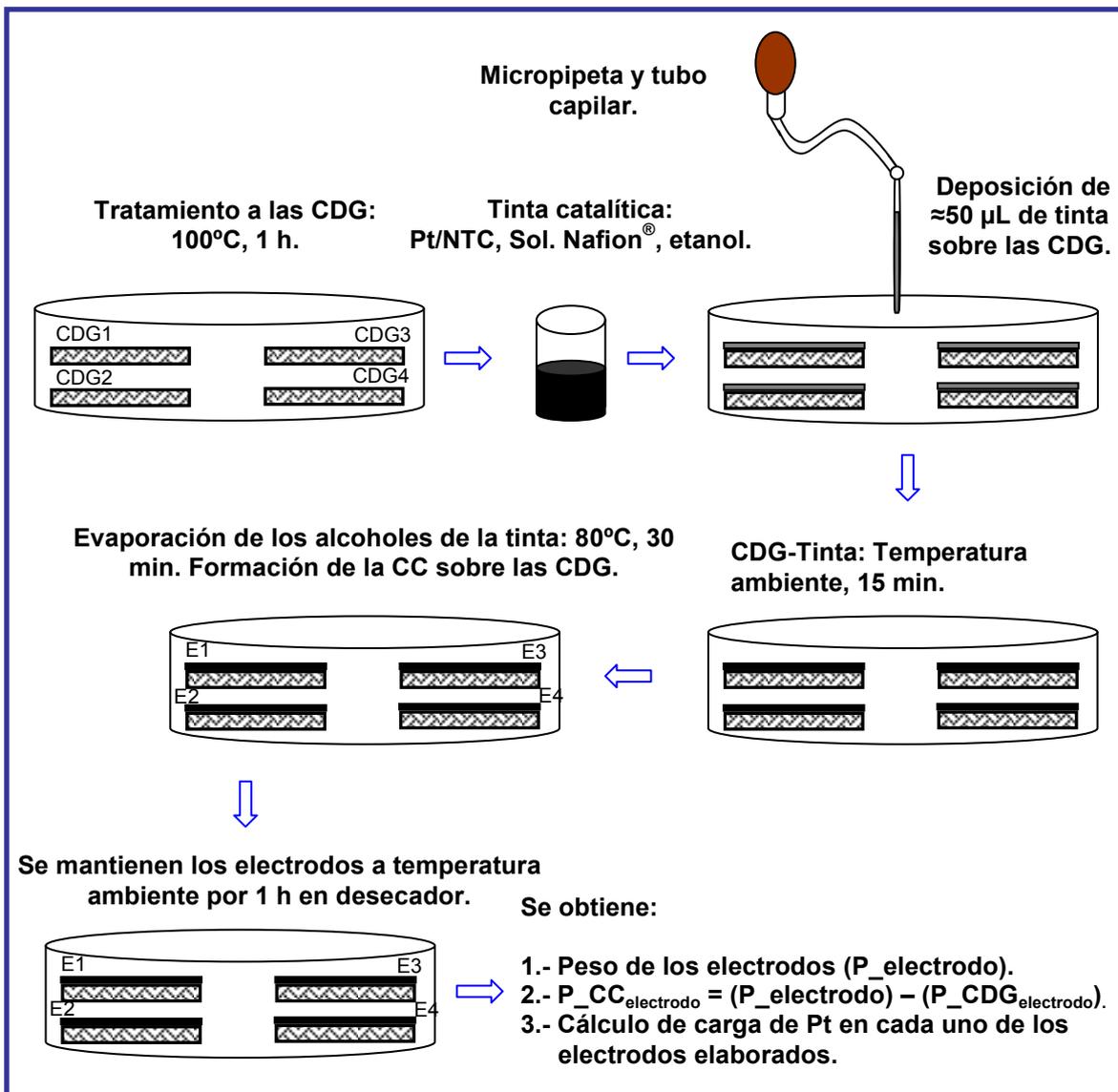


Figura 3.4 Representación esquemática del proceso de elaboración de electrodos.

La elaboración de los electrodos, se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación del Instituto Tecnológico de Cancún, en la ciudad de Cancún, Quintana Roo.

3.2.1 Cálculo de carga de Pt.

Se muestra un ejemplo del cálculo de carga de Pt en un electrodo de Pt/NTC. La cantidad de electrocatalizador a utilizar en la tinta catalítica es de 30 mg, a partir de éste valor se obtienen las cantidades requeridas de Nafion[®] y etanol, respectivamente, de acuerdo a la relación de pesos: 1:0.6:20 mg.

- Pt/NTC: 30 mg
- Nafion[®]: 18 mg
- Etanol: 600 mg

Ya que la solución de Nafion[®] tiene una concentración del 5%, la cantidad necesaria de la solución proporcional a 18 mg de Nafion[®] puro, se obtiene con la relación,

$$\left(\frac{18\text{mg}}{5\%}\right)\left(\frac{100\%}{\text{Nafion}^{\text{®}}}\right) = 360\text{mg}$$

Se realiza la tinta y se sigue el procedimiento de elaboración del electrodo (Sección 3.2). Los datos de peso obtenidos son los siguientes:

- Electrodo: 17.4 mg
- CDG: 15.3 mg
- CC: 2.1 mg

Considerando los porcentajes representativos de las cantidades de Pt/NTC y Nafion[®] puro en la tinta catalítica,

- Pt/NTC: 30 mg (62.5%),
- Nafion[®] puro: 18 mg (37.5%),

se obtienen los pesos correspondientes de dichos componentes en la CC (2.1 mg) después del primer depósito de la tinta, con la siguiente relación proporcional.

$$\left(\frac{2.1\text{mg}}{100\%}\right)\left(\frac{62.5\%}{\text{Pt/NTC}}\right) = 1.31\text{mg},$$

$$\left(\frac{2.1\text{mg}}{100\%}\right)\left(\frac{37.5\%}{\text{Nafion}^{\text{®}}}\right) = 0.78\text{mg}$$

Finalmente, la carga de Pt, se determina tomando en cuenta el peso del Pt/NTC en la CC (1.31 mg) y considerando el porcentaje de peso del Pt del electrocatalizador (9.6% Pt/NTC).

$$\left(\frac{1.31 \text{ mg}}{100\%}\right)\left(\frac{9.6\%}{\text{Pt}}\right) = 0.124 \text{ mg}$$

Esta cantidad se multiplica por el área del electrodo el cual es de 1 cm² para obtener una carga de Pt de 0.124 mg/cm².

Cabe mencionar que la relación Pt-NTC, fue determinada mediante un análisis de EDS en distintos puntos de una muestra del electrocatalizador como parte de su caracterización física [45]. En la Sección 4.1 se describe la caracterización del Pt/NTC.

3.3 Caracterización física y análisis de electrodos.

Consistió en la investigación de la morfología y composición elemental de los electrodos tanto de Pt/NTC como de Pt/Vulcan[®], mediante estudios de SEM y EDS. Estos estudios se llevaron a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán (CICY), en la ciudad de Mérida, Yucatán.

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido.

La morfología de los electrodos, fue investigada con un microscopio electrónico de barrido JEOEL JSM6360LV operando a 20 kV (Figura 3.5). Las micrografías fueron tomadas aleatoriamente en distintas regiones de los electrodos a diferentes magnificaciones.

3.3.2 Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva.

La composición elemental de los electrodos, fue investigada mediante la adquisición de espectros de energía con un sistema NORAN Vantage 4105 integrado al microscopio electrónico de barrido. Así mismo, se llevó a cabo un análisis cuantitativo de peso y peso atómico del Pt, y un mapeo puntual del catalizador para observar su distribución en la superficie de los electrodos. Los sitios de análisis fueron seleccionados aleatoriamente en distintas regiones de los electrodos a diferentes magnificaciones.



Figura 3.5 Fotografía del microscopio electrónico de barrido.

3.4 Activación de membranas.

Previo a la elaboración de los EME, fueron activadas membranas de Nafion[®] 117 (Sigma-Aldrich) que se usaran como el electrólito sólido polimérico, en baños químicos para lograr su mejor desempeño en el transporte de H⁺. Consistió de un tratamiento a través de 6 baños con diferentes soluciones químicas para retirar las impurezas orgánicas e inorgánicas de la superficie de las membranas. Se mantuvieron por 1 h en cada baño de tratamiento a una temperatura de 80°C. Las membranas fueron de 2 X 2 cm cada una.

La Figura 3.6, muestra el equipo implementado para el tratamiento de las membranas. Se utilizó una placa de calentamiento para establecer y mantener la temperatura en los baños, un termómetro de mercurio para registrar la temperatura, dos soportes universales, y dos recipientes de vidrio.

El recipiente de mayor tamaño que se encuentra en contacto con la placa de calentamiento, contiene parafina líquida, la cual fue utilizada como medio para transferir el calor generado por la placa hacia las paredes del recipiente de menor tamaño que se encuentra sumergida en la parafina y suspendida por pinzas de los soportes universales. En este último recipiente, se mantuvieron las membranas con las soluciones químicas.



Figura 3.6 Montaje del equipo para la activación de las membranas de Nafion[®] 117.

En cada uno de los baños, se esperó a que la solución química alcance la temperatura requerida (80°C) para sumergir las membranas. En el primer baño químico, las membranas se contrajeron, y poco después se expandieron debido a la absorción de agua. Después de ser sumergidas en la solución, algunas membranas se adhirieron, o bien, flotaban en la superficie, por lo que fueron separadas y sumergidas totalmente con una pinza de teflón para que fuesen tratadas de manera uniforme.

Al término de cada baño químico, las membranas se depositaron en un recipiente con un agua tridestilada a temperatura ambiente mientras se esperaba que la siguiente solución alcance la temperatura requerida. La Figura 3.7, muestra las membranas en uno de los baños químicos.

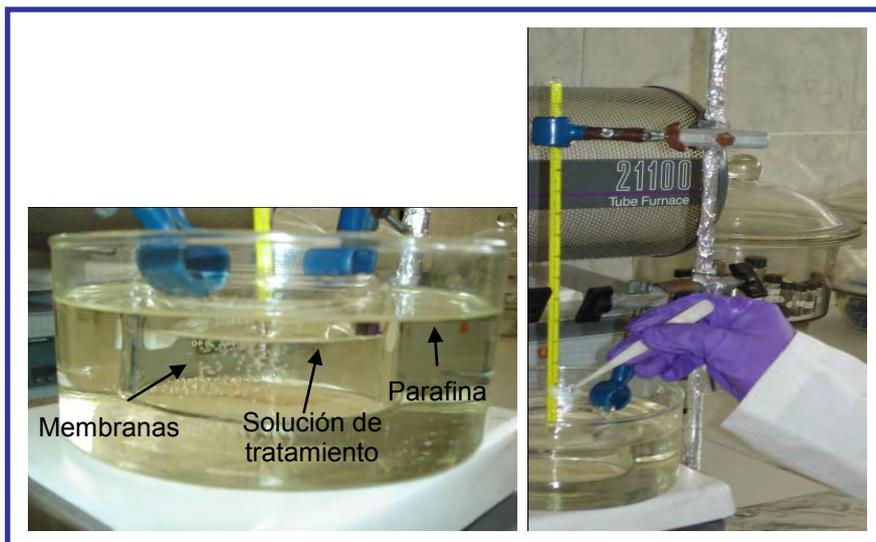


Figura 3.7 Fotografías del tratamiento en solución química de las membranas de Nafion® 117.

El volumen ocupado de solución química en cada uno de los baños, fue de 100 mL. La función y el orden en que se llevaron a cabo los baños de tratamiento fue el siguiente:

- Agua tridestilada para hidratar las membranas y disolver los contaminantes de la superficie.
- Solución al 3% de Peroxido de Hidrógeno (H_2O_2), para remover los contaminantes orgánicos de la superficie. La preparación de esta solución, se llevó a cabo considerando la Ecuación (15), comúnmente utilizada en química para la preparación de soluciones acuosas.

$$m = \left(\frac{y}{x} \right) (100\%), \quad (15)$$

en donde:

m : Concentración de la solución a preparar (%).

y : Volumen del componente en disolución (H_2O_2).

x : Volumen total de la solución (mL).

El volumen necesario de H_2O_2 para preparar 100 mL de solución al 3%, se obtuvo despejando y de la Ecuación (15) y sustituyendo posteriormente los valores correspondientes de m y x .

$$y = \left(\frac{m}{100\%} \right) (x),$$

$$y = \left(\frac{3\%}{100\%} \right) (100 \text{ mL}) = 3 \text{ mL}$$

Debido que la solución de H_2O_2 (J. T. BAKER) utilizado para preparar la solución de tratamiento tiene una concentración del 30%, el volumen proporcional al 100% de H_2O_2 , se obtiene con la relación:

$$\left(\frac{3 \text{ mL}}{30\%}\right)\left(\frac{100\%}{\text{H}_2\text{O}_2}\right) = 10 \text{ mL}$$

Se requirieron de 90 mL de agua tridestilada para preparar 100 mL de solución de H_2O_2 al 3%.

- Solución de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 Molar, para remover los iones metálicos de la superficie de las membranas. La preparación de esta solución se llevó a cabo considerando los siguientes datos del H_2SO_4 :

Masa molecular: 98.078 g/mol

Densidad: 1.84 g/mL

Unidades de molaridad: g/mol/L

98.078 g de H_2SO_4 representan un mol de esa sustancia, por tanto, el peso correspondiente a 0.5M se obtiene con la siguiente relación.

$$\left(\frac{98.078 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ Mol}}\right)\left(\frac{0.5 \text{ M}}{\text{H}_2\text{SO}_4}\right) = 49.039 \text{ g}$$

Tomando en cuenta la densidad, se obtiene el volumen correspondiente a 49.039 g de esta sustancia.

$$\left(\frac{1 \text{ mL}}{1.84 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}\right)\left(\frac{49.039 \text{ g}}{\text{H}_2\text{SO}_4}\right) = 26.65 \text{ mL}$$

Esta cantidad de H_2SO_4 , es para preparar 1 L de solución a 0.5M debido a que las unidades de la molaridad están dadas en g/mol/L, por tanto, la cantidad necesaria de H_2SO_4 para preparar 100 mL de solución, se obtiene con la siguiente relación:

$$\left(\frac{26.65 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}}\right)\left(\frac{0.1 \text{ L}}{\text{H}_2\text{SO}_4}\right) = 2.66 \text{ mL}$$

Debido a que la solución de H_2SO_4 (J. T. BAKER) utilizado para preparar la solución de tratamiento tiene una concentración del 97%, el volumen proporcional al 100% de H_2SO_4 de esta solución, se obtiene:

$$\left(\frac{2.665 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4}{97\%}\right)\left(\frac{100\%}{\text{H}_2\text{SO}_4}\right) = 2.747 \text{ mL}$$

Se requirieron de 97.2 mL de agua tridestilada para preparar 100 mL de solución de H_2SO_4 0.5M.

- Agua tridestilada para limpiar los residuos de H_2SO_4 de la superficie de las membranas.
- Agua tridestilada para lavar e hidratar las membranas.
- Agua tridestilada para lavar e hidratar las membranas nuevamente.

Al término del tratamiento, las membranas se mantuvieron en agua tridestilada en un vaso de precipitado, el cuál fue cubierto con papel aluminio para no exponer las membranas a la luz como medida recomendada por el fabricante, hasta su uso.

