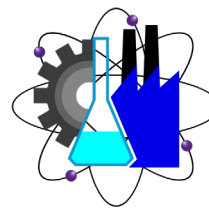




**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
E INGENIERÍA**

**ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN DE LOS COMPONENTES
DE LA TINTA CATALÍTICA PARA CELDAS DE
COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO
ANIÓNICO**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
ÁNGEL TORRES SALAS

**ASESOR INTERNO:
DR. HUGO TLAHUEXT ROMERO**

**ASESOR EXTERNO:
DRA. TATIANA ROMERO CASTAÑÓN**

CUERNAVACA, MORELOS

JULIO, 2021

Agradecimientos

- Al Fondo de Sustentabilidad Energética CONACYT-SENER por el apoyo económico brindado a través del Proyecto 292862.
- Agradezco al INEEL por brindarme la oportunidad de realizar mi tesis de licenciatura y prestarme sus instalaciones.
- Agradezco a la Dra. Tatiana Romero Castañón, mi asesora de tesis del INEEL, por apoyarme siempre en el proceso de la realización de mi tesis, resolviendo mis dudas, dándome su consejo, y por su contribución a mi formación y aprendizaje.
- Agradezco a mi asesor el Dr. Hugo Tlahuext Romero, por su apoyo y consejo, en mi tesis y desde tiempo antes.
- Agradezco los miembros del comité revisor, el Dr. Boris Jiménez, el Dr. Rodrigo Morales y el Dr. Víctor Velázquez, por el apoyo y recomendaciones brindadas para lograr presentar un mejor trabajo.
- Agradezco al Dr. Roberto Flores Hernández por siempre apoyarme y resolver mis dudas, al Dr. Juan Carlos Hernández Reta, principalmente por su apoyo en la parte experimental de mi tesis y en la redacción.
- Agradezco a la M. I. Elvia Palacios, a la M. I. Lorena Albarrán, a la M. I. Consolación Medrano, a la Dra. Norma Beltrán, a la M. I. Irati Azkona, al M. I. Rafael Ramírez, al Ing. Teodoro Quiñones, al Q. I. Filemón Delgado, a la Dra. Vita Peralta, al M. I. Pablo García, al Dr. Alfonso Aragón, al Dr. Mario Díaz, por todo su apoyo durante el proceso de realización de mi tesis.
- Agradezco a mi familia, profesores y amigos, gracias a los cuales he podido llegar hasta aquí.
- Agradezco al CIICAp, al L.D.A.E. Javier González Cos Grovas, y a la Dra. Mary Cruz Reséndiz, gracias a los cuales pude obtener información importante para el desarrollo de mi tesis.
- Agradezco a Rob Segnatelli de Cambridge Viscosity, y a Joseph T. Mastropierro de Cannon Instrument Company, por su apoyo con mis dudas sobre el funcionamiento de algunos equipos utilizados en esta tesis.

Índice de contenido

Agradecimientos.....	i
Índice de abreviaturas.....	v
Índice de figuras.....	viii
Índice de tablas.....	xiv
Resumen.....	xvi
1. Introducción.....	1
1.1. Tipos de celdas de combustible.....	2
1.2. Antecedentes y aspectos básicos de las celdas de combustible alcalinas de membrana polimérica.....	4
1.3. Principio de funcionamiento de las AEMFC.....	7
1.4. Ventajas de las AEMFC sobre las PEMFC ácidas.....	11
1.5. Retos para las AEMFC.....	11
1.6. Partes de las AEMFC.....	12
1.6.1. El MEA.....	12
1.6.2. La membrana de intercambio de aniones.....	12
1.6.3. Electroodos.....	14
1.6.4 Celda de prueba.....	15
1.6.5. Capa catalítica.....	16
1.6.6. Tinta catalítica.....	17
2. Antecedentes.....	22
2.1. Interacción de los componentes de la tinta y sus efectos en la CL. Tamaño de partícula, viscosidad, estabilidad, punto de ebullición y porosidad.....	22
2.1.1. Efecto de la constante dieléctrica del medio de dispersión en el tamaño de las partículas en la tinta.....	22
2.1.2. Viscosidad y estabilidad.....	30
2.1.3. Efecto de otras propiedades del medio de dispersión.....	38
2.1.4. Interacción Pt/C – ionómero - solvente y su efecto en la porosidad de la CL.....	43
2.2. Preparación de la tinta, mezclado y deposición.....	46
3. Justificación y objetivos.....	50
3.1. Justificación.....	50

3.2. Objetivos	50
3.2.1. Principal	50
3.2.2. Específicos	50
4. Metodología experimental	51
4.1. Materiales y equipo	51
4.1.1. Solventes, dispersiones de ionómero y tintas catalíticas	51
4.1.2. Tinta catalítica.....	56
4.1.3 Atomización de tinta.....	57
4.1.4. Secado de electrodo	59
4.1.5. Humectación y activación de membranas y electrodos	60
4.1.6. Análisis del efecto Tyndall	61
4.1.7. Ensamblado de celda de prueba	62
4.1.8. Caracterización electroquímica de ensambles	63
4.1.9. Microscopía de capas catalíticas	64
4.1.10. Análisis de tamaño de partículas en la capa catalítica.....	67
4.2. Experimental	67
4.2.1. Determinación de propiedades físicas de solventes.....	67
4.2.2. Preparación de dispersiones de ionómero.....	71
4.2.3. Preparación de tintas catalíticas	72
4.2.4. Estabilidad de dispersiones de ionómero	75
4.2.5. Análisis del efecto Tyndall	75
4.2.6. Atomización de tinta.....	76
4.2.7. Secado de electrodos	76
4.2.8. Humectación y activación de membranas y electrodos	76
4.2.9. Ensamblado de la celda de prueba.....	77
4.2.10. Pruebas electroquímicas	78
4.2.11. Análisis de viscosidad de tintas	79
4.2.12. Microscopía de capas catalíticas	81
4.2.13. Análisis de tamaño de partículas en la capa catalítica.....	81
5. Resultados y discusión.....	82
5.1. Propiedades de solventes.....	82
5.2. Propiedades de dispersiones de ionómero	84

5.3. Efecto Tyndall	91
5.4. Morfología de la capa catalítica.....	95
5.5. Caracterización de desempeño electroquímico	108
5.6. Pruebas de viscosidad	113
6. Conclusiones.....	116
7. Referencias	119

Índice de abreviaturas

ACS	American Chemical Society, Sociedad Americana de Química
AEM	Anion Exchange Membrane, membrana de intercambio aniónico
AEMFC	Anion Exchange Membrane Fuel Cell, celda de combustible de membrana de intercambio aniónico
AFC	Alkaline Fuel Cell, celda de combustible alcalina
BL	Backing Layer, capa de soporte
CCP	Current Collector Plate, placa colectora de corriente
CL	Catalyst Layer, capa catalítica
DLS	Dynamic Light Scattering, dispersión dinámica de la luz
DMAc	N,N-Dimetilacetamida
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ECSA	Electrochemical Active Surface Area, área de superficie electroquímicamente activa
EP	End Plate, placa final
EtOH	Etanol
FC	Fuel Cell, celda de combustible
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope, microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
FFP	Flow Field Plate, placa de campo de flujo
GDE	Gas Diffusion Electrode, electrodo difusor de gas
GDL	Gas Diffusion Layer, capa de difusión de gas
HMT- PMBI	Poli[2,2'-(2,2'',4,4'',6,6''-hexametil-p-terfenil-3,3''-diil)-5,5'-bibencimidazol] metilado
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction, reacción de oxidación de hidrógeno
HSC	High Surface Carbon, carbón de alta superficie
HSS	High Shear Stirers, mezcladores de alto cizallamiento

I/C	Relación másica ionómero/carbono
INEEL	Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias
IPA	Isopropanol
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell, celda de combustible de carbonato fundido
MEA	Membrane Electrode Assemble, ensamble membrana electrodo
MeOH	Metanol
MPL	Microporous Layer, capa microporosa
NBA	N-butyl acetate
NMP	N-Metil-2-pirrolidona
OCP	Open Circuit Voltage, voltaje de circuito abierto
OCV	Open Circuit Potential, potencial de circuito abierto
ORR	Oxygen Reduction Reaction, reacción de reducción de oxígeno
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell, celda de combustible de ácido fosfórico
PEM	Proton Exchange Membrane, membrana de intercambio protónico
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, celda de combustible de membrana de electrolito polimérico
PFSA	Perfluorosulfonic Acid, ácido perfluorosulfónico, Nafion
PGM	Platinum Group Metal, metal del grupo del platino
Pt/C	Catalizador de platino soportado en carbono
PTFE	Politetrafluoroetileno, Teflón
R2R	Roll to roll, técnica de recubrimiento rodillo a rodillo
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Scanning Electron Microscope, microscopio electrónico de barrido
SL	Support Layer, capa de soporte
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell, celda de combustible de óxido sólido

sPEEK	Sulfonated poly(ether ether ketone), polietereetercetona sulfonada
TEM	Transmission Electron Microscope, microscopio electrónico de transmisión
TPB	Triple Phase Boundary, frontera de la triple fase
wt%	Porcentaje en peso

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de una AEMFC (derecha) comparada con la PEMFC ácida (izquierda). Basada en Dekel et al. [21]	7
Figura 2. Curva de polarización típica de una celda de combustible.....	9
Figura 3. Curva i-V y curva de densidad de potencia de una celda de combustible. Adaptada de O'Hayre [26].	10
Figura 4. Estructura química HMT-PMBI, polímero compuesto de 3 unidades submoleculares: x con 50% de grado de metilación (degree of methylation, dm), y con 75% dm y z con 100% dm, como se muestran en (a), (b) y (c), respectivamente. El HMT-PMBI se sintetiza en la forma de yoduro por lo que inmediatamente después de la síntesis el anión X ⁻ es yoduro. Tomada de Wright et al. [30]......	14
Figura 5. Esquema de la carcasa de la celda. La configuración más utilizada A) presenta placas separadas para el campo de flujo y para la compresión/colección de corriente. Una sola placa de metal puede ser utilizada B) para reducir el número de piezas. En la configuración C) dos diferentes placas son utilizadas para la colección de corriente y la compresión. En este último caso, un material plástico o alguna otra placa no conductora puede ser utilizada [28].	16
Figura 6. AEMFC, sus componentes y TPB en ánodo y cátodo [32]......	17
Figura 7. Representación de la estructura micro, meso y macroporosa de los negros de carbón debido a la partícula primaria de carbono, partículas aglomeradas y la agregación de aglomerados. Basada en Holdcroft. [38]......	19
Figura 8. Representación esquemática de la aplicación de la teoría de la percolación a la conducción electrónica en una caja de esferas aislantes (blancas) y conductoras (negras). (A) No hay una ruta de percolación que conecte los electrodos, y no hay conducción. (B) La presencia de una ruta de percolación permite la conducción eléctrica. Tomada de Passalacqua et al. [42]......	20
Figura 9. Representación plana esquemática de la capa catalítica. Tomada de Passalacqua et al. [42].	21
Figura 10. Ilustración del catalizador y el ionómero en sus respectivas dispersiones y su influencia en la estructura de las tintas catalíticas y la CL [38].	22