3.5 Ensamblajes membrana-electrodo.

Los EME, se elaboraron con los electrodos de Pt/NTC y Pt/C, utilizando las membranas de Nafion[®] 117 previamente activadas. La elaboración de los EME, se llevó a cabo en el Laboratorio de Polímeros de la Unidad de Materiales del Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán (CICY), en la ciudad de Mérida, Yucatán.

3.5.1 Elaboración de EME.

Los EME, se elaboraron con el método de prensado en caliente bajo las siguientes condiciones de trabajo: 1000 lb/cm², 120°C, 90 s [31]. El procedimiento es como sigue:

Sobre una placa de acero inoxidable de acabado espejo (Figura 3.8a), se colocaron simétricamente los electrodos (ánodo, cátodo) en ambos lados de la membrana de Nafion[®] 117, tal como se muestra en la Figura 3.8b. Posteriormente, se depositó sobre éstos otra placa de acabado espejo (Figura 3.8c) y después se cubrieron ambas placas con papel aluminio para asegurar el posicionamiento de las mismas y mantener la simetría de los electrodos con la membrana.

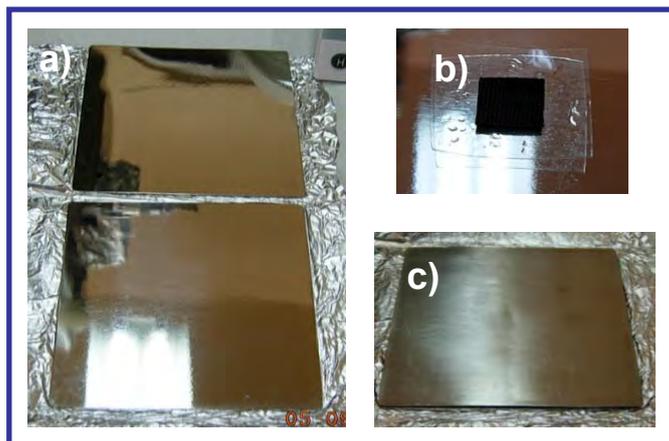


Figura 3.8 Fotografías que muestran el posicionamiento de los electrodos y la membrana de Nafion[®] 117 entre las placas de acabado espejo, previo al prensado en caliente.

La Figura 3.9a, muestra la prensa hidráulica Carver modelo C con placas de calentamiento (Figura 3.9b), utilizado para el prensado en caliente. La temperatura de cada una de las placas de calentamiento, fue establecida con un sistema de control automático de temperatura, BRABENDER Co. Se esperó a que la temperatura de las placas se estableciera a 120°C para llevar a cabo el prensado de los electrodos con la membrana.

La temperatura máxima de operación continua de la membrana de Nafion[®] 117 en un sistema in hídrico (ambiente de muy poca humedad), es de alrededor de 175°C de acuerdo a sus especificaciones (Datasheet PEMdfc101, DuPont[™]), por lo que la temperatura empleada durante el tiempo de prensado, no daña a la membrana.

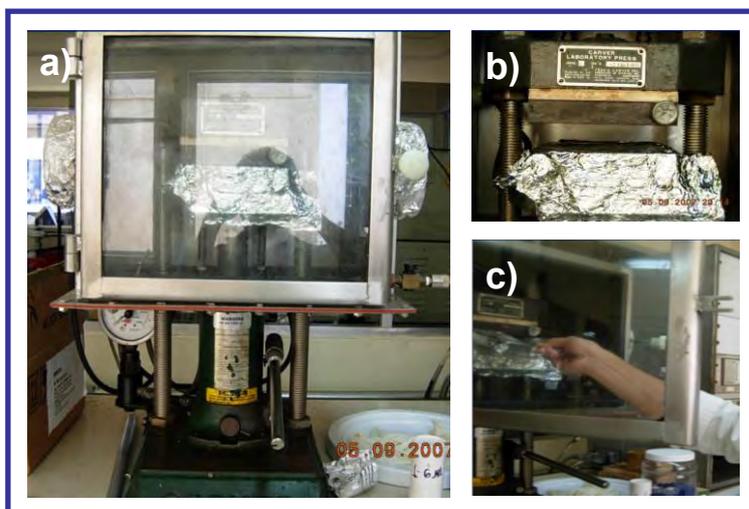


Figura 3.9 (a) Prensa hidráulica, (b) Placas de calentamiento, (c) Prensado.

Al término del prensado en caliente, se retiró el EME, se verificó su estado y después se identificó al ánodo. Fueron elaborados un total de 8 EME, los cuales se mantuvieron en un desecador con ambiente húmedo hasta su evaluación en la PEMFC.

3.6 Evaluación de electrodos.

Se aplicaron pruebas potenciodinámicas a la celda de combustible utilizando los EME elaborados. Dichas pruebas fueron aplicadas para la generación de curvas de polarización, las cuales permitieron evaluar el comportamiento de los electrodos de Pt/NTC. A continuación, se mencionan las características principales de la monocelda de combustible experimental, así como el equipo empleado en las pruebas experimentales. Esta parte del trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Investigación del Instituto de Tecnológico de Cancún, en la ciudad de Cancún, Quintana Roo.

3.6.1 Celda de combustible tipo PEM.

El diagrama de la monocelda de combustible experimental, se muestra en la Figura 3.10.

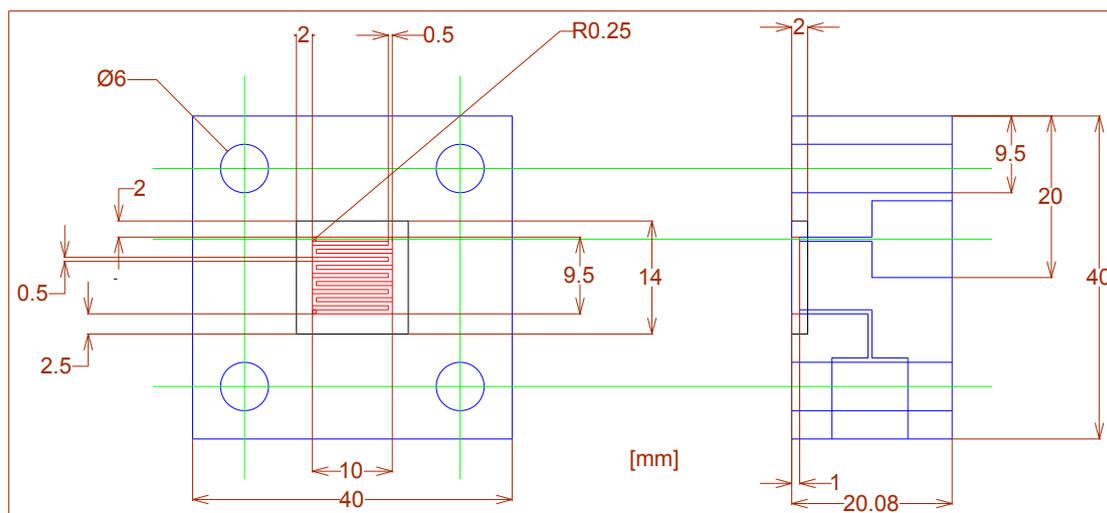


Figura 3.10 Diagrama esquemático de la monocelda de combustible.

La monocelda, cuenta con bloques de teflón (Figura 3.11a) como el cuerpo de la celda, y bloques de grafito con campos de flujo geoméricamente diseñados para el transporte de los gases. Antes de realizar las pruebas a los EME, fue colocada una rejilla de oro (Figura 3.11a) en contacto con cada uno de los bloques de grafito y electrodos (ánodo, cátodo) para coleccionar y medir la corriente generada en la celda.

Se utilizaron empaques de teflón dispuestas en ambos lados del EME para evitar fugas de los gases del interior de la celda durante las pruebas. La Figura 3.11 muestra la monocelda de combustible experimental tipo PEM.

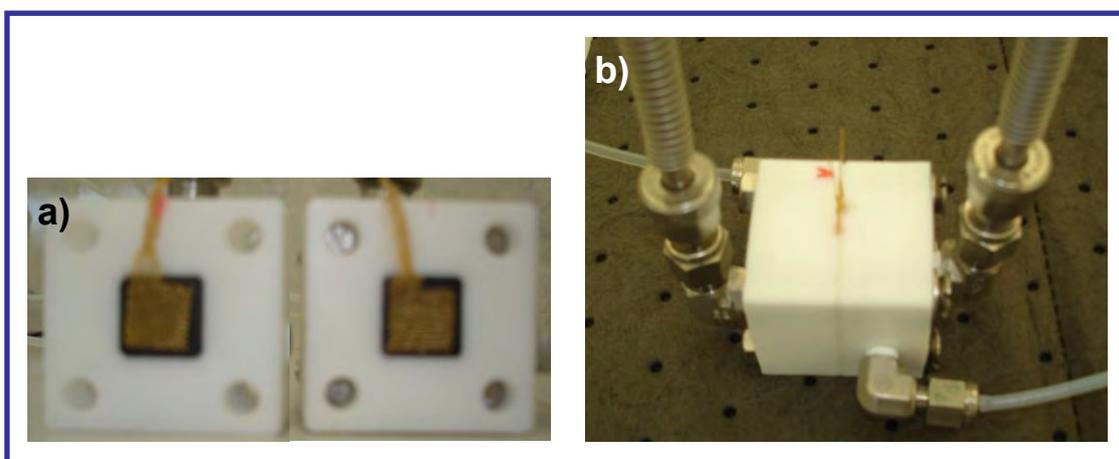


Figura 3.11 Fotografías de la monocelda de combustible experimental tipo PEM: (a) Rejillas de oro en contacto con los bloques de grafito, (b) Celda ensamblada con un EME en el interior.

3.6.2 Pruebas experimentales.

Se usaron como gases reactantes hidrógeno y oxígeno de alta pureza (99.9%), a un flujo de 50 mL/min, a temperatura ambiente, y 1 atm de presión. El Flujo de los gases fue establecido con un flujómetro digital Optiflow 570 FieldCal (Figura 3.12a), mientras que la presión fue regulada con los manómetros correspondientes (Figura 3.12b). Estos parámetros se establecieron antes de llevar a cabo las pruebas experimentales. Ambos gases fueron humidificados con burbujeadores (Figura 3.12c) antes de entrar a los compartimentos del ánodo y cátodo de la celda con el fin de mantener hidratada la membrana de intercambio protónico.



Figura 3.12 Fotografías que muestran: (a) Montaje del equipo implementado para las pruebas experimentales, (b) Fluómetro, y (c) Manómetro.

Por otra parte, se conoce que a bajas temperaturas de operación el electrocatalizador tiene un mayor efecto sobre todo el comportamiento de la PEMFC [41].

3.6.2.1 Pruebas potenciodinámicas.

Las pruebas potenciodinámicas, consistieron en aplicar una diferencia de potencial variable respecto al tiempo (velocidad de barrido de voltaje) a los electrodos en presencia de los gases reactantes, midiendo la corriente eléctrica resultante. Los datos de barrido de voltaje y corriente resultante (V-I), fueron utilizados para graficar las curvas de polarización.

Fue utilizado un potencióstato/galvanostato Autolab3100, Eco Chemie Co. (Figura 3.13) establecido previamente en modo potencióstato para servir como fuente de voltaje variable. Las terminales del equipo correspondientes al ánodo y cátodo, fueron conectadas al ánodo y cátodo respectivamente de la celda.

La velocidad de barrido de voltaje para realizar las pruebas, fue establecida a 20 mV/s. El barrido inició a partir del voltaje a circuito abierto que registraron los electrodos de cada EME en la celda (e.g., 1.18 V) hasta ~0.02 V. Fueron corridas 3 pruebas a cada uno de los EME, con un intervalo de 5 min entre cada una para fines de reproducibilidad y estabilización de las curvas de polarización [6, 33]. Los datos experimentales de la tercera prueba, fueron

utilizados para graficar las curvas de polarización con las cuales fue realizado el análisis de comportamiento de los electrodos.

La determinación de la velocidad de barrido de voltaje, el número de barridos aplicados a cada EME, el intervalo de tiempo entre cada barrido, y la colección de los datos experimentales, se llevaron a cabo con el software del equipo, Autolab Potenciostat/Galvanostat3100, a través de una PC conectada al potenciostato (Figura 3.13).



Figura 3.13 Estación de trabajo.

La Figura 3.14, muestra un esquema general el cual representa las pruebas experimentales para la evaluación de los ensambles.

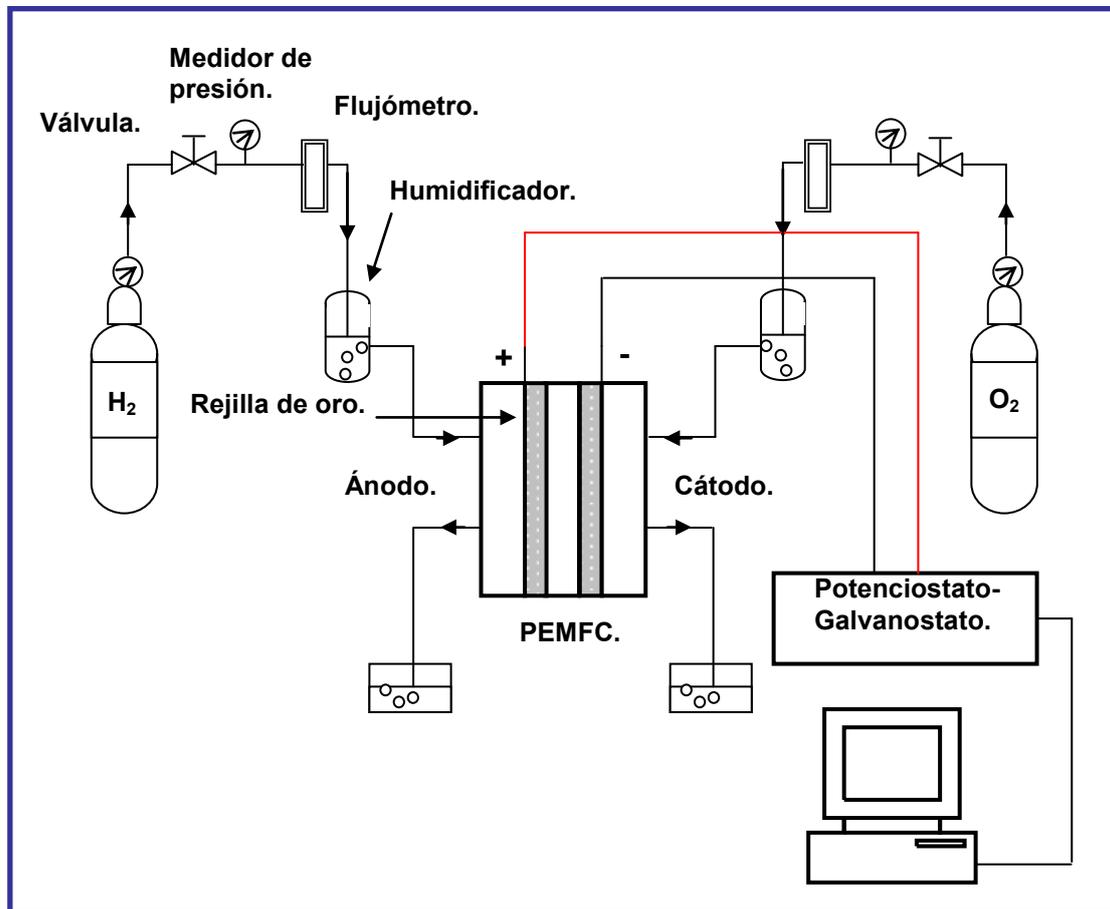


Figura 3.14 Diagrama esquemático de las pruebas experimentales.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan las características de los electrodos y EME elaborados, la caracterización físico-química mediante SEM y EDS de los electrodos y los módulos de evaluación. Se menciona la determinación de los parámetros cinéticos de las curvas de polarización las cuales complementan la evaluación de comportamiento del Pt/NTC en la PEMFC.

4.1 Caracterización del Pt/NTC.

A continuación, se muestra la caracterización física del Pt/NTC empleado en este trabajo la cual fue realizada por el grupo de investigación del Dr. Ysmael Verde [45].

Después del tratamiento en los baños ácidos (Sección 2.2.8.1), se observaron las morfologías de los NTC limpios mediante micrografías obtenidas con el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, Transmission Electron Microscope). El diámetro de los NTC se encuentra entre 60-120 nm.

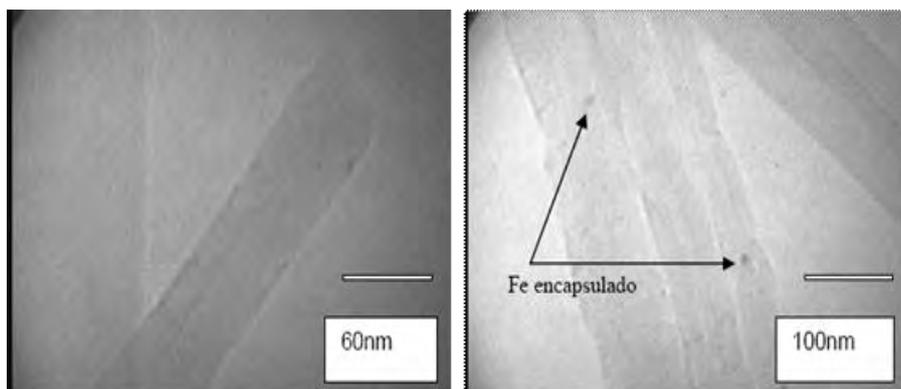


Figura 4.1 Micrografías TEM de los NTC limpios.

Considerando los difractogramas de Rayos X obtenidas de las muestras del electrocatalizador Pt/NTC, y haciendo uso de la ecuación de Sherrer, se calculó el tamaño promedio de los cristales de Pt con diámetro de 13 nm. El análisis de TEM se llevó a cabo también para medir el tamaño promedio de las nanoparticulas de Pt y para observar su distribución en la superficie de los

NTC. La Figura 4.2 muestra las micrografías representativas de TEM del Pt/NTC.

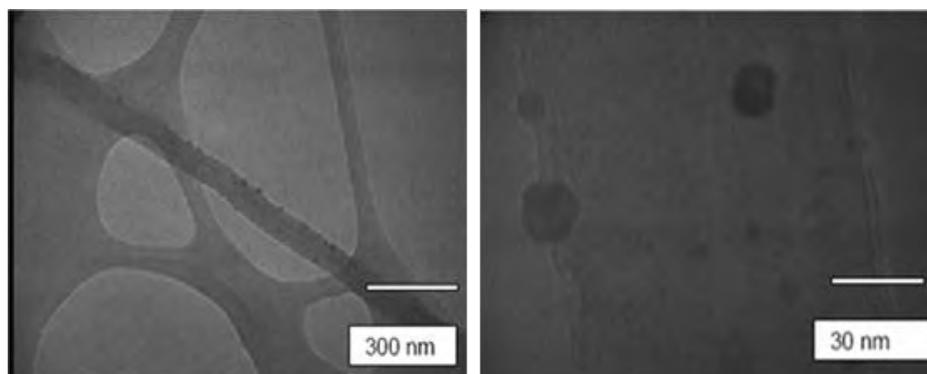


Figura 4.2 Micrografías TEM de la muestra de Pt/NTC.

Se observó una moderada distribución del Pt debido a la formación de cúmulos con tamaños entre 4-20 nm.

Se obtuvieron micrografías de SEM para observar con mayor detalle la distribución del Pt. El catalizador se encuentra recubriendo algunos NTC en su totalidad formando aglomerados, sin embargo, estos no se observan en toda la muestra (Figura 4.3).

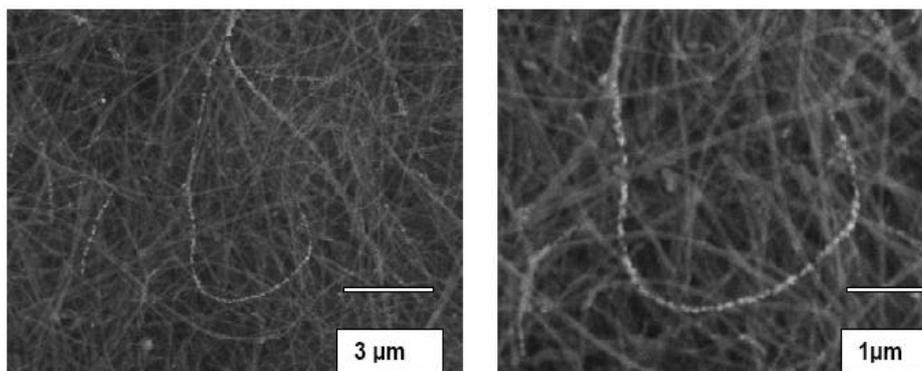


Figura 4.3 SEM de una muestra de Pt/NTC.

Se realizó un análisis EDS para obtener el porcentaje de Pt dispuesto sobre los NTC en diferentes regiones de una muestra escogidas aleatoriamente. De acuerdo a lo reportado, el Pt representó un porcentaje alrededor del 9.6% en relación a los NTC (9.6% Pt/NTC).

Finalmente, se realizó el cálculo del Área Electro-Químicamente Activa (AEQA) del Pt en la muestra 9.6% Pt/NTC al igual que en una muestra

comercial 10% Pt/Vulcan[®] (E-TEK) para comparación. El cálculo del AEQA se realizó con pruebas de Voltametría Cíclica (VC) en ambas muestras. Se obtuvo un AEQA del Pt en la muestra Pt/NTC de 51 m²/g, mientras que en la muestra Pt/Vulcan[®] se obtuvo un AEQA del Pt de 142 m²/g. La presencia de aglomerados en la muestra 9.6% Pt/NTC hizo que tuviera una baja AEQA en comparación con la muestra 10% Pt/Vulcan[®].

4.2 Electrodo elaborados.

La Tabla 4.1, presenta los electrodos elaborados tanto de Pt/NTC como de Pt/Vulcan[®] XC-72R, con sus respectivas cargas de Pt. Asimismo, se muestra el número de deposiciones de tinta catalítica y la cantidad total de tinta depositada en cada uno de los electrodos. Cada una de las deposiciones realizadas en los electrodos de Pt/NTC fueron de 50 µL, mientras que en los electrodos de Pt/Vulcan[®] se realizaron deposiciones de 50, 30, y 6 µL para alcanzar sus respectivas cargas de Pt.

Tabla 4.1 Electrodo elaborados.

Electrodo 9.6% Pt/NTC	No Dep	Tinta µL	Carga Pt mg/cm ²	Electrodo 10% Pt/Vulcan [®]	No Dep	Tinta µL	Carga Pt mg/cm ²
Pt/NTC1	2	100	0.16	Pt/C1	1	50	0.10
Pt/NTC2	4	200	0.38	Pt/C2	2	80	0.35
Pt/NTC3	2	100	0.13	Pt/C3	1	50	0.10
Pt/NTC4	2	100	0.13	Pt/C4	2	56	0.17
Pt/NTC5	2	100	0.17	Pt/C5	3	150	0.40
Pt/NTC6	2	100	0.17	Pt/C6	3	150	0.42
Pt/NTC7	3	150	0.34	Pt/C7	3	130	0.42
Pt/NTC8	4	200	0.36	Pt/C8	3	130	0.43
Pt/NTC9	4	200	0.39	Pt/C9	3	130	0.44
Pt/NTC10	4	200	0.41	Pt/C10	3	130	0.46

De acuerdo a la Tabla 4.1, los electrodos que tienen una cantidad igual de tinta (µL), presentan una cierta variación de carga de Pt que se puede deber a la diferencia entre la cantidad teórica y la cantidad real de tinta de cada deposición, debido a los pequeños volúmenes que se ocuparon.

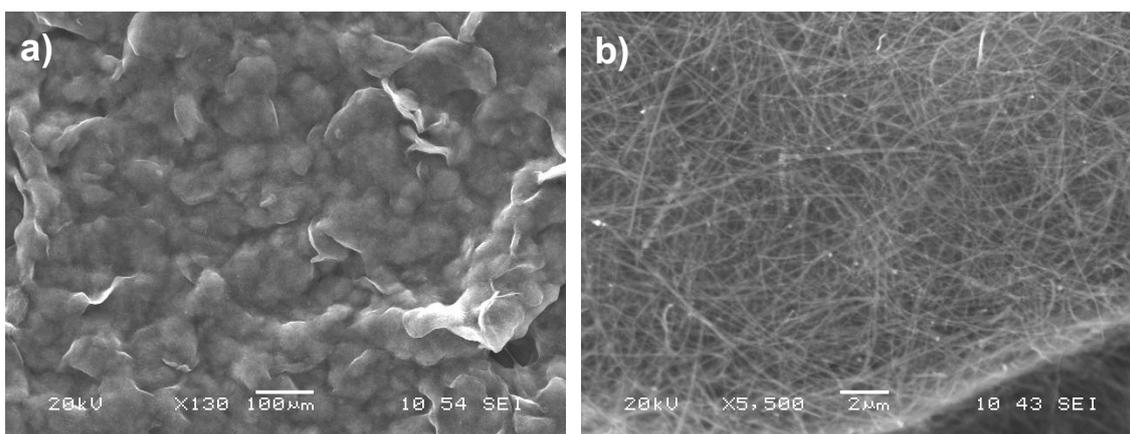
Por otra parte, la carga de Pt de los electrodos Pt/NTC2, y Pt/NTC8-10 (200 μL tinta), fue ligeramente menor a la carga de Pt de los electrodos Pt/C5-10 (150, 130 μL tinta, respectivamente) pese a que en los primeros fue depositada una mayor cantidad de tinta. Esto se puede deber a la diferencia de densidades y morfología de los materiales electrocatalíticos.

4.3 Caracterización física y análisis de electrodos.

Fueron seleccionados los electrodos Pt/NTC1, Pt/NTC2, Pt/C1, y Pt/C2, de la Tabla 4.1, para su investigación mediante SEM y EDS. Se seleccionaron dos electrodos de cada tipo, uno de baja carga y otro de alta carga de Pt, a fin de observar el cambio de morfología respecto al incremento de carga. Los electrodos restantes, fueron utilizados en la elaboración de los EME.

4.3.1 SEM.

La morfología de la CC de los electrodos Pt/NTC1 y Pt/C1 (baja carga de Pt) respectivamente, se muestra en las micrografías representativas a diferentes magnificaciones de la Figura 4.4.



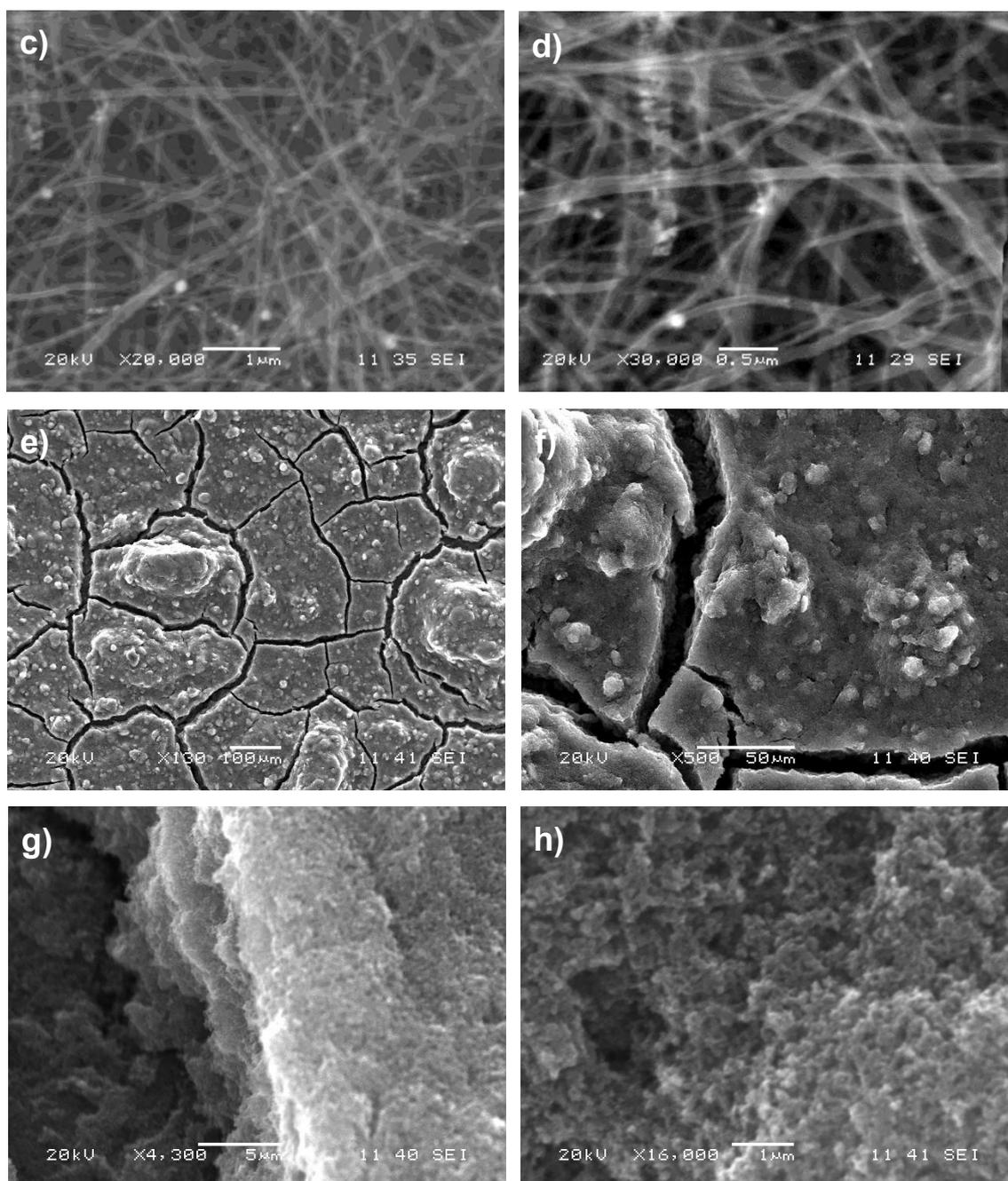


Figura 4.4 Micrografías de SEM: (a, b, c, d) Pt/NTC1 ($0.16 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$); (e, f, g, h) Pt/C ($0.1 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$).