Figura 11. Diagrama esquemático de las microestructuras en la capa catalítica de acuerdo al método de preparación de la tinta catalítica; (a) método de solución de ionómero y (b) método coloidal de ionómero. Tomada de Shin et al. [43].	24
Figura 12. Efecto del método de preparación de la tinta catalítica es el desempeño de la celda. Carga de Pt = 0.4 mg/cm ² , H ₂ /O ₂ = 1/1 atm, y T = 80° C. Adaptada de Shin et al. [43].	25
Figura 13. Curvas de I-V y densidad de potencia de celdas utilizando distintos solventes de dispersión y con ionómero al 20 wt%. Tomado de Yang et al. [32].	26
Figura 14. Fenómeno Tyndall del AS-4 en n-butil acetato. Tomada de Yang et al. [32].	27
Figura 15. Efecto del medio de dispersión en el tamaño/distribución de las partículas en la tinta catalítica. El número entre paréntesis indica la constante dieléctrica de cada medio de dispersión. Tomada de Malek et al. [53].	28
Figura 16. Ilustraciones de la interacción del ionómero y el carbón en solventes con distintas constantes dieléctricas. Tomada de So et al. [54].	29
Figura 17. Datos de viscosidad a cizallamiento estacionario a diferentes relaciones de peso de ionómero:carbono (I/C) para un 3% en peso fijo de carbono (cargado con Pt), dispersiones de (a) Vulcan y (b) HSC, y (c) viscosidad relativa de bajo cizallamiento a $\dot{\gamma} \geq 2 \text{ s}^{-1}$ comparación entre las dispersiones de Pt-HSC de y Pt-Vulcan. Para los conjuntos de datos donde $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ fue difícil de alcanzar, se presenta η en el $\dot{\gamma}$ más bajo alcanzado. También se muestran las viscosidades relativas de bajo cizallamiento de las dispersiones de Vulcan y HSC a $\dot{\gamma} \sim 0.02 \text{ s}^{-1}$. Tomada de Khandavalli et al. [59].	32
Figura 18. Curvas de viscosidad de las pseudo-tintas catalíticas (a) sin ionómero y (b) con ionómero. Tomada de Suzuki et al. [61].	34
Figura 19. Observación de la sedimentación de las pseudo-tintas catalíticas sin ionómero. Las imágenes fueron tomadas después de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 50 min y (d) 120 min del estado inicial, respectivamente. Tomada de Suzuki et al. [61].	35

Figura 20. Observación de la sedimentación de la pseudo-tinta catalítica con ionómero. Las imágenes fueron tomadas después de (a) 0 h, (b) 3 h, (c) 5 h y (d) 4 días del estado inicial, respectivamente. Tomada de Suzuki et al. [61].	35
Figura 21. Curvas de viscosidad de (a) dispersión de ionómero y (b) pseudo-tinta catalítica. Tomada de Suzuki et al. [61].	36
Figura 22. Potencial zeta de la pseudo-tinta catalítica (sin Pt) y la tinta catalítica (con Pt) con la variación del I/C. Tomada de Suzuki et al. [61].	38
Figura 23. Morfología de la superficie de las capas catalíticas fabricadas con tinta con (a) glicerina, (b) etilenglicol, (c) 1,2-propilenglicol, (d) 1,3-propilenglicol, (e) agua, y (f) metanol. Tomada de Huang et al. [37].	39
Figura 24. Grado de dispersión del Pt en varios solventes. Adaptada de Sung et al. [66].	41
Figura 25. Curvas de polarización de las celdas unitarias con cátodos hechos a base de distintos solventes de dispersión. Tomada de Sung et al. [66].	42
Figura 26. Imagen de TEM de una muestra de tinta catalítica mezclada por medio de ultrasonido (20 kHz) por 30 min a 6.7 W mostrando el desprendimiento de las nanopartículas de Pt. Tomada de Pollet et al. [76].	48
Figura 27. Estructura propuesta del Pt/C y ionómero Nafion con procesamientos de tinta diferentes. Tomada de Wang et al. [75].	49
Figura 28. (a-c) Imágenes de TEM de la tinta catalítica con 1 min de baño ultrasónico bajo diferentes magnificaciones. (d-f) Imágenes de TEM de la tinta catalítica con 10 s de sonda ultrasónica (tip sonicator, también llamado sonicador de punta) y 20 min de baño ultrasónico bajo diferentes magnificaciones. (g-i) Imágenes de TEM de la tinta catalítica con 20 min de sonda ultrasónica bajo diferentes magnificaciones. Tomada de Wang et al. [75].	49
Figura 29. Balanza analítica Sartorius BL 210 S y matraz aforado Pyrex de 1 mL.	52
Figura 30. Pipeta Transferpette 704176.	53
Figura 31. Diagrama del Viscolite 700 y sus dimensiones.	54
Figura 32. VISCOLab 3000	54

Figura 33. Arreglo experimental, equipos e instrumentos utilizados para la medición de viscosidad con el viscosímetro Zeitfuchs.....	56
Figura 34. Arreglo experimental para la homogenización de la tinta catalítica.....	57
Figura 35. Sistema mecánico de operación manual para la atomización de tinta por aerografía.....	58
Figura 36. Sistema automático de inyección de tinta utilizado para la fabricación de los GDE anódicos.....	58
Figura 37. Horno de convección forzada Yamato DKN402C	59
Figura 38. Horno con vacío Napco 5831.....	60
Figura 39. Membrana y electrodos de un ensamble durante el proceso de humectación.....	61
Figura 40. Láser utilizado para el análisis del efecto Tyndall en las dispersiones de ionómero.	62
Figura 41. Partes e instrumentos necesarios para el ensamblado de la celda de prueba.	63
Figura 42. Celda de prueba, líneas de gas y equipos utilizados durante la realización de las pruebas electroquímicas.....	64
Figura 43. FESEM Hitachi Schottky SU5000.	65
Figura 44. Microscopio óptico Labfocus EVA ETM-200	67
Figura 45. Forma correcta de utilizar el Viscolite 700.....	69
Figura 46. Diagrama del viscosímetro Zeitfuchs de brazo cruzado y sus partes...	70
Figura 47. Viscolab 3000 durante una prueba.....	71
Figura 48. Vista superior y lateral catódica y anódica de la celda de prueba ensamblada.....	77
Figura 49. Adhesión de las tintas a las superficies de las pipetas. a) Tinta de DMSO y b) tinta de etanol.....	80
Figura 50. Dispersiones de ionómero preparadas con los nuevos solventes.....	85
Figura 51. Todas las dispersiones de ionómero preparadas: NMP, DMSO, DMF, IPA:H2O (9:1), EtOH:H2O (9:1), MeOH:H2O, EtOH, MeOH.....	85
Figura 52. Observación de la sedimentación de las dispersiones de ionómero con los nuevos solventes. a) 0 días, b) 3 días, c) 6 días y d) 43 días	86

Figura 53. Observación de la sedimentación de todas las dispersiones de ionómero a) 0 días, b) 3 días, c) 6 días.....	87
Figura 54. Comparación de la coloración amarilla del NMP con la apariencia transparente del etanol. En la imagen de la izquierda el vaso de precipitados contiene etanol y el vial NMP, en la imagen de la derecha el vaso de precipitados del lado izquierdo contiene etanol y el vaso de precipitados de la derecha contiene NMP.	88
Figura 55. Observación de la sedimentación de las nuevas dispersiones de ionómero. a) 7 horas, b) 25 horas, c) 30 horas y d) 46 horas, y e) vista de la primer notable sedimentación en la dispersión de DMF tras haber transcurrido 30 horas del mezclado de las dispersiones mediante baño ultrasónico.	89
Figura 56. Efecto Tyndall presente en las dispersiones de ionómero.	91
Figura 57. Dispersiones de ionómero recién preparadas presentando el efecto Tyndall.....	92
Figura 58. Dispersión de ionómero con DMF presentando el efecto Tyndall después de más de 43 días de almacenamiento.....	92
Figura 59. Dispersión de ionómero en agua.....	93
Figura 60. Comparación de vial con agua destilada (izquierda) y vial con dispersión de ionómero en agua destilada (derecha).....	93
Figura 61. Imágenes de las capas catalíticas de los electrodos fabricados con los nuevos solventes obtenidas mediante FESEM.	95
Figura 62. Imágenes de las CL con mediciones de algunas de sus grietas. a) DMSO, b) NMP, c) DMF y d) IPA.....	97
Figura 63. Imágenes obtenidas por FESEM de las 4 distintas CL a a)10000 X,b) 50000 X y c) 250000 X.....	99
Figura 64. Distribución de tamaño de partícula obtenido mediante el análisis de las imágenes obtenidas por FESEM de las CL.....	100
Figura 65. Imágenes obtenidas por FESEM de las CL fabricadas con a) DMF, b) DMSO y c) IPA a distintos aumentos,utilizando las técnicas SE y BSE.....	102

Figura 66. Imágenes obtenidas por FESEM de la CL fabricada con NMP a 100000 X y 300000 X utilizando las técnicas SE y BSE, e imágenes obtenidas mediante el análisis de las imágenes de FESEM utilizando ImageJ.	103
Figura 67. Gráficos de la distribución de tamaño de partícula de Pt correspondientes al análisis de las imágenes presentes la Figura 50 a) a 100000 X y b) a 300000 X.	104
Figura 68. Vista de la CL de los electrodos fabricados con tinta a base de los nuevos solventes.	105
Figura 69. Imágenes de las distintas CL, obtenidas utilizando el microscopio óptico; se muestran las CL fabricadas con tinta a base de a) DMSO, b) NMP, c) DMF y d) IPA; a 50, 100 y 200 aumentos. Es importante destacar que: el haz de la iluminación del microscopio incide en las muestras de forma lateral, en la sección 4.1.9. se presenta una imagen de cómo luce el microscopio y ahí puede apreciarse esto; y las distintas coloraciones que presentan las imágenes son debidas a los filtros que utiliza de forma automática la IA de la cámara para obtener mejores tomas.	106
Figura 70. Curvas de polarización y perfiles de densidad de potencia de las celdas fabricadas con los cátodos a base de los nuevos solventes.	108
Figura 71. Curvas de polarización y perfiles de densidad de potencia de las celdas fabricadas con los cátodos a base de DMSO con diferentes contenidos de ionómero.	109
Figura 72. Comparación entre segunda y tercera prueba con purga de la celda con cátodo fabricado con tinta a base de DMSO con 18.8 wt% de ionómero.	110
Figura 73. Comparación del desempeño del MEA de DMSO con los MEA de etanol y metanol del INEEL, y el MEA metanol de Wright et al.	111
Figura 74. Comportamiento de la viscosidad de las tintas a diferentes velocidades de corte.	115

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible.	3
Tabla 2. Lista de estructura, constante dieléctrica, punto de ebullición y viscosidad de los solventes utilizados por Huang et al. [37].	38
Tabla 3. Resultados de la prueba de dispersión del Pt y la prueba de solubilidad del sPEEK.	41
Tabla 4. Estudios de porosidad de PEMFC.	44
Tabla 5. Propiedades de las membranas y el ionómero aniónicos Aemion de Ionomr.	60
Tabla 6. Propiedades del Material Aemion.	61
Tabla 7. Dispersiones de ionómero preparadas.	72
Tabla 8. LD50 oral en ratas de los distintos solventes utilizados.	74
Tabla 9. Tintas catalíticas preparadas.	74
Tabla 10. Tintas de referencia.	75
Tabla 11. Determinación de la densidad de los distintos solventes utilizados como medios de dispersión mediante el método de la micropipeta.	82
Tabla 12. Determinación de la densidad de los distintos solventes utilizados como medios de dispersión mediante el método del matraz aforado de 25 mL.	82
Tabla 13. Comparación de resultados de los dos métodos utilizados para la obtención del valor de densidad de los solventes.	83
Tabla 14. Viscosidad de los solventes, obtenidas con el viscosímetro resonante.	83
Tabla 15. Comparación de la viscosidad de los solventes obtenida por distintos métodos.	84
Tabla 16. Cálculo de densidad de las dispersiones de ionómero con los nuevos solventes mediante el método de la micropipeta.	90
Tabla 17. Densidad calculada de las dispersiones de ionómero.	90
Tabla 18. Constante dieléctrica de solventes y mezclas de solventes utilizados.	94
Tabla 19. Resumen de datos relevantes de las pruebas electroquímicas en celda de combustible de los distintos MEA estudiados.	112
Tabla 20. Densidad de las tintas analizadas.	113

Tabla 21. Viscosidad de tintas.....	114
Tabla 22. Viscosidad y velocidad de corte de las diferentes tintas en los viscosímetros utilizados.	114

Resumen

Las celdas de combustible de hidrógeno presentan una alternativa energética ambientalmente amigable. Particularmente, las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC) han presentado una creciente atención en los últimos años debido a las potenciales ventajas que estas poseen sobre las ya comercializadas celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, celdas tipo PEM (proton exchange membrane).

Algunas de estas potenciales ventajas, debidas al ambiente alcalino de las AEMFC, son, una mejor reducción catalítica del oxígeno y la posibilidad de utilizar otros catalizadores más baratos que no sean de Pt. A pesar de dichas ventajas, las AEMFC presentan varios retos aún para ser comercialmente viables, los cuales están principalmente relacionados con el electrodo y su capa catalítica (CL), ya que es ahí donde se llevan a cabo las reacciones redox electroquímicas. El funcionamiento óptimo de la CL está directamente relacionado con la tinta empleada para su fabricación. Por tal motivo este trabajo se centra principalmente en el estudio y mejora de la tinta catalítica, su composición y propiedades, para mejorar el desempeño de las celdas.

Las tintas catalíticas están compuestas por: i) el catalizador, el cual permite que se lleve a cabo la reacción y conduce los electrones generados en ella, generalmente está formado por nanopartículas de platino sobre un soporte de carbono (Pt/C); ii) el ionómero, un polímero que conduce los iones generados por la reacción; y, iii) el medio de dispersión, que está compuesto por uno o varios solventes y es el medio en el cual se mezclan los componentes de la CL. Diversos estudios han demostrado que las características del medio de dispersión como constante dieléctrica, viscosidad, y punto de ebullición, tienen un efecto en la estructura general de la CL y por lo tanto también en el desempeño de la celda.

En este estudio se analizó el efecto de distintos medios de dispersión sobre, el desempeño electroquímico de las AEMFC, la estabilidad y el comportamiento de las dispersiones de ionómero, y la morfología de las CL; para este fin, se utilizó el ionómero AF1-HNN8-X y la membrana AF1-HNN8-25-X, ambos de la marca Ionomr, y catalizadores de Pt/C.

Los únicos estudios reportados actualmente sobre el desempeño de AEMFC con el mismo material de ionómero y membrana son los de Wright et al. [1]. Utilizando 15 wt% (porcentaje en peso) de ionómero, catalizador Pt/C (46.4 wt% de Pt soportado en carbón grafitizado) y una carga de Pt de 0.5 mg/cm², en ánodo y cátodo, reportan valores de densidad de potencia máxima de 49.2 mW/cm² en condiciones similares a las de este estudio y 370 mW/cm² en condiciones mejoradas.

Se comparó el desempeño electroquímico en celda de 4 distintos ensambles membrana electrodo (MEA), empleando cátodos fabricados con tintas en distintos medios de dispersión, 25 wt% de ionómero, catalizador Pt/C (20 wt% de Pt soportado en carbón Vulcan XC-72) para obtener capas catalíticas con una carga de Pt de 0.5 mg/cm². Las pruebas se realizaron a 60 °C, alimentando H₂ al ánodo y O₂ al cátodo a 10 psi cada uno y sin humectación de dichos gases. Los medios de dispersión fueron desarrollados utilizando los siguientes solventes: dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF) e isopropanol (IPA); cada uno de ellos mezclado con agua en relación másica 14:1. EL MEA que obtuvo el mejor desempeño fue fabricado con tinta de DMSO con un valor de densidad de potencia máxima de 20.8 mW/cm², seguido por NMP (19.5 mW/cm²), DMF (17.6 mW/cm²) y finalmente IPA (16.4 mW/cm²). Posteriormente, se comparó el desempeño de 3 MEA de DMSO con diferentes porcentajes en peso (wt%) de ionómero: 10, 18.8 y 25 wt%; el mejor resultado se obtuvo al utilizar 25 wt% de ionómero (23.8 mW/cm²). Dichos desempeños fueron comparados con los reportados en la literatura, obteniendo comportamientos similares en las curvas de polarización.

Se analizó la morfología de la superficie de las 4 distintas capas catalíticas (CL) por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) a 10kV, a una distancia focal de 8 mm, y utilizando las técnicas de SE y BSE; se observaron estructuras que propiciaban una mejor transferencia de masa en los electrodos que presentaron mejores desempeños, de esta forma se determinó que existe una relación entre el desempeño observado en las pruebas electroquímicas y la morfología de las CL. Se determinó también que el tamaño de las partículas del soporte de carbono (Vulcan XC-72) y las partículas de platino, presentes en las CL, es cercano a los valores reportados en la literatura (50 nm y 2-3 nm, respectivamente).

Se observó el comportamiento de distintas dispersiones de ionómero mediante el análisis del efecto Tyndall. Las dispersiones fueron preparadas en distintos medios de dispersión con diferentes proporciones de ionómero (wt%) como se enlista a continuación: metanol (MeOH) - 10 wt%, etanol (EtOH) - 5 wt%, EtOH:H₂O 9:1 (wt/wt) - 5 wt%, MeOH:H₂O 9:1 - 5 wt%, DMSO 5 wt%, DMF - 5 wt%, NMP - 5 wt%, IPA:H₂O 9:1 - 5 wt%. Todas las dispersiones presentaron dicho efecto. Se realizaron pruebas visuales-cualitativas de la estabilidad (presencia de sedimentos) de las dispersiones de ionómero mencionadas. La dispersión de ionómero de DMSO fue la más estable de todas, permaneciendo sin presentar sedimentación visible durante de 3 días.

Se midió la viscosidad de la tinta catalítica de DMSO y de una tinta de EtOH:H₂O con 18.8 wt% de ionómero, fabricada por el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL), y se observó que el comportamiento de ambas se aproximaba al de un fluido newtoniano, debido a que presentan variaciones mínimas de viscosidad (<0.0004 Pa·s) a diferentes velocidades de corte (DMSO: 63 s⁻¹, 683

s⁻¹; INEEL: 136 s⁻¹, 931 s⁻¹). A partir de dichas mediciones se planteó un método para el control de calidad de las tintas basado en la estandarización de la viscosidad, para su uso en el sistema automático de inyección de tinta, desarrollado por el INEEL.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas indicaron que el DMSO es un candidato prometedor para ser utilizado como parte del medio de dispersión de las tintas catalíticas en las AMFC, en combinación con el ionómero AF1-HNN8-X a 25 wt% y el catalizador 20 wt% Pt/C. Se recomiendan más estudios para su mejora y optimización.

1. Introducción

La energía eléctrica es el recurso más importante para el desarrollo de un país y su utilización está aumentando enormemente. El uso de combustibles fósiles es la tecnología de la que más depende el mundo para la generación energía eléctrica, calefacción y transporte. Es bien sabido que los suministros de combustibles fósiles no durarán para siempre y, finalmente, se agotarán en unas pocas décadas. Al mismo tiempo, el consumo de combustibles fósiles sigue aumentando dejando a su paso efectos acumulativos destructivos al medio ambiente, lo cual comenzó desde la revolución industrial [2,3].

Se han realizado esfuerzos para combatir estos problemas ambientales, pero aún no son suficientes además de ser muy costosos. Se ha adoptado, por ejemplo, el uso de convertidores catalíticos, mediante lo cual se ha logrado reducir las emisiones de óxido de nitrógeno y monóxido de carbono de los automóviles en algunos países, pero la mala calidad del aire de muchas ciudades del mundo continúa representando una grave amenaza para la salud. Las centrales eléctricas y los automóviles nuevos son ahora más eficientes y generan menos dióxido de carbono por unidad de energía útil que sus predecesores, pero las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera continúan aumentando, lo que intensifica la amenaza del calentamiento global [2,3].