Es claro que la morfología de los dos tipos de electrodos es diferente debido a las características intrínsecas de cada electrocatalizador. Cabe además mencionar, que la presencia del Pt/NTC en forma de hojuelas delgadas y del Pt/C en forma de polvo fino, influyeron significativamente en la morfología de cada tipo de electrodo.

En el electrodo Pt/NTC1 (Figura 4.4a), se pueden ver los bordes de algunas hojuelas fuera de la superficie de la CC. En mayor magnificación

(Figura 4.4b), se observa al Pt/NTC recubriendo la superficie del electrodo. Aunque no fue realizado un análisis puntual con EDS en los puntos luminosos que se observan dispersos en esta micrografía (Figura 4.4b), es muy probable que éstos puedan corresponder a partículas de Pt soportados en los NTC. En alta magnificación (Figura 4.4c, d), se observa como la composición de la CC posee una estructura tri-dimensional formada por la arquitectura de los NTC, dando origen a poros los cuales favorecerían la difusión de los gases reactantes. Morfologías similares, fueron encontrados en electrodos de Pt-Ru/NTC sobre un sustrato de grafito presentados en [47, 48].

Por otra parte el electrodo Pt/C1 (Figura 4.4e), presenta aglomerados de considerable tamaño y fracturas en la CC. La formación de aglomerados se puede deber, al adherirse el electrocatalizador en forma de polvo (Pt/Vulcan[®] XC72R) con la solución de Nafion[®] 117 en la tinta catalítica. Los aglomerados de mayor tamaño alcanzan diámetros entre 50-120 μm aproximadamente. En cuanto a las grietas su origen se deduce de la contracción de la CC por efecto térmico a causa de la temperatura al que fueron expuestos los electrodos durante su proceso de elaboración (Sección 3.2). Las más significativas tienen alrededor de 25 μm de abertura de acuerdo a la Figura 4.4f. Fracturas similares fueron observadas en un electrodo de Pt/grafito presentado en [17], en donde se menciona que dichas fracturas indican que la CC tiene una estructura débil y puede fácilmente desprenderse del sustrato, lo que provocaría el bajo rendimiento del EME después de varios ciclos de trabajo [37].

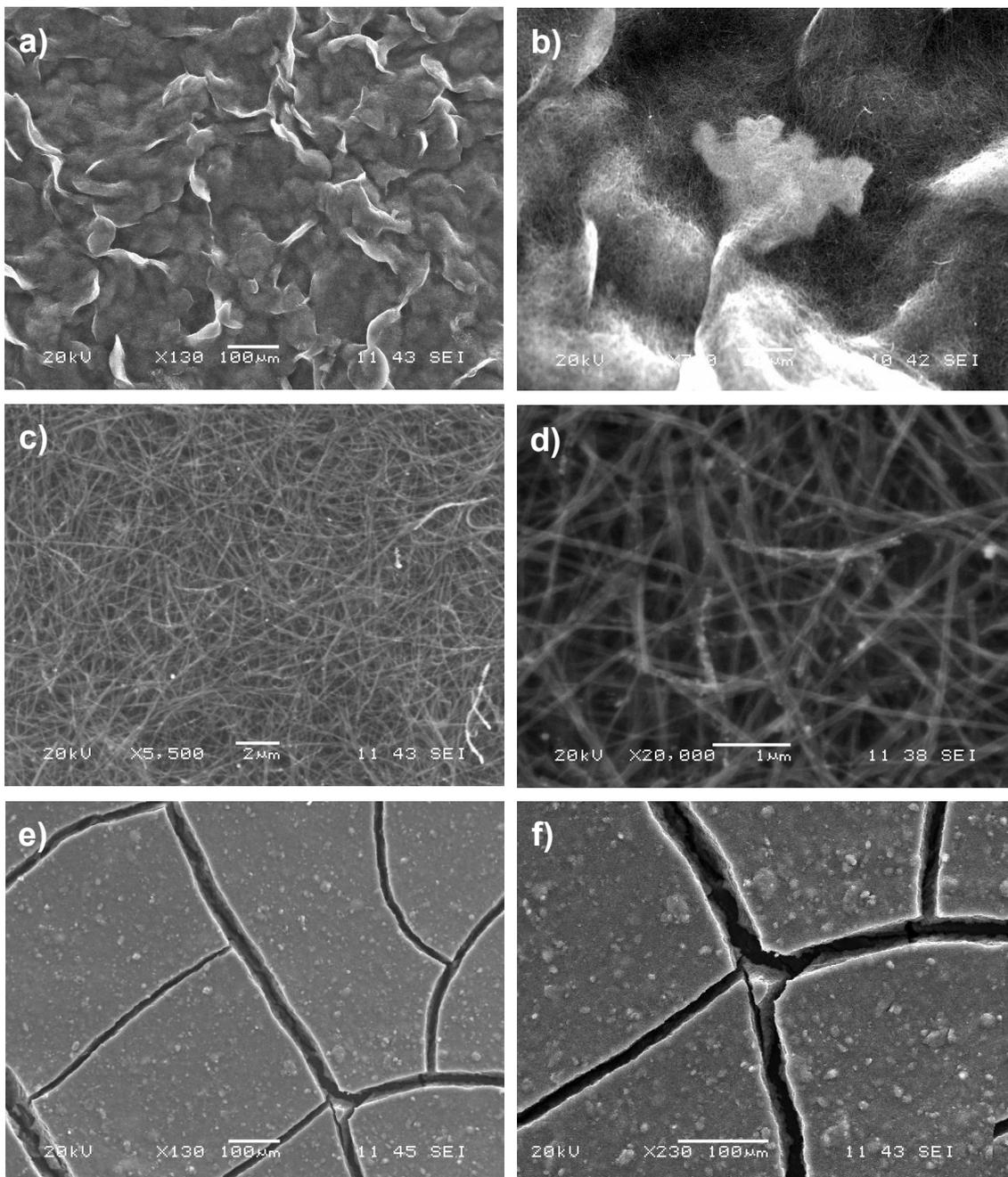
Las Figuras 4.4g y 4.4h, muestran en alta magnificación, la estructura interna de la CC del Pt/C1, observándose como dicha capa posee una estructura porosa.

Al no presentar fracturas el electrodo Pt/NTC1, hace inferir a la considerable rigidez de las hojuelas del electrocatalizador, lo cual podría indicar que la estructura de la CC es más fuerte en comparación con la CC del Pt/C1, lo que contribuiría al buen desempeño del electrodo por un mayor periodo de tiempo.

Se puede concluir que, el electrodo Pt/NTC1 tiene una estructura compacta y porosa, mientras que el electrodo Pt/C1 tiene una estructura menos compacta. Estas diferencias morfológicas generales entre ambos electrodos, fueron observadas también de manera similar, entre un electrodo con Pt-

Ru/NTC y un electrodo con Pt-Ru/Vulcan[®] (con cargas iguales) presentadas en [40].

La Figura 4.5, presenta las micrografías representativas a diferentes magnificaciones de los electrodos Pt/NTC2 y Pt/C2 (alta carga de Pt), respectivamente.



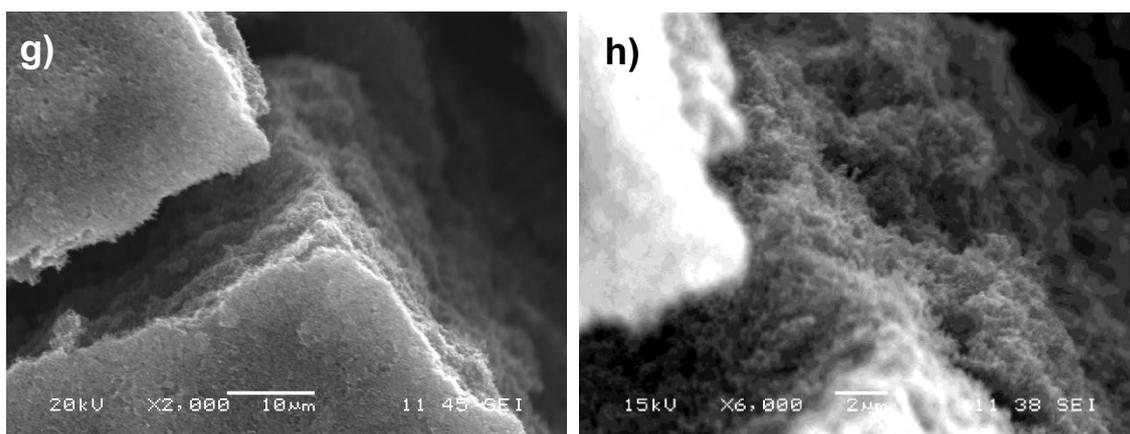


Figura 4.5 Micrografías de SEM: (a, b, c, d) Pt/NTC2 ($0.38 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$); (e, f, g, h) Pt/C2 ($0.4 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$).

Es evidente en una perspectiva general, que la morfología de los electrodos de Pt/NTC y de Pt/C de baja y alta carga (Figura 4.4, 4.5), respectivamente, es muy similar.

El electrodo Pt/NTC2 (Figura 4.5a) en comparación con el Pt/NTC1 (Figura 4.4a), presenta ligeramente una mayor cantidad de bordes de las hojuelas del electrocatalizador fuera de su superficie. Esto pudiera indicar un incremento en el espesor de la CC a medida que fuese incrementada la carga, lo cual causaría algunos problemas tales como: el aumento en la resistencia óhmica, resistencia al flujo de los reactantes y al transporte de los productos de reacción, y la posibilidad de desprendimiento de la propia CC, resultando en un electrodo de baja o lenta actividad electrocatalítica [42]. La Figura 4.5b, muestra en mayor magnificación (X500) las hojuelas del electrocatalizador.

El electrodo Pt/C2 (Figura 4.5e) en comparación con el Pt/C1 (Figura 4.4e), no presenta aglomerados de considerable tamaño, observándose además, una disminución en el número de fracturas. En mayor magnificación (Figura 4.5g, h), se observa la estructura interna porosa de la CC.

4.3.2 EDS.

La Figura 4.6, muestra las micrografías representativas a diferentes magnificaciones de los electrodos Pt/NTC1, Pt/NTC2, Pt/C1, y Pt/C2, respectivamente, en las que se observan una de las regiones estudiadas mediante EDS en cada electrodo.

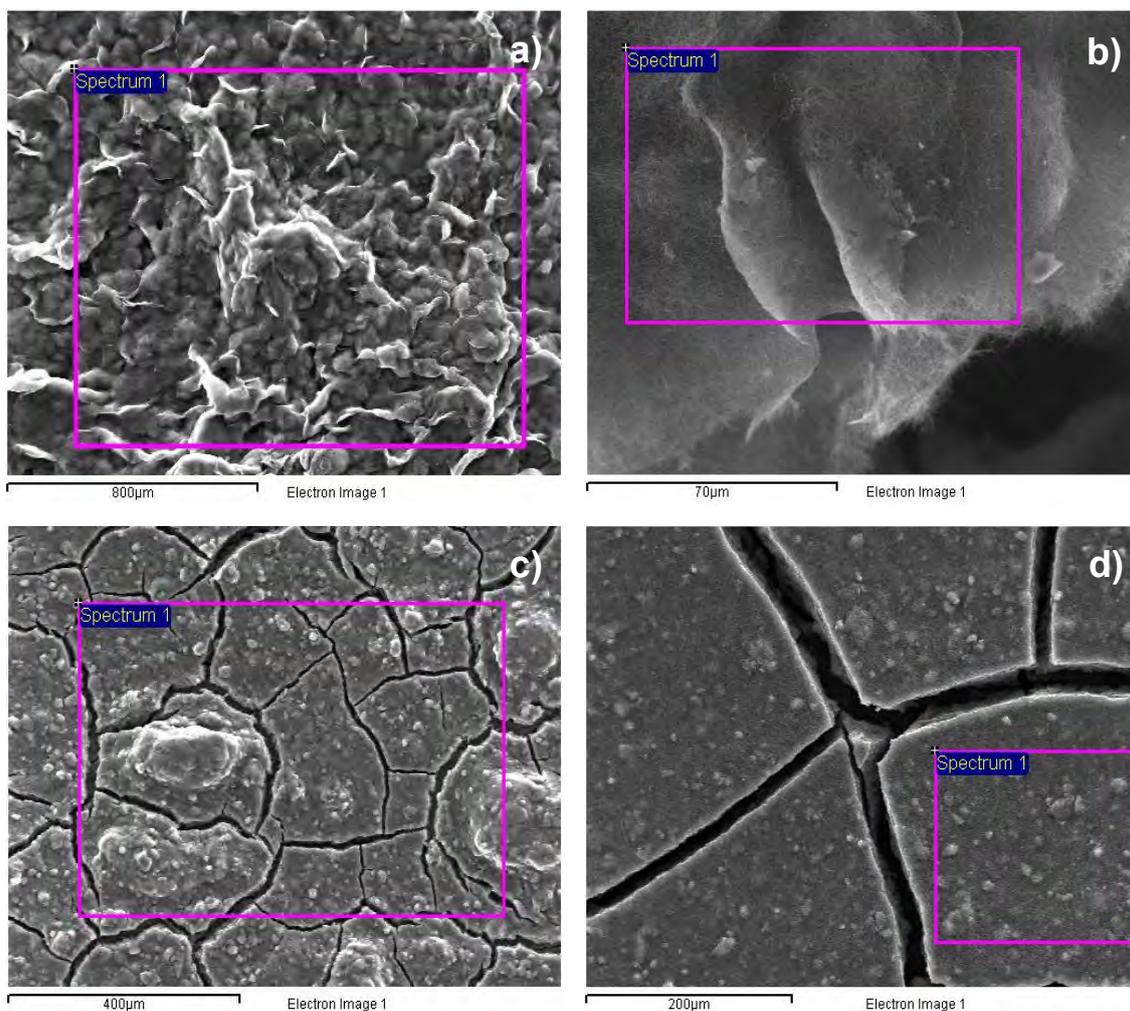


Figura 4.6 Micrografía mostrando las zonas tomadas para el análisis de EDS: (a) Pt/NTC1, (b) Pt/NTC2, (c) Pt/C1, (d) Pt/C2.

En cada uno de los electrodos, fueron estudiadas de 3 a 5 regiones diferentes con el fin de tener mayor certidumbre en los resultados. De cada región estudiada, fue obtenido un espectro o patrón de energía de los elementos encontrados, obteniéndose así también, de cada espectro, un análisis cuantitativo del peso y peso atómico de los elementos encontrados.

La Figura 4.7, presenta los patrones EDS representativos de cada uno de los electrodos investigados.