A pesar de los esfuerzos realizados, es posible que se requiera un cambio estratégico importante en la producción de energía para lograr más y mejores avances. Esto ha provocado un mayor impulso para encontrar fuentes de energía menos contaminantes y de origen no fósil, es decir, energía proveniente de recursos renovables y ambientalmente amigables [4,5].

Tecnologías avanzadas diseñadas para enfrentar este reto incluyen procesos diferentes como el eólico, solar, hidroeléctrico, fotovoltaico, y otros. Entre las tecnologías más prometedoras a corto plazo, se encuentran las celdas de combustible, consideradas como una tecnología limpia y eficiente para un futuro sustentable [4,6,7].

Una celda de combustible es una celda galvánica que permite convertir energía química almacenada en forma de combustible mediante reacciones químicas en energía eléctrica para su uso, típicamente en vehículos de transporte eléctrico, como sistemas de respaldo, en aplicaciones portátiles o de energía estacionaria [8]. Aunque las celdas de combustible pueden utilizar una variedad de combustibles, incluyendo gasolina, es preferible el uso de hidrógeno, por su densidad energética [9] y debido a la facilidad con la que puede reaccionar para generar energía eléctrica, y emitir sólo calor y agua [10].

Las celdas de combustible (FC por sus siglas en inglés) se diferencian principalmente de las baterías en que las celdas tienen la capacidad de una generación continua de electricidad en tanto se les siga suministrando combustible nuevo. Mientras que las baterías se consumen para finalmente ser desechadas, o conectadas para una recarga que además de consumir electricidad consume tiempo [11].

1.1. Tipos de celdas de combustible

Las celdas de combustible de acuerdo al electrolito que utilizan se clasifican en [11]:

1. Celda de combustible de ácido fosfórico. (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)
2. Celda de combustible de membrana polimérica. (Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)

Dentro de este tipo de celdas se encuentran las celdas de combustible de membrana de intercambio de protón (Proton Exchange Membrane, PEM) y las celdas de combustible de membrana de intercambio de anión (Anion Exchange Membrane, AEM), que también son conocidas como ácidas, y alcalinas o básicas, respectivamente.

3. Celda de combustible alcalina. (Alkaline fuel cell, AFC)
4. Celda de combustible de carbonato fundido. (Molten carbonate fuel cell, MCFC)
5. Celda de combustible de óxido sólido. (Solid-oxide fuel cell, SOFC)

La Tabla 1 presenta algunas características importantes los distintos tipos de celdas de combustible.

Particularmente, las celdas de combustible alcalinas de membrana polimérica de intercambio de aniones han recibido una creciente atención en los últimos años, las cuales son objeto de este estudio y se explicarán más a fondo.

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible.

FC	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Solución acuosa de KOH	Membrana polimérica	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxido sólido cerámico (perovskita, circonia estabilizada con itria)
Transportador de carga	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Eficiencia eléctrica*	60-70%	35-60%	35-55%	40-70%	45-70%
Temperatura de operación	60-220 °C Típicamente 90°C	40-100 °C Típicamente 80°C	100-220 °C Típicamente cerca de 200 °C	550-700°C	600-1000 °C
Combustible	H ₂	H ₂ , metanol Metales nobles en PEM, no nobles en AEM	H ₂	CH ₄ , H ₂ , CO	CH ₄ , H ₂ , CO
Catalizador	Metales nobles/no nobles	Metales nobles en PEM, no nobles en AEM	Metales nobles	Metales no nobles	Metales no nobles
Materiales de la celda	Plástico, metal o carbón	Plástico, metal o carbón	Carbón, cerámicos	Cerámicos, metales para altas temperaturas	Cerámicos, metales para altas temperaturas
Aplicaciones	Militar, espacio exterior	Vehículos, aplicaciones pequeñas y portables, energía de respaldo	Generación distribuida	Suministro de electricidad, generación distribuida	Suministro de electricidad, generación distribuida

*Solo se considera la eficiencia de combustible a energía eléctrica, se ignora el calor como subproducto.

Datos tomados de [4,10,19,11–18].

1.2. Antecedentes y aspectos básicos de las celdas de combustible alcalinas de membrana polimérica

Las celdas de combustible fueron inventadas por sir William Grove, cuyo trabajo sobre la “Batería voltaica de gas” que trabajaba con ácido sulfúrico fue publicado en 1839. Sin embargo, Francis Thomas Bacon generó un mayor impacto en las celdas de combustible de uso práctico, particularmente en las AFC, inventadas por él en la década de 1930 [4,20].

La diferencia más importante entre las celdas de Bacon y Grove eran sus reacciones electroquímicas. A pesar de que en ambas se suministra oxígeno al cátodo e hidrógeno al ánodo y que ambas poseen la misma reacción global (Ec. 1), el movimiento de los iones y agua en ellas son diferentes.



El proceso de las FC a base de ácido como la de Grove y las hoy en día más comunes PAFC y PEMFC ácidas, inicia con la separación catalítica del hidrógeno en electrones y protones, que tiene lugar en el ánodo (Ec. 2). Los protones (H^+) viajan a través del electrolito en forma hidratada llevando con ellos moléculas de agua por arrastre electro-osmótico, mientras los electrones (e^-) viajan a través de un circuito externo. En el cátodo los e^- y H^+ reaccionan con el oxígeno (O_2) generando agua (Ec. 3). La reacción total da como resultado agua, electricidad y calor.



La celda de Bacon utilizaba como electrolito una solución concentrada de hidróxido de potasio, remplazando al ácido sulfúrico de la celda de Grove. En este sistema alcalino, el hidrógeno reacciona con los aniones de hidróxido para generar agua y electrones. (Ec. 4) De la misma manera que en la celda de Grove los electrones viajan a través de un circuito externo para posteriormente reunirse en el cátodo con el oxígeno y agua, generando aniones OH^- que son suministrados nuevamente al ánodo a través del electrolito (Ec. 5).

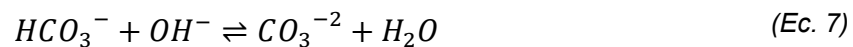


Esta forma de operar de las AFC, donde el agua es un reactivo y también un producto, establece algunos problemas interesantes de equilibrio y transporte del agua, especialmente a altas corrientes, problemas que también están presentes en las AEMFC. Mientras que, en las celdas de combustible ácidas, la principal preocupación es la inundación del cátodo, en los sistemas alcalinos debe preocuparse por la inundación del ánodo y el secado del cátodo.

Además del cambio del electrolito, Bacon realizó otros avances importantes. Hizo electrodos de alta actividad a base de níquel, libres de metales del grupo del platino (platinum group metals, PGM), área de investigación que aún continúa expandiéndose. También desarrolló electrodos porosos y difusores de gas que sirvieron para aumentar el área de superficie electroquímicamente activa (electrochemical active surface area , ECSA) de los electrodos y que ayudaron al transporte de productos y reactivos en la celda [12].

Sin embargo, el uso práctico de las celdas de combustible no fue reportado hasta la década de 1950, cuando las patentes de Bacon sirvieron como base para el desarrollo de las plantas de energía utilizadas para las misiones espaciales Apollo de la NASA. Las celdas de dichas plantas, utilizaban una solución de KOH como electrolito líquido, y funcionaban con gases puros de hidrógeno y oxígeno. Estas celdas de combustible no solo suministraban electricidad, sino que también proporcionaban calor, agua potable y humedad en la cabina [4,12]. Es interesante tomar en cuenta el hecho de que se confió en las celdas de combustible para mantener vivos a los astronautas de la misión en el lugar más aislado y peligroso conocido por el hombre, por sobre todas las demás opciones.

A pesar de ya haberse utilizado para fines prácticos, las AFC aún tenían que mejorar para poder ser práctica y comercialmente viables. Para poder hacerlo, era necesario que pudieran utilizar aire del ambiente. El aire ambiental contiene dióxido de carbono, que reacciona con el OH⁻ en el electrolito para producir aniones de bicarbonato (Ec. 6) y carbonato (Ec. 7), produciendo en las celdas alcalinas el fenómeno de la carbonatación. El carbonato reacciona con los cationes móviles de potasio en el electrolito, precipitando sólidos de carbonato de potasio en el electrodo del cátodo (Ec. 8), dejando la celda inoperable [12].



Debido a este comportamiento en las AFC, el CO₂ ha sido considerado un veneno para todos los sistemas alcalinos. Sin embargo, las interacciones entre el CO₂ y el electrolito en las AEMFC no son exactamente iguales que en las AFC. En las AEMFC también se produce la formación de aniones de bicarbonato y carbonato, pero, en las membranas de intercambio de aniones, al tener cationes estacionarios, no móviles, los aniones pueden transportarse libremente a través de la AEM (membrana de intercambio aniónico) sin existir precipitación en los electrodos. Esto no significa que el CO₂ deje de ser un problema en estos sistemas. Está bien establecido que la corriente que son capaces de alcanzar las AEMFC es menor en presencia de CO₂. Esto se debe a que los carbonatos tienen una movilidad mucho menor que los aniones OH⁻, el bicarbonato en particular es el más preocupante

porque, como el hidróxido, es monovalente, pero mucho más grande, lo que conduce a que las AEM en la forma de bicarbonato posean sólo 20-25% de la conductividad de membranas idénticas en la forma de hidróxido.

Debido a dichos problemas con la estabilidad de las AFC con el aire y al complicado manejo de su electrolito, hubo un mucho mayor enfoque en el desarrollo de las PEMFC ácidas desde el final de 1960 hasta principios de 2000. Durante este tiempo, hubo varias innovaciones. Una de ellas fue el descubrimiento de la membrana Nafion la cual es altamente estable y de alta conductividad de cationes, que junto con el deseo de reducir el tamaño de planta impulsaron la investigación sobre celdas PEM y su ampliación desde finales de la década de 1960.

En el desarrollo de las PEMFC ácidas se tomaron los conocimientos adquiridos de las PAFC hasta la actualidad, logrando reducir significativamente su costo al reducir la carga del catalizador a solo cientos de μg de PGM por cm^2 , simplificando la gestión del agua, creando nuevas capas de difusión de gas con distribución y tamaño de poro controlado y propiedades de humectación determinadas, y técnicas de fabricación avanzadas.