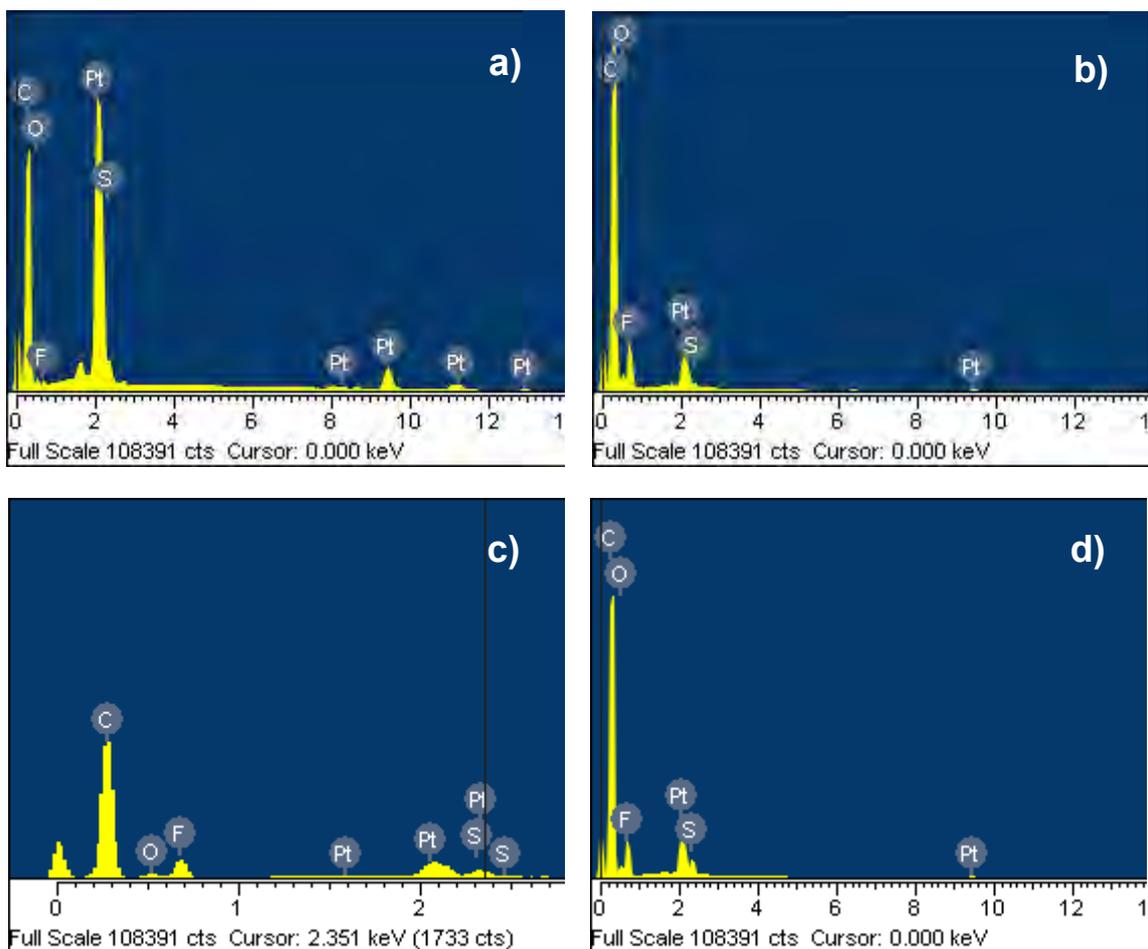


Figura 4.7 Patrones EDS: (a) Pt/NTC1, (b) Pt/NTC2, (c) Pt/C1, (d) Pt/C2.

Los espectros muestran que el Pt, C, O₂, F, y S, representados en forma de picos en la escala de energía, son los principales elementos en los electrodos, con lo que se confirma la presencia del Pt en los mismos. El C es el material de soporte del Pt, mientras que el O₂, F, y S, constituyen la estructura molecular del Nafion[®] 117 (versión soluble) utilizado en la tinta catalítica. El O₂ también está presente en la superficie de los materiales de carbón, regularmente en enlace con otros átomos constituyendo los grupos funcionales (e.g., -OH, -COOH, -C=O), los cuales sirven como zonas de anclaje para los iones metálicos en la síntesis del Pt/NTC [40].

La Tabla 4.2, muestra el análisis cuantitativo del peso y peso atómico del Pt (*Pt* Wt%*, *Pt* Atom%*, respectivamente) obtenidos de los espectros de los electrodos investigados. Los valores representan el promedio de los pesos de

Pt obtenidos en cada electrodo. Se obtuvieron también los porcentajes de peso y peso atómico del C, O₂, F, y S, pero no fueron considerados.

Asimismo, la Tabla 4.2 presenta el peso de la CC y la carga de Pt en los electrodos. La columna correspondiente a *Pt teórico* que aparece en esta tabla, representa el porcentaje del peso total de Pt en la CC. Como se sabe que el *Pt* Wt%* (EDS) representa el porcentaje de peso de Pt en un volumen espacial en una región específica del electrodo, al comparar los valores de *Pt* Wt%* y *Pt teórico* de cada electrodo, permitiría estimar cierto grado de distribución del catalizador en los mismos al observar el porcentaje de variación entre ambos valores (*Cambio %*).

Tabla 4.2 Resultados del análisis cuantitativo de Pt en los electrodos.

	Pt*	Pt*	CC	Pt	Pt teórico	Cambio
	Wt%	Atom%	mg	mg	Wt%	%
Pt/NTC1	5.79	0.4	2.9	0.16	5.51	4.83
Pt/C1	7.42	0.52	1	0.1	10	25.8
Pt/NTC2	3.87	0.27	6.5	0.38	5.84	33.73
Pt/C2	8.06	0.57	7.2	0.4	5.5	31.76

*Obtenido estudio EDS.

El Pt/NTC1 muestra valores similares de *Pt* Wt%* y *Pt teórico*, lo cual indicaría que éste presenta una mejor distribución del catalizador, superando al Pt/C1. La menor distribución de catalizador en el electrodo Pt/C1, se puede deber a la concentración del mismo en los aglomerados o cúmulos que se observaron mediante SEM en este electrodo (Figura 4.4e).

Los electrodos Pt/NTC2 y Pt/C2, respecto a los electrodos de baja carga, presentan una distribución menor, al mostrar una mayor diferencia porcentual entre sus valores de *Pt* Wt%* y *Pt teórico*. Esto es probable que se deba a concentraciones del metal en algunas regiones de los electrodos que surgen a causa de la mayor cantidad de tinta depositada en ellos al incrementar su carga, disminuyendo con ello la utilización del Pt.

La Figura 4.8, muestra el mapeo puntual del Pt en los electrodos investigados realizado con el sistema EDS. El mapeo se llevó a cabo en una sola región de los electrodos a diferentes magnificaciones.

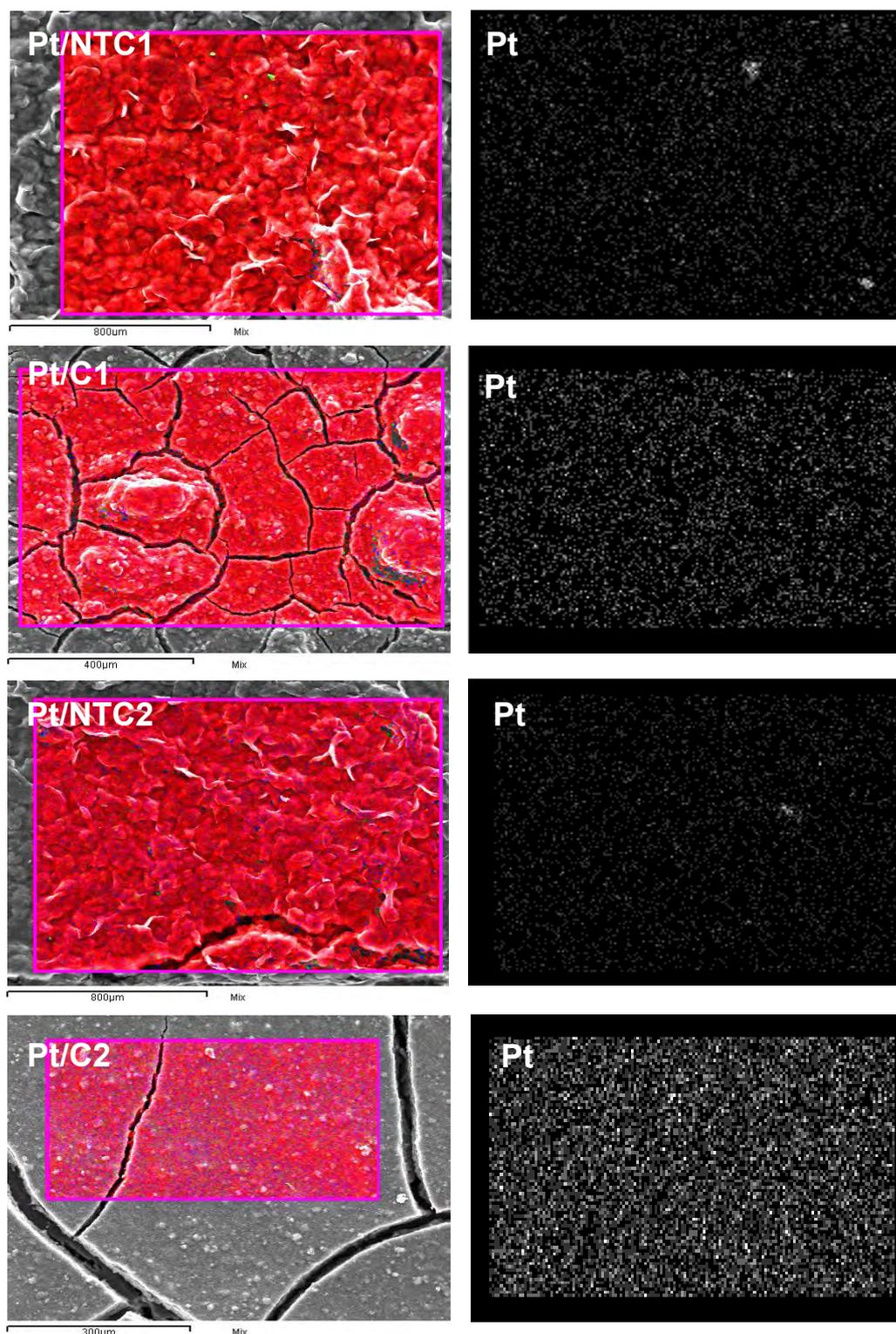


Figura 4.8 Mapeo usando EDS del Pt.

En general, se puede observar que el Pt se encuentra distribuido uniformemente en todos los electrodos. La distribución de mayor densidad que se aprecia en los electrodos de Pt/C, puede deberse a las diferentes magnificaciones de las micrografías.

Tomando en cuenta que los electrodos de Pt/NTC presentan una estructura compacta y porosa con una distribución uniforme del catalizador, se espera un buen desempeño de los mismos en los EME fabricados.

4.4 Ensamblajes membrana-electrodo.

La Tabla 4.3, presenta las cargas de los electrodos empleados en la elaboración de los EME.

Tabla 4.3 Disposición de los electrodos en los EME.

	Ánodo Pt mg/cm ²	Cátodo Pt mg/cm ²
EME01	0.13 (Pt/NTC3)	0.42 (Pt/C6)
EME02	0.36 (Pt/NTC8)	0.43 (Pt/C8)
EME03	0.46 (Pt/C10)	0.17 (Pt/NTC5)
EME04	0.40 (Pt/C5)	0.39 (Pt/NTC9)
EME05	0.13 (Pt/NTC4)	0.17 (Pt/NTC6)
EME06	0.34 (Pt/NTC7)	0.41 (Pt/NTC10)
EME07	0.10 (Pt/C3)	0.42 (Pt/C7)
EME08	0.44 (Pt/C9)	0.17 (Pt/C4)

La Figura 4.9 muestra uno de los EME elaborados, en donde se puede observar el buen estado del mismo, lo cual indica que las condiciones de prensado en caliente (1000 lb/cm², 120°C, 90 s), son adecuadas para evaluar el desempeño de los electrodos de Pt/NTC en la PEMFC.



Figura 4.9 Fotografía de un EME.

La Figura 4.10, muestra la vista transversal de medio EME elaborado con un electrodo de Pt/NTC. Con las micrografías tomadas, es difícil estimar el espesor de la CC del electrodo. La membrana de Nafion[®] 117 muestra un espesor aproximado de 180 μm (Dupont[™], 183 μm).

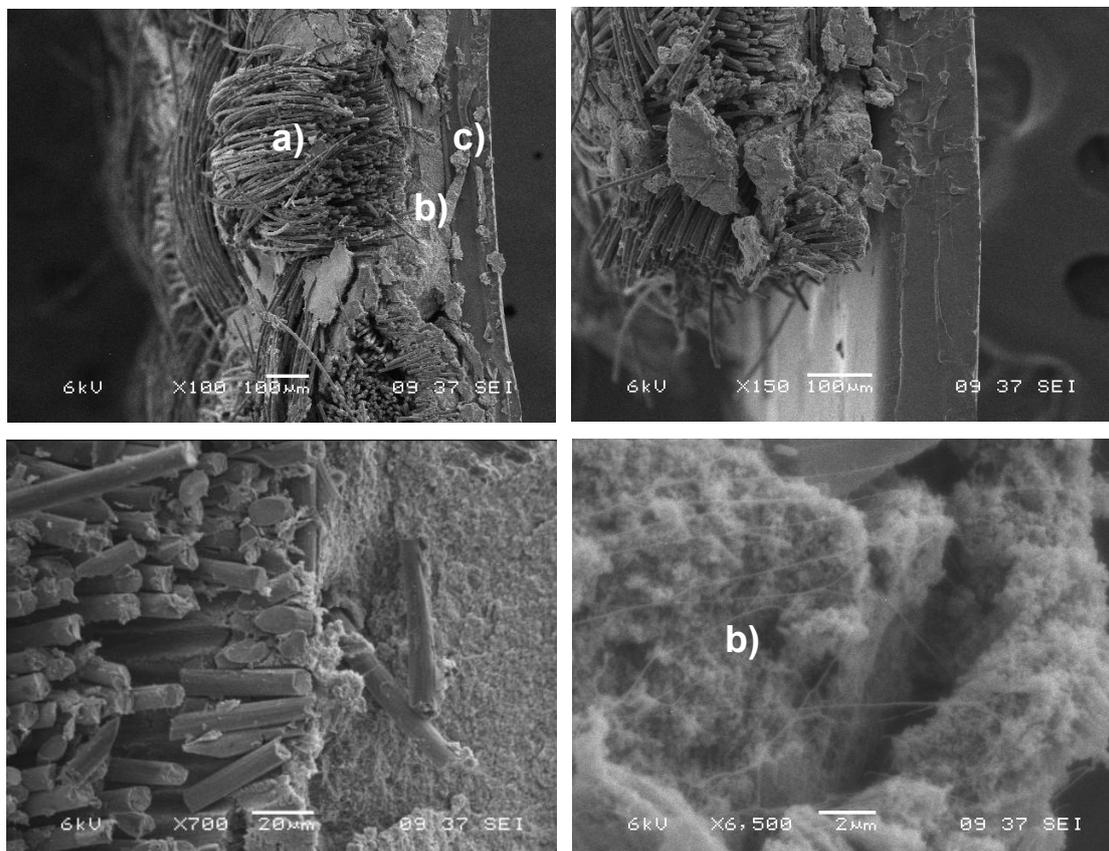


Figura 4.10 Micrografías de SEM de un EME: (a) Fibras de carbón de la CDG, (b) CC, (c) Membrana de Nafion[®].

4.5 Módulos de evaluación.

De acuerdo a la disposición de los electrodos en los EME (Tabla 4.3), se establecieron módulos de evaluación que se presentan en la Tabla 4.4, con el fin de comparar sus respectivas curvas de polarización.

En la Sección 4.7.2, se presentan las curvas de polarización de los EME.

Tabla 4.4 Módulos de evaluación.