A pesar de todos estos avances, las celdas PEM deben reducir aún más sus costos para hacerlos comercialmente competitivos en muchos mercados, como en las aplicaciones de vehículos de transporte, donde compiten directamente con motores de combustión interna muy económicos. Esto llevó a algunos investigadores a principios de la década de 2000 a considerar la creación de una membrana de intercambio aniónico análoga a la de las PEMFC ácidas. Lo que significaría que podrían utilizarse los materiales catalizadores sin PGM investigados por Bacon, junto con todos los avances realizados en las PEMFC. También sería posible en el entorno de membrana alcalina pasar a materiales de costos mucho más bajos, como los campos de flujo de acero inoxidable (reemplazando el grafito de alta pureza). Hasta la fecha, las AEMFC todavía usan principalmente catalizadores PGM, aunque se han logrado avances significativos en los cátodos de no PGM [12].

Inicialmente, la preocupación más seria con la transición a las AEMFC fue la propia AEM. Los problemas de estabilidad de las AEM llevaron a casi una década de ciencia e ingeniería de membranas a partir de 2005, obteniendo finalmente como resultado membranas con alta estabilidad y conductividad iónica, incluso rivalizando con Nafion, y algunas con aparente potencial para la viabilidad comercial [12].

Con respecto al fenómeno de la carbonatación, se ha reportado que en AEMFC operadas a altas densidades de corriente, mayores a 1 A/cm^2 , el impacto negativo del CO_2 en el desempeño de las celdas puede ser altamente disminuido, por lo tanto, al operar de esta manera, en densidades de corrientes altas, la principal especie encontrada en la celda es el OH^- [21].

Es por esto que el número de estudios sobre las AEMFC ha crecido en los últimos años, debido a las varias potenciales ventajas que éstas tienen por sobre sus predecesoras AFC y por sobre las ya comercializadas PEMFC [12].

1.3. Principio de funcionamiento de las AEMFC

Las AEMFC y PEMFC ácidas comparten una estructura similar con la única diferencia en su ionómero, el cual se encuentra como componente de la capa catalítica y también es el material del cual está hecho la membrana de intercambio iónico. Con respecto a su funcionamiento, como se mencionó anteriormente, la principal diferencia son sus reacciones electroquímicas.

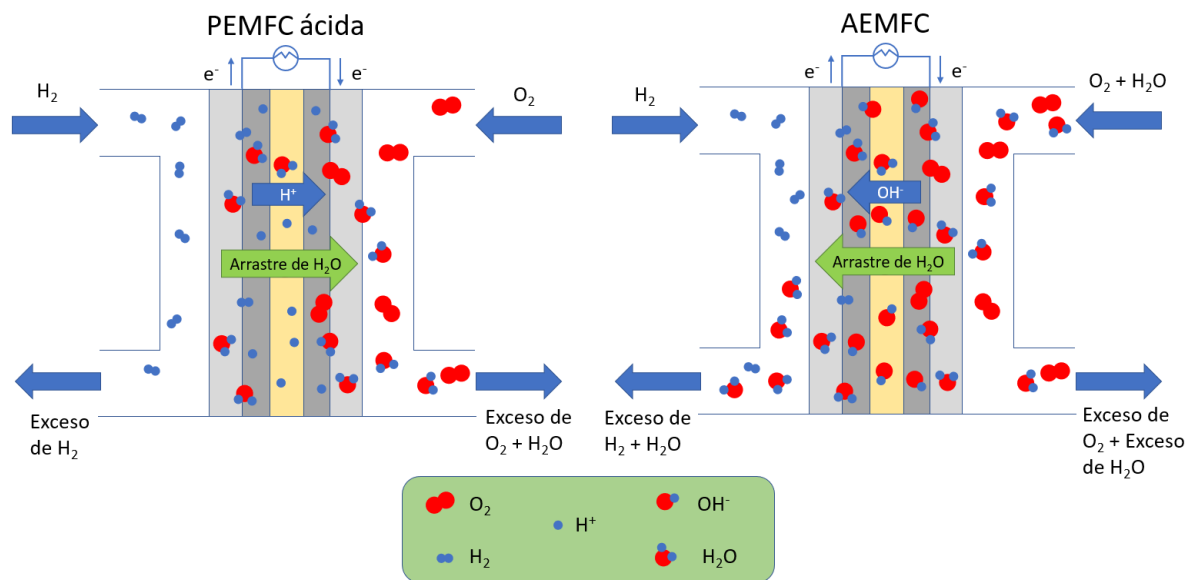


Figura 1. Esquema de una AEMFC (derecha) comparada con la PEMFC ácida (izquierda). Basada en Dekel et al. [21]

En la Figura 1 podemos apreciar las principales diferencias en las reacciones electroquímicas de las PEMFC protónicas y AEMFC. En las AEMFC el agua es generada en el ánodo y la cantidad de moles de agua es el doble que en las PEMFC ácidas. En las PEMFC ácidas el ion transportador de carga es el ion H⁺, que va del ánodo al cátodo, mientras que en las AEMFC es el ion OH⁻ que viaja a través de la celda del cátodo al ánodo. La reacción electroquímica global de ambas FC posee un potencial teórico máximo de 1.23 V, el cual es la suma del potencial de la reacción anódica y la catódica [6].

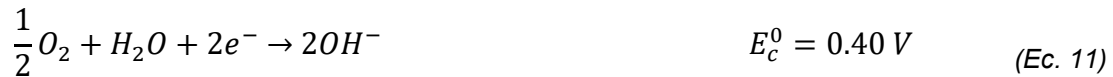
Reacción global para ambas PEMFC



Reacción anódica de las AEMFC



Reacción catódica de las AEMFC



Dicho potencial teórico de la celda no puede ser alcanzado en la práctica debido a pérdidas irreversibles, como sobrepotenciales causados por la activación, óhmicos y de procesos de transporte de masa [6]. El sobrepotencial es la diferencia de potencial que existe entre el potencial determinado termodinámicamente y el potencial que se observa experimentalmente. La existencia de sobrepotencial significa que la celda genera menos energía de lo que predice la termodinámica. Los tres tipos de pérdidas de voltaje pueden ser identificados en las curvas de polarización, las cuales son uno de los métodos más comunes para analizar y comparar el desempeño de las celdas de combustible. En la Figura 2 se muestra una curva de polarización típica de una celda de combustible. La polarización es el fenómeno que sucede cuando el potencial de la celda se aleja del valor termodinámico al drenar la corriente de la celda. El grado de polarización se mide como un sobrepotencial. La curva de polarización muestra la diferencia de voltaje entre los electrodos de la celda de combustible para una densidad de corriente dada también es conocida como curva i-V. Existen tres regiones distintas en una curva de polarización de una celda de combustible [22,23]:

- A bajas densidades de corriente: se observa una caída en el potencial de la celda como resultado de la polarización de activación. La polarización de activación es el sobrepotencial requerido para superar la energía de activación de la reacción electroquímica en la superficie catalítica.
- A densidades de corriente intermedias: el potencial de la celda disminuye de forma lineal debido a pérdidas óhmicas. Los conductores tienen una resistencia intrínseca al flujo de carga, lo que resulta en una pérdida de voltaje. La polarización óhmica ocurre debido a la resistencia eléctrica e iónica de los componentes de la celda.
- A altas densidades de corriente: el potencial se aleja de su relación lineal con la densidad de corriente debido a pérdidas de voltaje por transporte de masa. Una celda debe ser continuamente suministrada con combustible y oxidante, y los productos deben ser también continuamente retirados para obtener una máxima eficiencia, si no se hace de forma adecuada se pueden ocasionar

pérdidas de voltaje por transporte de masa. Estas pérdidas pueden ser minimizadas con la optimización de los electrodos y los campos de flujo.

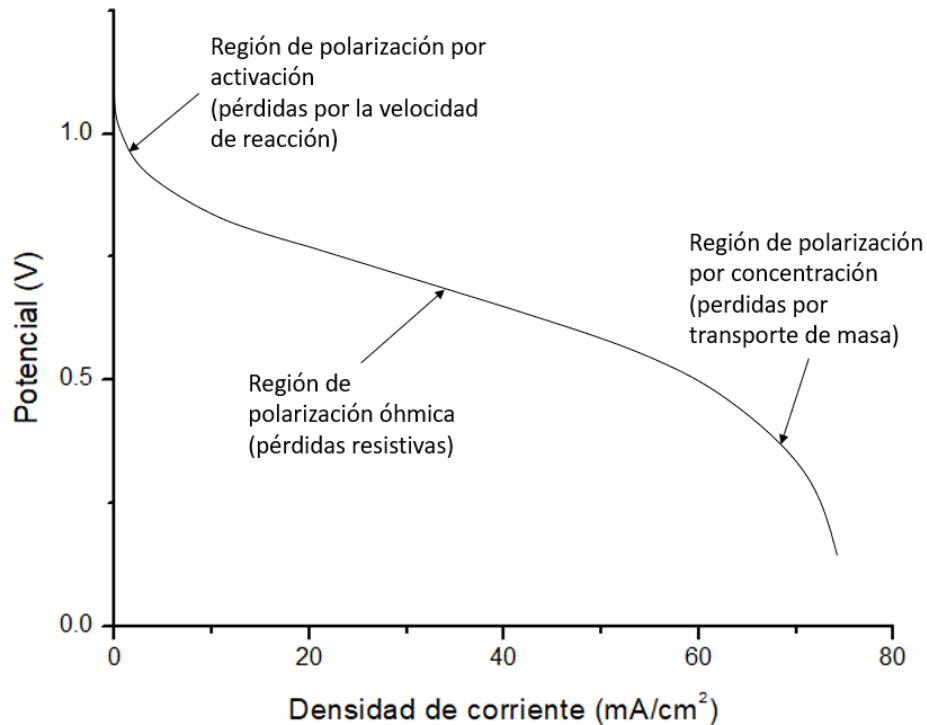


Figura 2. Curva de polarización típica de una celda de combustible.

El voltaje de circuito abierto es el voltaje de operación máximo (cuando no hay flujo de corriente) de una celda de combustible y está determinado por la termodinámica de la reacción global de la celda [9]. Las investigaciones y experimentación realizadas en AEMFC han llevado a conseguir OCV (voltaje de circuito abierto, siglas en inglés) considerables, incluso comparables a los de catalizadores de Pt, utilizando catalizadores de no PGM en el cátodo [6,24]. Los catalizadores de Pt en las celdas AEMFC de H₂ presentan un valor típico > 1 V alcanzando valores de hasta 1.1 V [21]. Un claro ejemplo es Li et al. [25], que logró obtener un OCV de 0.97 V y una densidad de potencia máxima de 177 mW cm⁻² utilizando un catalizador a base de cobalto, hierro, carbón y nitrógeno, CoFeN/C (4 mg cm⁻²) en el cátodo y Pt (0.4 mg cm⁻²) en el ánodo. Mientras que al utilizar Pt en ambos electrodos obtuvo una densidad de potencia máxima de 196 mW/cm⁻² y un OCV de 1.04 V. Ejemplos como este nos muestran las grandes oportunidades que ofrece la tecnología de las AEMFC, y el potencial que presentan los catalizadores de no PGM como el CoFeN/C para reemplazar al costoso Pt.

Otro método utilizado para representar de forma gráfica el desempeño de una celda de combustible, son los perfiles o curvas de densidad de potencia, estos muestran la densidad de potencia producida por la celda de combustible para una densidad de corriente dada. La curva de densidad de potencia se construye a partir de la curva i-V, multiplicando el potencial en cada punto de la curva i-V, por su densidad de corriente correspondiente. La Figura 3 muestra la curva i-V y curva de densidad de potencia típicas de una celda de combustible.

La densidad de potencia de una celda de combustible incrementa al incrementar la densidad de corriente, alcanzando un máximo, y después cae a densidades de corriente más altas. Las celdas de combustible están diseñadas para operar a su máxima densidad de potencia o por debajo de ella. A densidades de corriente por debajo de la densidad de potencia máxima, la eficiencia del voltaje mejora (es decir, las pérdidas de voltaje son menores), pero la densidad de potencia disminuye. A densidades de corriente por encima de la densidad de potencia máxima, ambos, la eficiencia del voltaje y la densidad de potencia disminuyen [26].

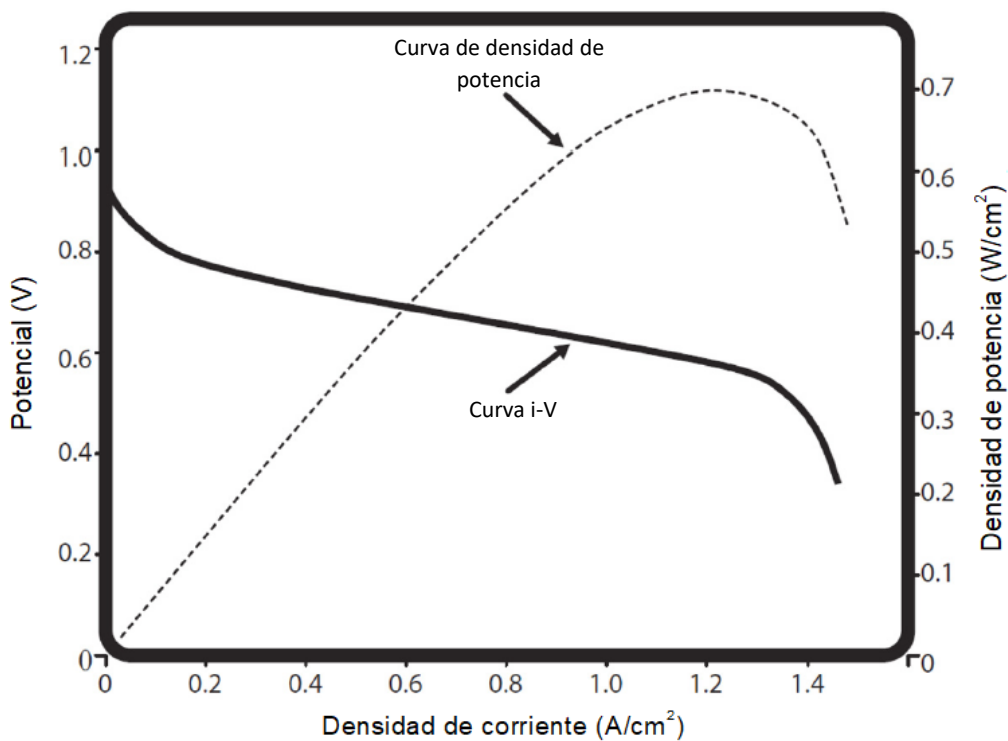


Figura 3. Curva i-V y curva de densidad de potencia de una celda de combustible. Adaptada de O'Hayre [26].

1.4. Ventajas de las AEMFC sobre las PEMFC ácidas

El ambiente alcalino creado por las AEMFC genera algunas ventajas sobre las PEMFC ácidas [6,21]:

- Una mejora a la reducción catalítica del oxígeno (cinética electroquímica más rápida en el cátodo), lo cual permite el uso de catalizadores no pertenecientes al PGM, lo cual a su vez disminuye costos.
- Problemas de corrosión mínimos en ambiente alcalino.
- Una opción más amplia de combustibles a utilizar (e. g. metanol, etanol, hidrazina).
- Una gama más amplia de polímeros conductores de iones menos costosos.

1.5. Retos para las AEMFC

En forma general los mayores retos para el desarrollo de las AEMFC son [6,21,27]:

- Sintetizar catalizadores de alta actividad y alta durabilidad libres de PGM para la reacción de oxidación de H_2 (HOR) y la reacción de reducción de O_2 (ORR).
- Identificar los sitios activos en los electrodos de distintos catalizadores, lo cual es crítico para comprender el mecanismo catalítico y diseñar nuevos catalizadores.
- Incrementar conductividad del ion hidróxido, la baja absorción de agua y la alta durabilidad de la membrana.
- Optimizar el diseño del electrodo (con alta porosidad y una buena distribución de sus componentes) para altas tasas de transporte de masa, iones y electrones, incluidos los ionómeros y las estructuras de la capa catalítica.
- Optimizar las condiciones de operación de la celda de combustible para la máxima potencia de salida (Humedad relativa y flujo de alimentación en los gases, temperatura de operación de la celda).

La mayoría de los retos están relacionados con el electrodo, debido a que es ahí en la capa catalítica del electrodo (catalyst layer, CL) donde se llevan a cabo las reacciones químicas redox y sus características deben ser las óptimas para lograr obtener el mejor desempeño posible.

Obtener dichas características está principalmente relacionado con el proceso de fabricación de la tinta catalítica, ya que es con ésta con la que se fabrica la CL. Por tal motivo este trabajo se centra principalmente en el estudio y mejora de la tinta catalítica, su composición y propiedades, para mejorar el desempeño de las celdas.

1.6. Partes de las AEMFC

1.6.1. El MEA

El MEA es el corazón de las celdas de combustible de electrolito de membrana polimérica, tanto de AEMFC como de PEMFC ácidas. MEA (Membrane Electrode Assemble) significa ensamble membrana electrodo y consiste en los 2 electrodos (cátodo y ánodo) y la membrana conductora de iones. Cada electrodo está compuesto a su vez por varias capas [28].

1.6.2. La membrana de intercambio de aniones

La membrana de intercambio aniónico está hecha a base de un polímero conductor de aniones, y aislante eléctrico, el ionómero, compuesto típicamente de una cadena principal de polímero sobre la cual están unidos los sitios catiónicos fijos. Son los grupos catiónicos los que contribuyen a la movilidad de los iones de hidróxido del cátodo al ánodo a través de la membrana [5,6,29].

Las cadenas principales de polímeros y los grupos funcionales están relacionados con la conductividad, la estabilidad mecánica y química, y pueden ser atacados fácilmente por el OH^- y los radicales. Por lo tanto, se han realizado enormes investigaciones para mejorar la conductividad y mejorar la estabilidad térmica y química de las AEM [6].

Para reducir la resistencia iónica de la celda y, por lo tanto, aumentar su eficiencia, lo mejor es utilizar una membrana muy delgada, pero esto puede afectar la resistencia mecánica y la permeabilidad a los gases reactivos, de acuerdo con las propiedades de los ionómeros que se utilizan para su preparación, y la técnica de preparación en sí. En consecuencia, las mejores membranas serán las que tengan mejor relación entre resistividad mínima, buenas características mecánicas y baja permeabilidad a los gases [28].

En resumen, los requisitos más importantes de las membranas de AEMFC para la aplicación práctica son los siguientes [5]:

- Buena estabilidad mecánica y térmica
- Alta conductividad iónica para el transporte de OH^-
- Aislante eléctrico
- Baja permeabilidad a los gases
- Lo más delgado posible mientras mantenga una buena estabilidad mecánica
- Bajo costo

En la actualidad existen membranas intercambiadoras de aniones de distintas composiciones que han sido resultado de años de investigación. Las composiciones

pueden clasificarse según la cadena principal y/o el grupo funcional. Entre las principales composiciones destacan [6]:

Cadenas principales (esqueleto)

- Alcohol polivinílico
- Éter de poliarileno
- Poli (2,6-dimetil-1,4-fenileneoxido)
- Poli (tetrafluoroetileno)
- Polisulfonas

Grupos funcionales

- Amonio cuaternario
- Imidazolio

Recientemente, se encuentra en estudio la utilización de otro material para la fabricación de ionómero y membranas cuya cadena principal está compuesta a base de poli (bencimidazoles) alquilados, en donde la integridad del esqueleto del polímero está directamente relacionada con la estabilidad del grupo bencimidazolio. El número de posibles rutas de degradación para el poli (bencimidazolio) son pocas, por lo que es más sencillo encontrar posibles mejoras [1].

Wright et al. [1] encontraron que la degradación del poli (bencimidazolio) metilado era el resultado de la apertura del anillo, iniciada por un ataque de hidróxido en la posición C2 y por lo tanto, la probabilidad de ataque de hidróxido podía reducirse aumentando la densidad de electrones en la posición C2 utilizando grupos donadores de electrones y/o aumentando la distancia entre las unidades repetidas de bencimidazolio, pero resultó ser una estrategia más efectiva introducir impedimento estérico alrededor de la posición C2 por medio de grupos metilo próximos. De esta forma sintetizaron el HMT-PMBI (Figura 4) un polímero conductor de hidróxido que además ha demostrado una estabilidad química y mecánica excepcional, el cual es preparado mediante la metilación del poli[2,2'-(2,2'',4,4'',6,6''-hexametil-p-terfenil-3,3''-diil)-5,5'-bibencimidazol] (HMT-PBI). Las membranas y el ionómero que se utilizarán en este trabajo están hechas a partir de este material.