Módulo	Comparación	Analizar
1	EME01 Vs. EME02	Efecto del incremento de carga de Pt en el ánodo con Pt/NTC.
2	EME03 Vs. EME04	Efecto del incremento de carga de Pt en el cátodo con Pt/NTC.
3	EME05 Vs. EME06	Efecto del incremento de carga de Pt en el ánodo y cátodo con Pt/NTC.
4	EME01 Vs. EME07	Comportamiento del Pt/NTC con el Pt/Vulcan [®] XC-72R en el ánodo.
5	EME03 Vs. EME08	Comportamiento del Pt/NTC con el Pt/Vulcan [®] XC-72R en el cátodo.

4.6 Evaluación de comportamiento de electrodos.

4.6.1 Parámetros cinéticos de las curvas de polarización.

Los parámetros cinéticos, permitirán evaluar de forma cuantitativa el comportamiento de los electrodos de Pt/NTC. Fueron determinados mediante un análisis de regresión de los datos experimentales (V-I) de cada una de las curvas de polarización utilizando un método de mínimos cuadrados no lineales.

Para el análisis, fue utilizada la ecuación propuesta por Srinivasan S. J., encontrada en [12] (Ecuación 16, 17), la cual describe el comportamiento de una curva de polarización de una PEMFC hasta la región óhmica.

$$E = E^{\circ} - b \log i - Ri, \quad (16)$$

donde

$$E^{\circ} = E_r + b \log i_o, \quad (17)$$

E , i , son el voltaje y la corriente medida en la celda (datos experimentales, V-I), respectivamente. Los parámetros cinéticos son: E° , es el voltaje ó potencial ideal estándar de la celda, E_r , es el voltaje reversible de la celda ó potencial ideal de Nernst (voltaje a circuito abierto medido en la celda Sección 2.4.1), i_o y b , son la densidad de corriente de intercambio y la pendiente de Tafel, respectivamente, y R , es la resistencia óhmica DC total de la celda representada en la parte lineal de la curva de polarización [12].

i_o y b , representan la cinética de las reacciones electrocatalíticas en los electrodos, principalmente la correspondiente a la RRO en el cátodo por su mayor energía de activación (Sección 2.4.2). i_o (mA/cm²), es la densidad de corriente a partir de la cual se da el sobrepotencial de activación. Mientras mayor sea el valor de i_o , el sobrepotencial de activación disminuye lo que es de beneficio en el desempeño de la celda. b (mV/década), es el ritmo de caída de potencial respecto a la densidad de corriente en la región de activación (Sección 2.4.2), e indica la pendiente de esta caída de potencial (e.g., un valor de b de 80 mV/déc, significa que un incremento de 10 unidades en la densidad de corriente en la región de activación, produce un incremento de 80 mV de caída de potencial) [45].

Sustituyendo la Ecuación (17) en (16) y aplicando la propiedad logarítmica correspondiente para la reducción de términos, se obtiene

$$E = E_r + b \left[\log \left(\frac{i_o}{i} \right) \right] - Ri \quad (18)$$

La Ecuación (18) (ecuación de regresión), fue utilizada para la determinación de los parámetros cinéticos de las curvas de polarización, para lo cuál fue diseñado un programa en MATLAB[®] 7.4. Los datos experimentales (E , i) de las curvas fueron analizados hasta la región óhmica.

Se realizaron iteraciones con el programa sustituyendo en la Ecuación (18) el valor de voltaje a circuito abierto medido en cada EME (E_r), y variando la densidad de corriente de intercambió (i_o) hasta encontrar la curva de regresión de mejor ajuste a la curva de polarización de cada EME, y con ello los valores de i_o , b , y R correspondientes.

Como se puede observar en la Figura 4.11, todas las curvas de regresión obtenidas (líneas punteadas), presentan un buen ajuste a las curvas de polarización (líneas continuas).

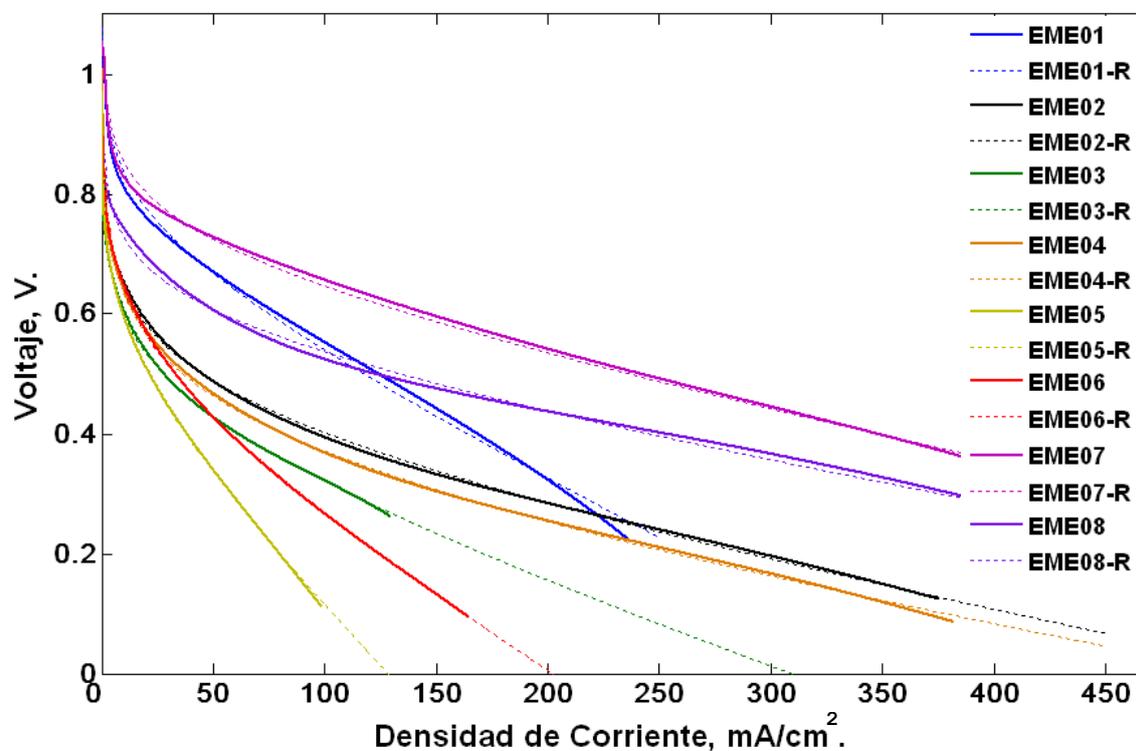


Figura 4.11 Ajuste de curvas: Regresión (·····), experimentales (—).

En la Tabla 4.5, se encuentran los coeficientes de determinación (r^2) que representan el porcentaje de ajuste de la curva de regresión con la curva experimental, siendo r el coeficiente de correlación entre ambas curvas.

Tabla 4.5 Coeficientes de determinación.

	r^2
EME01-R	0.9953
EME02-R	0.9968
EME03-R	0.9949
EME04-R	0.9946
EME05-R	0.9971
EME06-R	0.9980
EME07-R	0.9946
EME08-R	0.9971

Las curvas experimentales y los parámetros cinéticos se presentan en la sección siguiente.

4.6.2 Curvas de polarización.

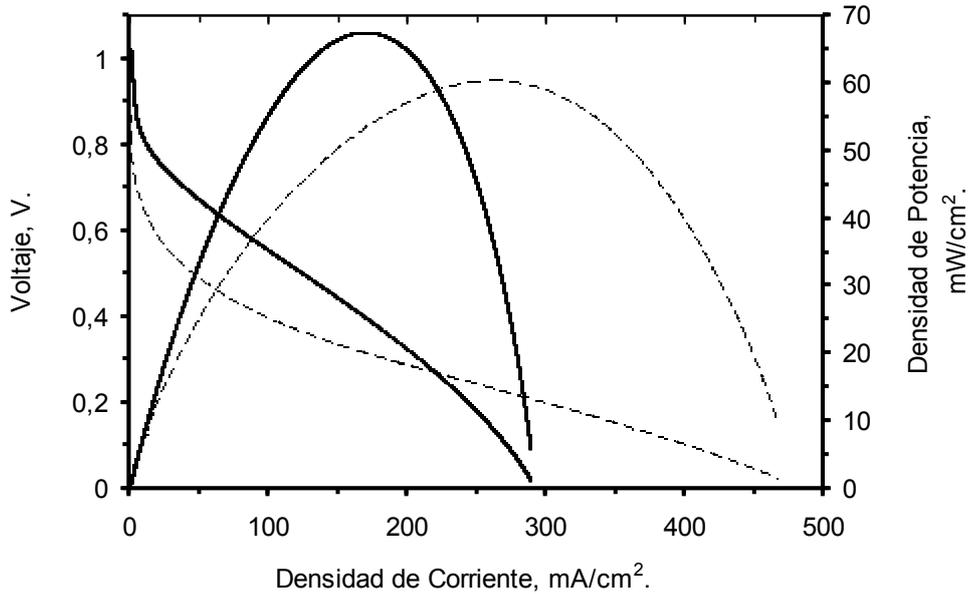
La Figura 4.12, presenta las curvas de polarización (V-I) y de densidad de potencia (I-P) del EME01 y EME02, respectivamente, quienes representan el primer módulo de evaluación en el que se observa el comportamiento del ánodo de Pt/NTC ante un incremento de carga de Pt.

La curva de densidad de potencia se obtiene al multiplicar, el voltaje variable (Sección 3.6.2.1) aplicado a los electrodos con la densidad de corriente resultante. La Tabla 4.6, muestra los parámetros cinéticos de las curvas de polarización, así como los valores de densidad de corriente alrededor de 0.45 V los cuales pueden ser condiciones de trabajo.

Como se puede observar en la Tabla 4.6, E_r y E° presentan valores semejantes debido a la similitud en sus condiciones de trabajo. E_r es el voltaje a circuito abierto medido en los electrodos del EME en la PEMFC en condiciones experimentales (temperatura ambiente, 1 atm), mientras que E° es el voltaje de la celda en condiciones estándar (25°C, 1 atm) obtenido a partir de la Ecuación (17). Fue observada una similitud entre ambos valores en cada uno de los EME evaluados que se observan en tablas posteriores.

EME02, A = 0.36 mg/cm Pt (9.6% Pt/NTC); C = 0.43 mg/cm Pt (10% Pt/C, ETEK).

EME01, A = 0.13 mg/cm Pt (9.6% Pt/NTC); C = 0.42 mg/cm Pt (10% Pt/C, ETEK).



	i_0 (mA/cm ²)	η_{act} (mV)	η_{ohm} (mV)	η_{conc} (mV)	η_{total} (mV)	i_{max} (mA/cm ²)
EME01	0.061	1.711	0.65	1.01	1.00	142.42
EME02	0.081	0.606	0.25	0.95	0.90	62.40

La curva de polarización del EME01, muestra una menor caída de potencial en la región de activación como resultado de su menor pendiente de Tafel (b) y mayor densidad de corriente de intercambio (i_0) mostrados en la Tabla 4.6.

Asumiendo que los cátodos de Pt/Vulcan[®], con cargas de Pt prácticamente iguales, no afectan el comportamiento general de ambos EME, se puede deducir que el ánodo de Pt/NTC presenta un mejor desempeño en la ROH a baja carga que a alta carga de Pt. Lo anterior muestra la ventaja del electrocatalizador evaluado al contribuir a la disminución de la cantidad de Pt en el electrodo, y con ello, el costo de la celda.

El sobrepotencial superior del EME02 en la región de activación, se puede deber a una cierta lentitud en la oxidación del hidrógeno a causa de la resistencia que presenta el aumento de espesor de la CC del ánodo al flujo del

gas reactante para llegar a los sitios activos. Este incremento de espesor de la CC, se debe a la cantidad mayor de deposición de tinta catalítica necesaria para alcanzar la carga de Pt requerida y al tamaño considerable de las hojuelas del Pt/NTC. La morfología del electrodo de Pt/NTC de baja y alta carga, se muestran en las Figuras 4.4a-d y 4.5a-d, respectivamente.

El valor de b del EME01 similar a 0.06 V, es común para la mayoría de electrodos de Pt soportado o no soportado [12], comparable con resultados de otros trabajos [2,12].

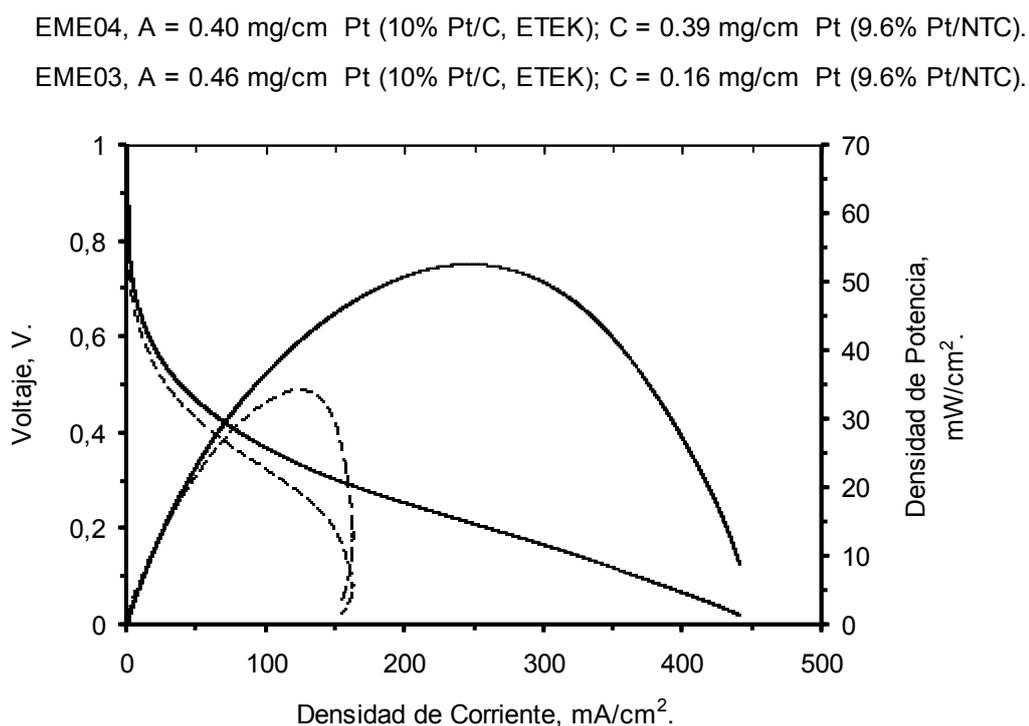
La mayor densidad de corriente a 0.45 V del EME01, es un parámetro que muestra su mejor comportamiento, reflejado en su mayor densidad de potencia máxima de 67.40 mW/cm² alrededor de 0.40 V y 167.40 mA/cm², en comparación con el EME02 con 60.14 mW/cm² alrededor de 0.22 V y 262.60 mA/cm².

La mayor resistencia óhmica del EME01, podría haber sido causado, por la mayor resistencia de contacto en la interfaz CDG/CC ($R_{CDG/CC}$) del ánodo respecto al ánodo del EME02, ya que se ha visto que la $R_{CDG/CC}$ es la parte dominante entre las resistencias de contacto en las interfaces de la celda (R_{cel}), especialmente cuando una pequeña compresión es aplicada al área activa [3].