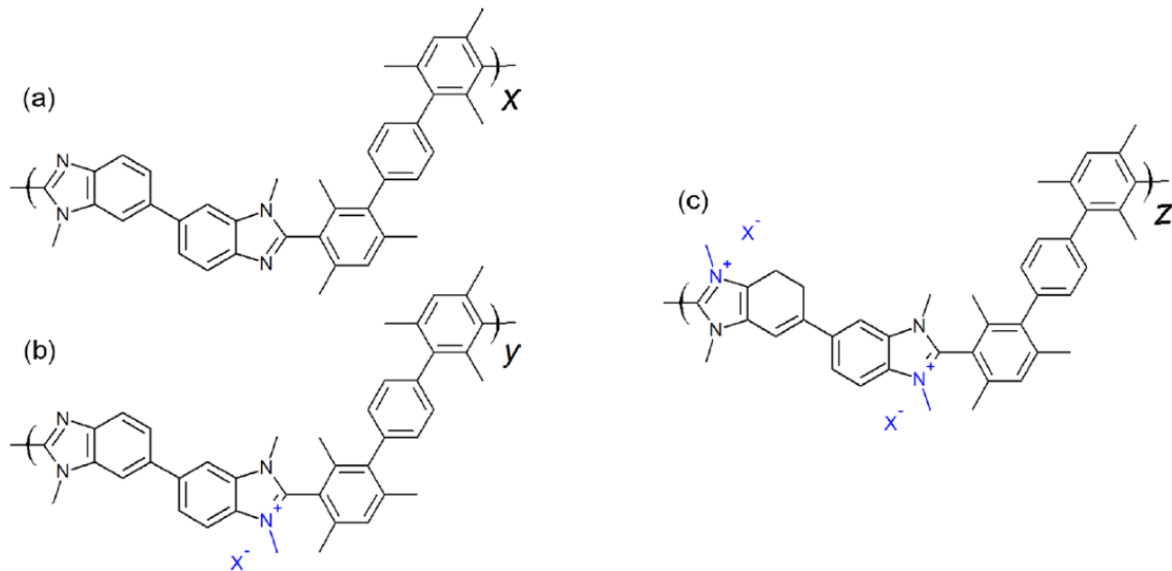


Figura 4. Estructura química HMT-PMBI, polímero compuesto de 3 unidades submoleculares: x con 50% de grado de metilación (degree of methylation, dm), y con 75% dm y z con 100% dm, como se muestran en (a), (b) y (c), respectivamente. El HMT-PMBI se sintetiza en la forma de yoduro por lo que inmediatamente después de la síntesis el anión X^- es yoduro. Tomada de Wright et al. [30].

1.6.3. Electrodo

Los electrodos están compuestos de 2 capas principales. La capa difusora de gas o difusor de gas (gas diffusion layer, GDL) y la capa catalítica (catalyst layer, CL). A su vez, la capa difusora de gas está compuesta por 2 capas, una capa de respaldo o soporte (backing layer, BL o support layer, SL) hecha a base de papel carbón o paño de carbón y una capa microporosa (microporous layer, MPL). Por lo general, la MPL consiste en polvo a base de carbono (grafito, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fieltro de carbono, espumas de carbono) mezclado con un aglutinante que también actúa como agente hidrófobo, generalmente politetrafluoroetileno (PTFE, comúnmente conocido como teflón). El tamaño de poro típico de la MPL está en el orden de los aglomerados de carbono (100–500 nm), con un espesor de capa de 5–50 μm , mientras que los SL tienen un espesor de 100–300 μm y un tamaño de poro de 10–30 μm . La MPL asegura un mejor contacto eléctrico entre la CL y la GDL y una mejor distribución de gas y transporte de agua [28]. La capa catalítica es donde se llevan a cabo las reacciones químicas de la celda, la ORR y la HOR en ánodo y cátodo respectivamente. El grosor típico de las CL a base de Pt es de aproximadamente 10 μm [31].

Existen dos métodos para la fabricación del electrodo. El método CCM (catalyst coated membrane) en el cual se recubre la membrana con la tinta catalítica que al

secarse forma la capa catalítica y el método CDL (catalyzed diffusion media) o también conocido como GDE (gas diffusion electrode), en el cual se recubre el difusor de gas con la tinta catalítica para formar la capa catalítica. Existe una variante del primer método en la cual primero se deposita la tinta sobre un medio temporal, generalmente hecho de PTFE, para después transferir la capa catalítica a la membrana, es conocida como “decal transfer” [12,28,32].

1.6.4 Celda de prueba

Para realizar pruebas de caracterización electroquímicas de MEAs se usa una mono celda para probar en condiciones reales de una celda de combustible.

En la Figura 5, se presenta un esquema del MEA, la celda de prueba, y tres configuraciones comunes. El MEA está ensamblado entre dos medias placas planas constituidas por densos materiales conductores eléctricos que tienen canales para la entrada y distribución de los gases reactivos y la eliminación de gases de escape; Se utilizan un par de juntas o empaques, generalmente hechas de elastómeros sintéticos, para evitar fugas de gas (sellos).

En la configuración más utilizada, Figura 5 A, cada media carcasa está compuesta de dos partes: una placa, generalmente de grafito, con canales para la distribución de gas ahuecados en la cara en contacto con el GDL del MEA, y una placa de compresión metálica que también funciona como colector de corriente. Los pernos de amarre con arandelas aislantes para evitar cortocircuitos se usan para sujetar la celda, y se usan un par de juntas para evitar fugas de gas desde los lados de la celda.

La configuración B consiste en una sola placa metálica que aloja el campo de flujo en la cara en contacto con el GDL, los orificios para el perno de unión en su borde y los contactos eléctricos para el flujo de corriente. Debido al entorno dentro de la celda, se necesitan tratamientos de superficie para evitar la corrosión del metal. El montaje/desmontaje muy simple es la única ventaja. Los principales problemas están relacionados con el peso y los cortocircuitos accidentales.

Otra configuración, la C, prevé el uso de tres placas: generalmente la que aloja el campo de flujo está hecha de grafito (placa de campo de flujo, FFP), una segunda, generalmente de cobre, es para la recolección de corriente (placa colectora de corriente, CCP por su siglas en inglés), y una tercera es para la sujeción y está hecha de acero inoxidable, aluminio o plástico (placa final, EP). Esta configuración permite un simple aislamiento eléctrico de las placas de compresión.

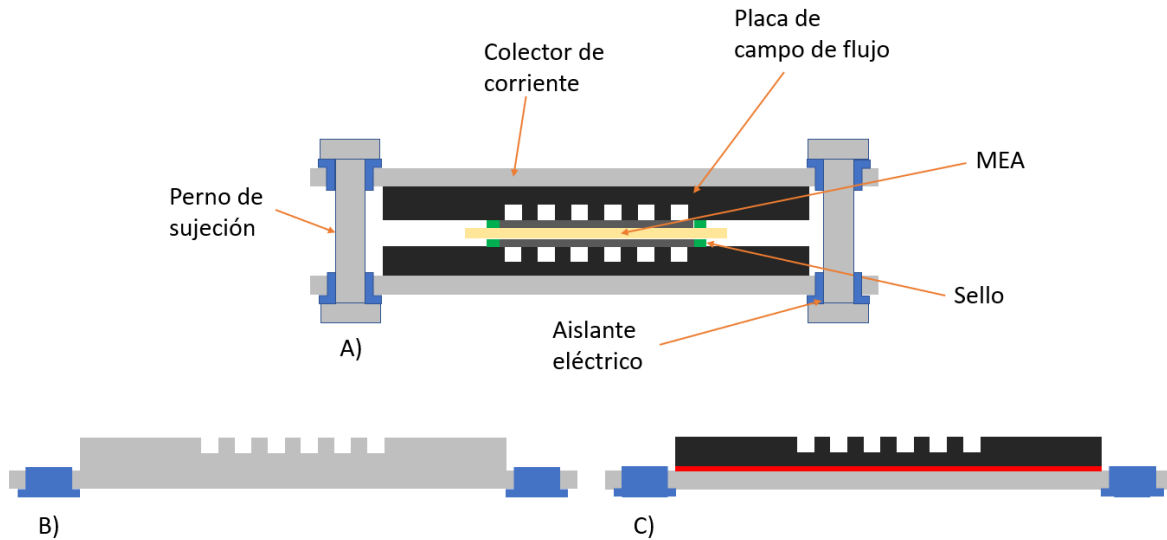


Figura 5. Esquema de la carcasa de la celda. La configuración más utilizada A) presenta placas separadas para el campo de flujo y para la compresión/colección de corriente. Una sola placa de metal puede ser utilizada B) para reducir el número de piezas. En la configuración C) dos diferentes placas son utilizadas para la colección de corriente y la compresión. En este último caso, un material plástico o alguna otra placa no conductora puede ser utilizada [28].

En la Figura 6 se muestra el diagrama de una AEMFC, en la que se indican las placas de la celda de prueba y las distintas capas de los GDE.

1.6.5. Capa catalítica

La capa catalítica es una de las partes más importantes de toda la celda, es ahí donde se presentan las reacciones electroquímicas que generan la energía eléctrica. La composición y estructura de esta capa son determinantes para el desempeño de la celda. Esta capa posee dos componentes: el catalizador, que generalmente está constituido por nanopartículas de material catalizador sobre un soporte de carbón, y el ionómero [6,33,34].

El tipo de materiales utilizados, la proporción de dichos componentes y la técnica de fabricación del electrodo tendrán un gran impacto en la frontera de la triple fase (TPB por sus siglas en inglés, Triple Phase Boundary),

1.6.5.1. Frontera de la triple fase

La frontera de la triple fase (indicada dentro del círculo rojo en la Figura 6) se refiere a la zona donde están presentes las tres distintas fases de la capa catalítica, la fase gaseosa mediante la cual se transportan los reactivos y productos, la fase

electrolítica que es el medio por el cual se transportan los iones, y la fase conductora de electrones que les permitirá a estos transportarse desde la misma TPB donde son generados hasta la placa colectora de corriente. La TPB en las AEMFC es donde las partículas metálicas del catalizador, están en contacto con el ionómero y tienen acceso a los gases reactivos. Los puntos donde está presente la TPB son conocidos como sitios activos [6,28].