Un estudio realizado por Iwao Nitta, et al. [3], mostró que la R_{cel} decreció significativamente al incrementar la presión por compresión a la CDG durante el proceso de elaboración del EME, debido principalmente a la reducción de la $R_{CDG/CC}$. Considerando lo anterior, se puede deducir que la mayor resistencia del EME01 puede deberse a: 1.- posibles fracturas de la CC del ánodo por su menor espesor originados durante el prensado en el proceso de fabricación del EME01, 2.- debido a las propiedades texturales y morfológicas del Pt/NTC como la rigidez de las hojuelas como característica morfológica de éste electrocatalizador. Lo anterior pudieron originar un débil contacto en la interfaz CDG/CC. Como se podrá observar en las posteriores curvas de polarización, los EME con electrodos de Pt/NTC con una CC de menor espesor también presentan una mayor resistencia óhmica en comparación con los EME con electrodos de Pt/NTC con una CC de mayor espesor lo cuál ostenta la sugerencia anterior.

Por otra parte, se observa claramente como el incremento de carga de Pt en el ánodo del EME02, permite alcanzar una mayor densidad de corriente debido al mayor número de sitios de reacción.

La Figura 4.13, presenta las curvas de polarización y de densidad de potencia del EME03 y EME04, respectivamente, como el segundo módulo de evaluación en el que se muestra el comportamiento del Pt/NTC ahora en el



EME03	0.076	1.122	0.10	0.95	0.88	39.24
EME04	0.094	0.524	0.20	1.01	0.94	53.19

Se observa claramente un mejor desempeño del EME04, que se puede atribuir a su menor resistencia óhmica y ligeramente mayor valor de i_0 . Al parecer el incremento de carga de Pt en el cátodo del EME04, contribuye significativamente a la cinética de la RRO, resultando en una mayor densidad

de potencia máxima (52.64 mW/cm^2 alrededor de 0.21 V y 246.94 mA/cm^2) respecto al EME03 (34.11 mW/cm^2 alrededor de 0.27 V y 124.35 mA/cm^2).

Comúnmente, en los cátodos de la celda, se tienen cargas mayores de catalizador que en los ánodos debido a la lentitud cinética de la RRO por la mayor energía de activación que se requiere sobrepasar para que pueda llevarse a cabo de manera continua [9], por tanto, el mejor comportamiento del EME04 es lo esperado.

Se puede concluir que el cátodo de Pt/NTC, exhibe un comportamiento moderado con un incremento de carga de Pt, lo cuál sugiere que el uso de los NTC por su morfología y propiedades electroquímicas brinda la posibilidad de reducir la cantidad de Pt en el cátodo siempre y cuando se logre mantener o mejorar la densidad de potencia. La causa probable de la mayor resistencia óhmica del EME03, fue explicada anteriormente respecto a la alta resistencia mostrada también por el EME01.

La Figura 4.14, muestra las curvas de polarización y de densidad de potencia del EME05 y EME06, respectivamente, los cuales representan el tercer módulo de evaluación en el que se observa el comportamiento del

EME06, 9.6% Pt/NTC, A = 0.34 mg/cm Pt ; C = 0.41 mg/cm Pt .

EME05, 9.6% Pt/NTC, A = 0.13 mg/cm Pt ; C = 0.17 mg/cm Pt .

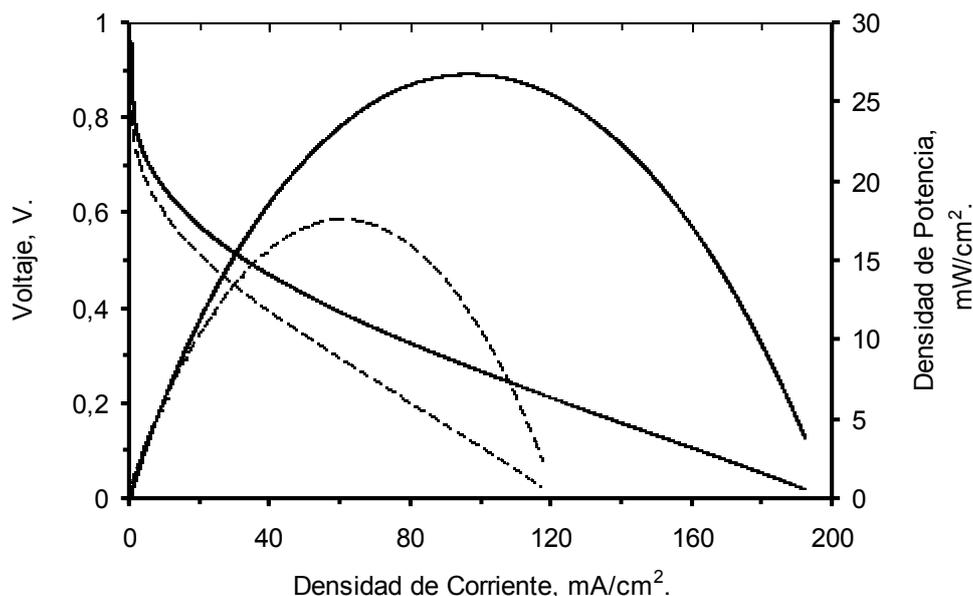


Tabla 4.8 Parámetros cinéticos de las curvas de regresión del EME05 y EME06.

	b V/déc	R $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	i_0 mA/cm^2	E_r V	E° V	I a 0.45 V mA/cm^2
EME05	0.074	3.406	0.10	0.97	0.89	27.61
EME06	0.080	2.080	0.25	0.95	0.91	42.20

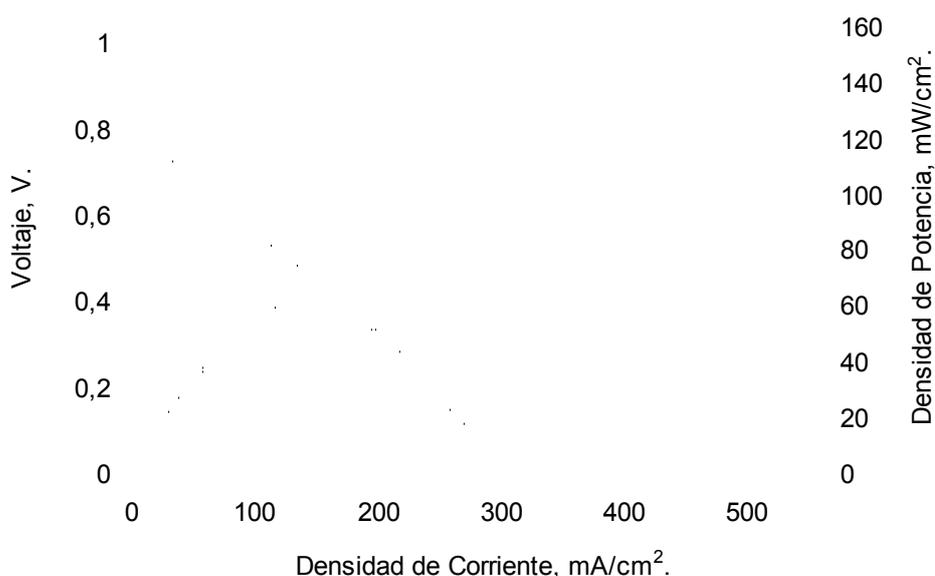
Es claro que el incremento de carga de Pt en los electrodos del EME06, permite alcanzar una mayor densidad de potencia máxima y densidad de corriente ($26.77 \text{ mW}/\text{cm}^2$ alrededor de 0.27 V y $97.47 \text{ mA}/\text{cm}^2$), contribuyendo a ello su menor resistencia óhmica y mayor actividad electrocatalítica de los electrodos de acuerdo a su mayor densidad de corriente de intercambio (i_0), respecto al EME05.

La pendiente de Tafel (b) del EME06 es similar al EME05, indicando que el incremento de carga en ambos electrodos, no es un factor fiable para disminuir las pérdidas por activación, lograr tal fin, depende principalmente de la disposición del electrocatalizador para crear sitios activos eficientes en el electrodo.

Como recomendación no se debe de exceder en la carga de los electrodos, que como se observó, aumenta la densidad de potencia considerablemente, pero también se ha visto que se puede llegar a una cierta carga límite de catalizador en el que la densidad de potencia sólo registra leves incrementos, que dependiendo de los materiales y naturaleza de los electrodos (estructura, porosidad, conductividad eléctrica, etc.) la densidad de potencia disminuye [42], debido a limitaciones en el transporte de masa y resistencia óhmica, haciendo ineficiente el funcionamiento de la PEMFC.

La Figura 4.15, muestra las curvas de polarización y densidad de potencia del EME01 y EME07, respectivamente, representando al cuarto módulo de evaluación en el que se compara el comportamiento del Pt/NTC con el Pt/Vulcan® XC-72R en el ánodo

— EME01, A = 0.13 mg/cm² Pt (9.6% Pt/NTC); C = 0.42 mg/cm² Pt (10% Pt/C, ETEK).
 - - - EME07, A = 0.10 mg/cm² Pt (10% Pt/C, ETEK); C = 0.42 mg/cm² Pt (10% Pt/C, ETEK).



	<i>b</i> V/déc	<i>R</i> mΩ·cm ²	<i>i</i> ₀ mA/cm ²	<i>E</i> _r V	<i>E</i> ^o V	<i>I</i> a 0.45 V mA/cm ²
EME01	0.061	1.711	0.65	1.01	1.00	142.42
EME07	0.064	0.659	0.55	1.04	1.03	284.14

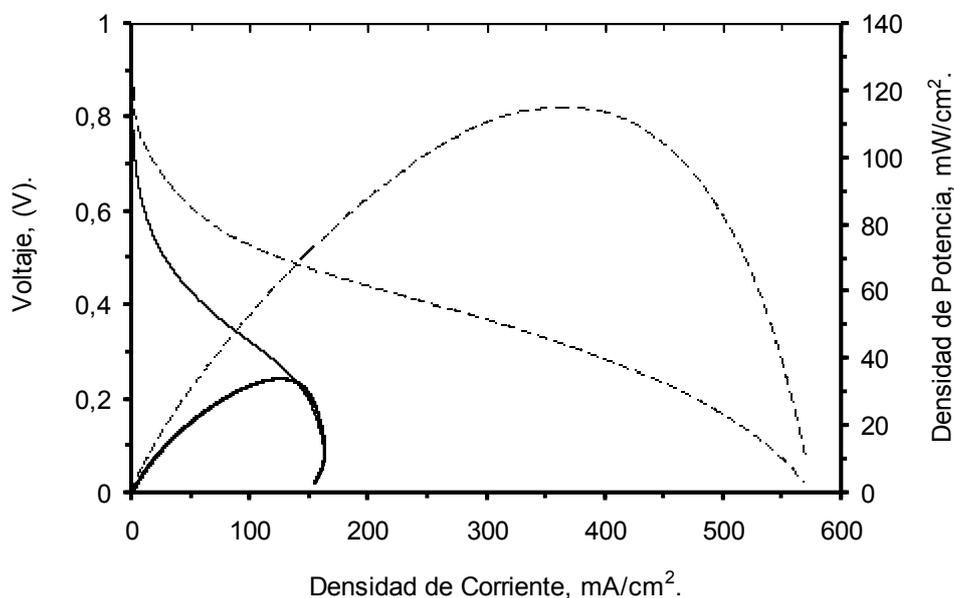
Asumiendo que los cátodos de Pt/Vulcan® con cargas iguales de Pt no afectan el comportamiento general de los EME, la similitud de las curvas de polarización en la región de activación, indica que el desempeño del ánodo de Pt/NTC es comparable al de Pt/Vulcan®, el cual se refleja en la semejanza de los valores de pendiente de Tafel (*b*) y densidad de corriente de intercambio (*i*₀) de ambos EME.

Sin embargo, al parecer la mayor resistencia óhmica del EME01 contribuyó significativamente en su menor comportamiento general, lo que

hace ver la importancia que representa la resistencia óhmica del electrodo de Pt/NTC en el desempeño del EME. La densidad de potencia máxima del EME07 es de 140 mW/cm^2 alrededor de 0.37 V y 371.79 mA/cm^2 .

La Figura 4.16, presenta las curvas de polarización y de densidad de potencia del EME03 y EME08, respectivamente, los cuales representan el quinto módulo de evaluación en el que se compara el comportamiento del

EME03, A = 0.46 mg/cm^2 Pt (10% Pt/C, ETEK); C = 0.17 mg/cm^2 Pt (9.6% Pt/NTC).
 EME08, A = 0.44 mg/cm^2 Pt (10% Pt/C, ETEK); C = 0.17 mg/cm^2 Pt (10% Pt/C, ETEK).



	b	R	i_0	E_r	E°	I a 0.45 V
	V/déc	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	mA/cm^2	V	V	mA/cm^2
EME03	0.076	1.122	0.10	0.95	0.88	39.24
EME08	0.060	0.566	0.15	0.99	0.93	169.55

Se observa claramente un bajo comportamiento del EME03 respecto al EME08 que se puede atribuir a su mayor resistencia óhmica principalmente.

El bajo comportamiento del ánodo y cátodo de Pt/NTC frente a los correspondientes de Pt/Vulcan[®], se puede deber a las siguientes causas: 1.-

las propiedades intrínsecas del electrocatalizador (Sección 4.1), como el tamaño de partícula y el área electroactiva (AEA) del Pt, y la actividad electrocatalítica menor del Pt/NTC en comparación con el Pt/Vulcan[®] de acuerdo a resultados de estudios reportados en [45]. 2.- El tamaño considerable y rigidez de las hojuelas de Pt/NTC como sus propiedades texturales y morfológicas (Figuras 4.4a-d y 4.5a-d), contrario a las partículas en forma de polvo del Pt/Vulcan[®], que facilitó la formación de aglomerados de considerable tamaño en la tinta catalítica en el proceso de elaboración de electrodos. 3.- al tipo de agitación mecánica empleada para la elaboración de la tinta, ya que no permitió que el Pt/NTC pueda ser dispersado adecuadamente en la misma. Se ha visto además que el Nafion[®] tiende a aglomerar partículas de carbón si no es dispersado adecuadamente reduciendo la cinética de ROH y RRO [7, 11].

Lo anterior hace pensar como resultado, la baja utilización del Pt en la CC del electrodo de Pt/NTC por el bloqueo de sitios activos, y consecuentemente, menor desempeño del mismo.

La Figura 4.17, muestra el comportamiento de la monocelda de combustible tipo PEM con una carga resistiva de 1.5Ω . Para esta prueba, fue utilizado el EME06 con electrodos de Pt/NTC, cuya carga de Pt en el ánodo y cátodo es de 0.34 y 0.41 mg/cm^2 , respectivamente.

Los datos experimentales (V-I), fueron obtenidos durante 1 h de operación. La gráfica a la derecha, muestra el comportamiento de la monocelda en el intervalo 0.48 - 0.51 V. Al término de la prueba, se observaron pequeñas gotas de agua formadas en el cátodo del EME debido a la reducción del oxígeno. La gráfica muestra un comportamiento estable en pruebas a carga

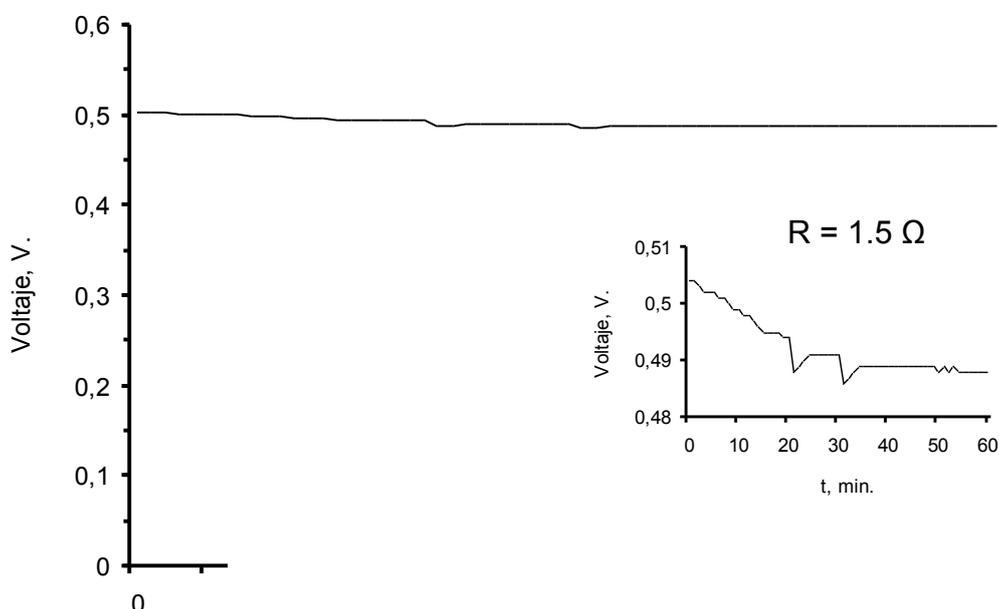


Figura 4.17 Comport

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logro el objetivo principal de este trabajo de investigación, la evaluación de comportamiento de un electrocatalizador de Pt/NTC en electrodos de una PEMFC mediante curvas de polarización, así como los objetivos particulares.

Las siguientes conclusiones fueron obtenidas en el desarrollo de este trabajo.

En cuanto al proceso de elaboración de electrodos, cabe mencionar que, el bajo grado de homogeneidad de la tinta elaborada con Pt/NTC debido a la formación de aglomerados, fue causada por las propiedades texturales y morfológicas del Pt/NTC (hojuelas rígidas de tamaño considerable), y por el uso del tipo de agitación mecánica empleado para la elaboración de la tinta ya que no permitió que el electrocatalizador pueda ser dispersado adecuadamente en la misma. En este sentido, se sugiere el uso de un equipo de ultrasonido comúnmente empleada para la elaboración de la tinta, ya que permitiría una mejor dispersión del Pt/NTC. En tanto, la tinta elaborada con Pt/Vulcan[®] no presentó aglomerados debido a las propiedades texturales y morfológicas que presenta dicho electrocatalizador (polvo).

Respecto a la caracterización fisicoquímica de los electrodos, las imágenes de SEM, mostraron una clara diferencia morfológica de las CC entre los electrodos de Pt/NTC y los electrodos de Pt/Vulcan[®], debido a la característica física propia de los electrocatalizadores. Los electrodos de Pt/NTC, a diferencia de los electrodos de Pt/Vulcan[®], no presentan fracturas o grietas por la contracción de la CC causadas por el tratamiento térmico al que fueron expuestos durante su proceso de elaboración. La no formación de grietas en los electrodos de Pt/NTC, se podría atribuir a la rigidez de las hojuelas del electrocatalizador. Esto representaría una ventaja para los electrodos de Pt/NTC ya que se evitaría el desprendimiento de la CC, favoreciendo un mejor desempeño del electrodo en periodos más largos de trabajo y un mayor tiempo de vida útil del mismo. Por otra parte, los estudios y

análisis de EDS, indicaron que el Pt se encuentra distribuido uniformemente en los electrodos de Pt/NTC.

En lo que se refiere al comportamiento de las curvas de polarización de los EME y en base a los valores de los parámetros cinéticos de dichas curvas, se pudo observar lo siguiente: por una parte, el electrodo de Pt/NTC presenta un mejor comportamiento en el ánodo de la celda de combustible a baja carga que a alta carga de Pt, lo que representa un aspecto importante en cuanto a la reducción de la cantidad de Pt en el electrodo a fin de disminuir los costos de la PEMFC por el alto costo del metal noble.

En el cátodo, el electrodo de Pt/NTC exhibe un mejor desempeño ante un incremento de carga, el cual es lo esperado ya que un mayor número de sitios activos -a consecuencia de una mayor carga de catalizador- origina mayor actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno.

No obstante en comparación con el Pt/Vulcan[®], en el ánodo y cátodo, se observó un comportamiento general menor de los electrodos de Pt/NTC, que en base al análisis realizado, se debe a la significativa resistencia óhmica de estos últimos electrodos que se piensa se deba a posibles fracturas de la CC originados durante el prensado en el proceso de fabricación de los EME, y a la rigidez de las hojuelas del Pt/NTC, originando un débil contacto en la interfaz CDG/CC. Otra posible causa importante se puede atribuir a las propiedades intrínsecas del Pt/NTC con una actividad electrocatalítica menor en comparación con el Pt/Vulcan[®].

El análisis de resultados de este trabajo de investigación, expone algunos factores importantes a considerarse para trabajos futuros en los que se apliquen materiales basados en Pt/NTC en PEMFC, a fin de mejorar el desempeño de la celda. Aunque el comportamiento de los electrodos basados en Pt/NTC, fue menor respecto a los de Pt/Vulcan, se demostró que utilizando NTC como material de soporte, se puede obtener una distribución uniforme de Pt en electrodos, sugiriendo incrementar la utilidad del Pt. Sin embargo, se requiere mejorar las propiedades y características del electrocatalizador, explorando nuevos procesos de síntesis y nuevos procesos de fabricación de electrodos con bajas y altas cargas de Pt que permitan proponer su uso a nivel comercial. Inherentemente, será necesario disminuir la resistencia óhmica de los electrodos logrando espesores adecuados de la CC.

REFERENCIAS

- [1] Javier R. Varela. Generación electroquímica de energía eléctrica: de los dispositivos electrónicos portátiles a las plantas industriales. Boletín CINVESTAV, Octubre - Diciembre 2006, p. 17-23.
- [2] Dilip Natarajan, Trung Vang Nguyen. Effect of electrode configuration and electronic conductivity on current density distribution measurements in PEM fuel cell. *J. of Power Source*, 135 (2004) 95-109.
- [3] Iwao Nitta, Olli Himanen, Mikko Mikkola. Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer in a PEM fuel cell. *Electrochemistry communication*, 10 (2008) 47-51.
- [4] Cicero W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, Aldal'ea L. B. Marques, Edgar P. Marques, H. Wang, Jiujun Zhang. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Source*, 173 (2007) 891-908.
- [5] Xiao D. Wang, Y. Duanb, W. M. Yan, F. B. Weng. Effects of humidity of reactants on the cell performance of PEM fuel cells with parallel and interdigitated flow field designs. *Journal of Power Source*, 176 (2008) 247-258.
- [6] Apichai Therdthianwong, P. Manomayidthikarn, S. Therdthianwong. Investigation of electrode membrane assembly (EME) hot-pressing parameters for proton exchange membrane fuel cell. *Energy*, 32 (2007) 2401-2411.
- [7] Cheng Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, Robert C. Haddon, and Yushan Yan. Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes. *Nanoletters*, v. 4, n. 2, (2004) p. 345-348.
- [8] M. Coppo, N. P. Siegel, M.R. Von Spakovsky. On the influence of temperature on PEM fuel cell operation. *Journal of Power Source*, 159 (2006) 560-569.
- [9] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and Prashant V. Kamat. Carbon nanostructures in portable fuel cells: Singled-walled carbon nanotubes electrodes for methanol oxidation and oxygen reduction. *J. Phys. Chem., B* 108 (2004) 19960.

- [10] R. Benitez, A. Chaparro, L. Daza. Electrochemical characterization of Pt/C suspension for the reduction of oxygen. *J. of The Power Source*, 151 (2005) 2-10.
- [11] Michael J. Heben, Anne C. Dillon, Chaiwat Engtrakul, Se-Hee-Lee. Carbon Nanotube Materials for Substrate Enhanced Control of Catalytic. NREL, Presented at the 2007 DOE Hydrogen Program Annual Merit Review and Peer Evaluation, 15-18 May 2007, Arlington Virginia.
- [12] Zhaolin Liu, Xuanhao Lin, Jim Yang Lee, Weide Zhang, Ming Han, and Leong Ming Gan. Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *Langmiur*, 18 (2002) 4054-4060.
- [13] Erik T. Thostenson, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 60 (2001) 1899-1912.
- [14] Xiaolei Liu, Chenglung Lee, Song Han, Chao Li, and Chongwu Zhou. Carbon nanotubes: Synthesis, Devices, and Integrated Systems. *Molecular Nanoelectronics*, 2003.
- [15] Supupan Seraphin. Brief review: Basic properties and applications of carbon nanotubes. *Microscopy Today*, march 2006, 22-29.
- [16] Clive H. Yen, Kenichi Shimizu, Ying-Ying Lin, Franklin Bailey, I. Francis Cheng, and Chen M. Wag. Chemical fluid deposition of Pt-based bimetallic nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell application. *American Chemical Society*, 21 (2007) 2268.
- [17] H. Tang, J. H. Chen, Z. P. Huang, D.Z. Wang, Z. F. Ren, L. H. Nie, Y. F. Kuang, S. Z. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotubes arrays. *Carbon* 24 (2004) 191-197.
- [18] Estadísticas mundiales de generación y consumo de energía eléctrica, AIE-OCDE, 2005, Página Web: <http://www.iea.org/Textbase/stats/index.asp>, Agosto 2007, 10:20 hrs.
- [19] Sistema de información energética, SIE 2008, Página Web: <http://sie.energia.gob.mx/sie/bdiController>, Marzo 2009, 12:45 hrs.
- [20] SENER - Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH (Cooperación Técnica Alemana). Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México, 2006. pp. 19-21

- [21] Arturo F. Madrigal, Rodolfo R. Strevel, Sven Feldhaus M. Jassón F. Prieto. Proyecto de Energía Renovable para la Agricultura: Colectores Solares Planos. SAGARPA, FIRCO; p. 11-12.
- [22] Brown, Bursten, Lemay, Química general la ciencia central, Estados de oxidación, p. 128, Pearson Prentice Hall, Novena edición.
- [23] Ralph A. Burns, Fundamentos de química, Pearson Prentice Hall, Celdas electroquímicas, pp. 528-530.
- [24] Marco Tulio Calderón, Leonardo de J. Mesa P. Principios de funcionamiento y construcción de una celda de combustible de ácido fosfórico. Scientia et técnica, No 25, agosto 2004. UTP. ISSN 0122-1701.
- [25] Francisco M. González-Logatt. Celdas de combustible: Perspectivas para la aplicación en la generación distribuida. I Seminario de energía eléctrica, Puerto Ordaz, Octubre 2004.
- [26] Ulises Cano Castillo. Celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. Boletín IIE, septiembre/octubre 1999, pp. 208-215.
- [27] Sitios:
http://www.ballard.com/About_Ballard/Resources/Faqs/About_Fuel_Cells.htm,
<http://www.fuelcells.org/basics/types.html>,
<http://www.nrel.gov/data/pix/searchpix.html>, Enero 2008, 10:35 h.
- [28] Shamsudim Ilias, Synthesis and Characterization of CO-and H₂S-Tolerant, North Carolina A&T State University, Semi-annual technical report to DOE, November 2006.
- [29] Sitio: <http://automobiles.honda.com/spanish/fcx-clarity/>, Octubre 2009, 13:57 h.
- [30] R. Ahluwalia, X. Wang, S. Lasher, J. Sinha, Y. Yang, S. Sriramulu, Performance of Automotive Fuel Cell Systems with Nanostructured Thin Film catalysts, Report.
- [31] Verde Gomez Ysmael. Tesis doctoral: Electrocatalizadores de Pt/C y RuS₂ para la oxidación del hidrógeno en celdas de combustible de polímero intercambiador de protones. 2003, CIMAV, Chihuahua, Chih., México.
- [32] D. Wheeler, G. Sverdrup, 2007 Status of Manufacturing: Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells, National Renewable Energy Laboratory, Technical report NREL/TP-560-41655, March 2008.

- [33] Loreto Daza Bertrand, Presentación: Componentes PEMFC, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España, 24-25 mayo 2007.
- [34] Página electrónica: <http://gizmologia.com/2008/10/pantalla-samsung-oled-005mm>, 24/04/09, 16:50 p.m.
- [35] Ulises Cano Castillo, Leonardo Rejón García, Mirna Ojeda Hernández. Infraestructura de uso de hidrógeno y materiales para celdas de combustibles: clave para su pronto uso. Boletín IIE, julio-agosto, 2002, 162-168.
- [36] T. Ous*, C. Arcoumanis. Visualization of water droplets during the operation of PEM fuel cells. J. Of Power Source, 173 (2007) 137-148.
- [37] Lesia Protsailo, Development of high temperature membranes and improved cathode catalysts, Final report, December 31, 2005.
- [38] Prepared by PEMEAS, E-E TEK division, Final technical report: Integrated Manufacturing for Advanced MEA's, December 2006.
- [39] Prepared by 3M Company, 3M fuel cell components program for U.S. Department of Energy, Final report: Advanced MEA's for Enhanced Operating Conditions, Amenable to high volume manufacture, September 2007.
- [40] King-Tsai Jeng, Chun-Chin Chien, Ning-Yih Hsu, Shi-Chern Yen, Shean-Du Chiou, Su-Hsine Lin, Wan-Min Huang. Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-support Pt-Ru anode catalyst with controlled composition. J. of Power Sources xxx (2006) xxx-xxx.
- [41] Kyung-Won Park, Yung-Eun Sung, Sangjin Han, Youngkwang Yun, Taeghwan Hyeon. Origin of enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts. J. Phys. Chem. B 108 (2004) 939-944.
- [42] Flavio Colmati, Valdecir A. Paganin, Ernesto R. Gonzales, Effect of operational parameters of mini-direct methanol fuel cells operating at ambient temperature, Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006) 17-23.
- [43] Sitio: <http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/>, Octubre 2009, 13:55 h.
- [44] A. L. Ocampo, M. Miranda-Hernández, J. Morgado, J. A. Montoya. P. J. Sebastián. Characterization and evaluation of Pt-Ru catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes by electrochemical impedance. The Journal of Power Source, 160 (2006) 915.
- [45] Gabriel Rosado Ortiz. Tesis de licenciatura: Aplicación de materiales nanoestructurados en celdas de combustible como una fuente alterna de

energía. 2006, Instituto Tecnológico de Cancún. Cancún Quintana Roo, México.

[46] Fuel Cell Handbook 7th edition, 2004, EG&G Technical Services Inc., Department of Energy, Section 2.2 pp. 2-4, 2-5.

[47] M. Y. Wang, J. H. Chen, Z. Fan, H. Tang, G. H. Deng, D. L. He, Y. F. Kuang. Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalyst supported on carbon nanotubes. Carbon 42 (2004) 3251-3272.

[48] Zhibin He, Jinhua Chen, Dengyou Liu, Haihui Zhou, Yafei Kuang. Electrodeposition of Pt-Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation. Diamond and Related Materials 13 (2004) 1764,-1770.