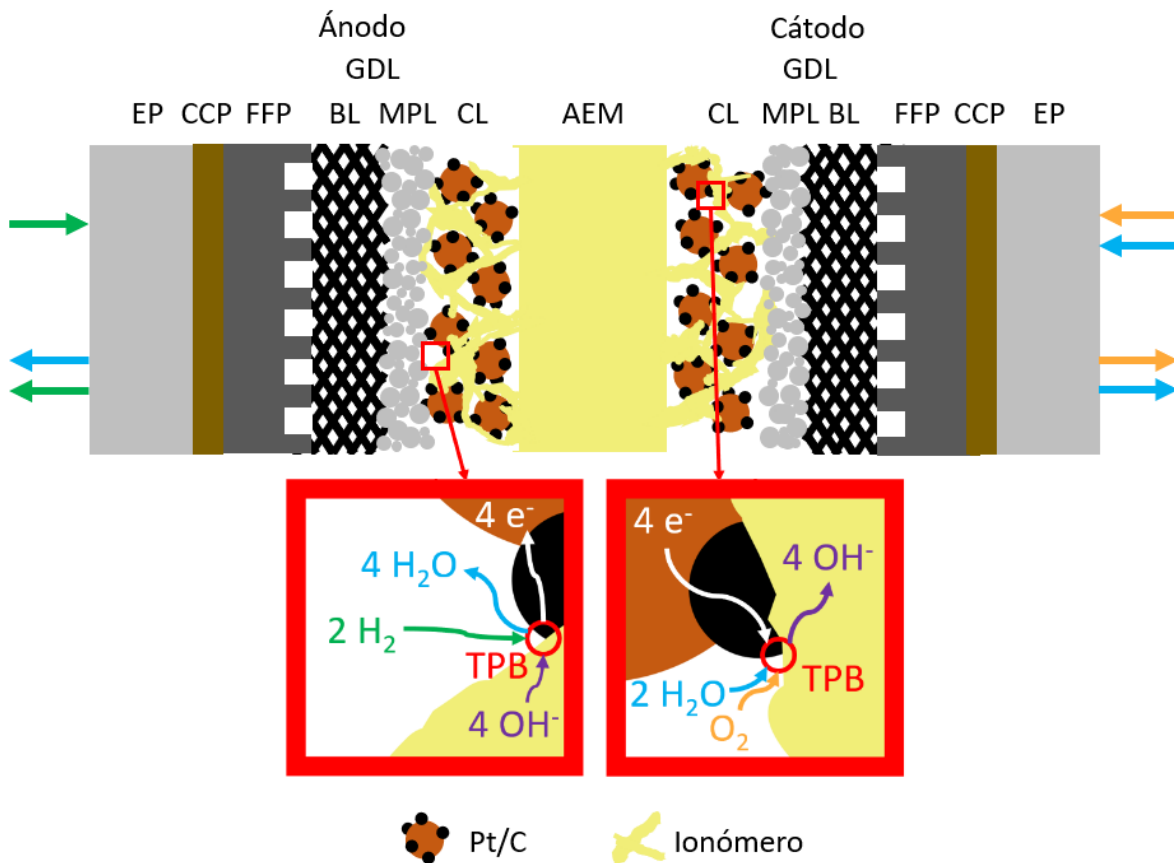


Figura 6. AEMFC, sus componentes y TPB en ánodo y cátodo [32].

Para el funcionamiento óptimo de la celda, entonces, sus GDE deben tener: una estructura porosa que brinde acceso a los gases reactivos y además brinde una salida para el agua generada; la presencia del metal catalizador (Pt, típicamente) que será el que permita que se lleve a cabo la reacción electroquímica redox; el soporte de carbón del catalizador que permitirá el transporte de los electrones; y el ionómero que es el electrolito que transportará los iones OH^- .

1.6.6. Tinta catalítica

Para construir estructuras de electrodos y TPB ideales, los MEA fabricados requieren generar condiciones ideales que implican una combinación de: gran

aprovechamiento del catalizador, buena conducción de iones y buen transporte de reactivos y productos en la CL [32].

La fabricación de la tinta catalítica es el primer paso en el proceso de fabricación de las CL y los GDE, y su composición y forma de preparación tienen gran influencia sobre las características que tendrá el electrodo provocando un efecto sobre el desempeño de la celda [28,35,36].

La tinta catalítica consta de 3 componentes: el catalizador, el ionómero y el medio de dispersión (solventes). Para la preparación de la tinta deben tenerse en cuenta algunos aspectos principales:

- La composición de la tinta, las proporciones de catalizador (Pt/C) y ionómero en la tinta, las cuales dependerán de la composición deseada del electrodo, es decir, su relación I/C y la carga catalítica (mg Pt/cm^2).
- La proporción de sólidos en la tinta, la cual dependerá de la cantidad del solvente que se utilice. Si se utiliza el método de spray se preferirán tintas más diluidas y menos viscosas, a diferencia del método *dr. blade* (un método de recubrimiento mediante el uso de una cuchilla dosificadora) en el cual se prefieren tintas viscosas y con menos solvente [37].
- La cantidad de tinta que desea prepararse, la cual está en función del tamaño y la cantidad de electrodos que deseen fabricarse.

1.6.6.1. El catalizador

El catalizador está compuesto por el soporte de carbón, generalmente carbón Vulcan XC-72, y el metal catalizador, que comúnmente son nanopartículas de Pt. Existen catalizadores de platino sobre carbón (Pt/C) con distintas proporciones de Pt y carbón. Dos de las más comunes son 20 wt% de Pt y 50 wt% de Pt con sus respectivas proporciones de carbón. Existen también otros tipos de soportes de carbón como los nanotubos de carbón (CNT por sus siglas en inglés), o soportes de carbón de alta superficie como el Ketjen black [28].

El soporte de carbón es el que proporciona una red para la conducción de los electrones, además de ser el soporte del metal catalizador. Es importante analizar la estructura porosa de los soportes de carbón y los agregados que forman para comprender el efecto sinérgico del soporte y el ionómero en el control de las propiedades electroquímicas y de transporte de masa de la capa catalítica. El negro de carbón y el carbón grafitizado son materiales de soporte comunes utilizados en la tecnología FC y varían en un área específica de 10 a 2000 m^2/g [38]. El carbón grafitizado es carbón sometido a un proceso conocido como grafitización para obtener carbón con estructura cristalina [39]. El negro de carbón es un material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo. Es una forma de carbono amorfo con una relación superficie-volumen extremadamente

alta [40]. Una sola partícula de negro de carbón consiste en una disposición pseudoesférica de microcristalinos cuasigrafíticos de unas pocas capas de espesor y 20-30 Å de ancho, lo que resulta en materiales porosos complejos de alta superficie. Los negros de carbón tienen una propensión a agregarse, formando aglomerados de partículas de carbono que exhiben una distribución de tamaño de poro bimodal. Estos incluyen poros de 2-20 nm de tamaño dentro de los aglomerados de partículas de carbono y poros mayores de 20 nm de tamaño que existen entre los agregados de aglomerados. Estos a menudo se denominan poros primarios y secundarios, respectivamente [38].

Existe otra terminología adoptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), los micro-, meso- y macro-poros. Los poros < 2 nm son denominados microporos y se atribuyen a los poros dentro de las partículas primarias de carbono. Los poros en el rango de 2-50 nm se denominan mesoporos, y los poros mayores a 50 nm se denominan macroporos. Se asume que los poros mayores a 2 nm se encuentran dentro de la organización de los aglomerados-agregados de las partículas primarias, como se muestra en la Figura 7 [41].

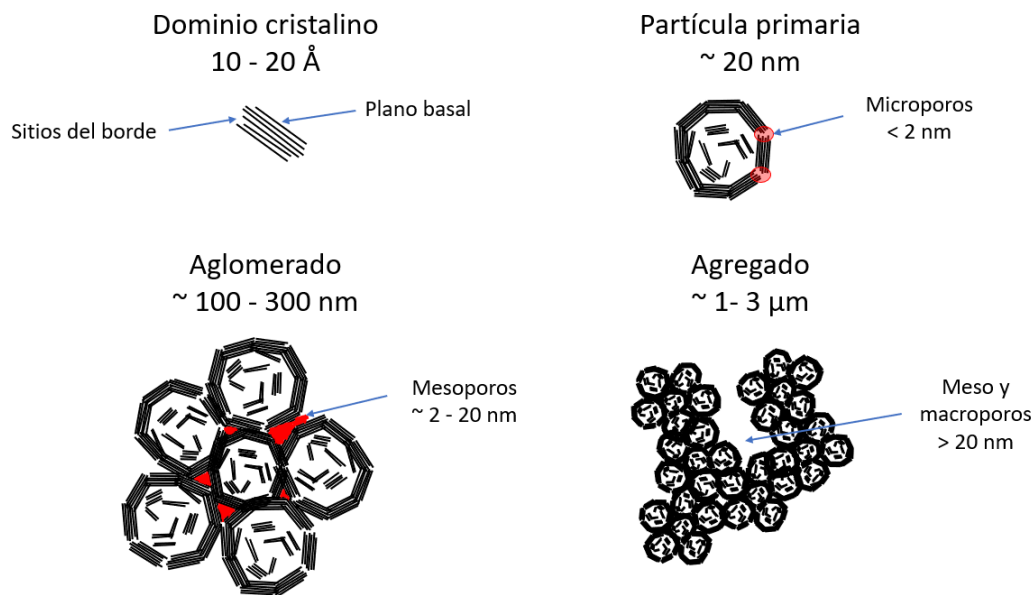


Figura 7. Representación de la estructura micro, meso y macroporosa de los negros de carbón debido a la partícula primaria de carbono, partículas aglomeradas y la agregación de aglomerados. Basada en Holdcroft. [38].

1.6.6.2. El ionómero

La información disponible en la literatura sobre el efecto del ionómero en la tinta catalítica es principalmente sobre celdas tipo PEMFC ácidas, por lo cual el ionómero más estudiado es el Nafion. El ionómero es el que proporciona la conducción de los iones en la CL. Pero dependiendo de su proporción en los sólidos de la tinta y por lo tanto su proporción en la CL, puede tener distintos efectos, los cuales se describirán a continuación. Por lo cual, es importante determinar la carga óptima del ionómero a utilizar.

Passalacqua et al. [42], analizaron la capa catalítica utilizando los conceptos del modelo de percolación para electrodos porosos. El modelo de percolación, introducido por Hammersley en 1957, tiene varias aplicaciones. La aplicación de percolación a la conducción eléctrica es bastante intuitiva. Una caja, donde dos paredes opuestas son terminales de electrodos, está llena de esferas conductoras (platino) y aislantes (vidrio), como se ilustra en la Figura 8. La conducción entre los dos electrodos es posible solo si hay al menos una cadena de esferas de platino (un camino de percolación) que conecte a los electrodos.

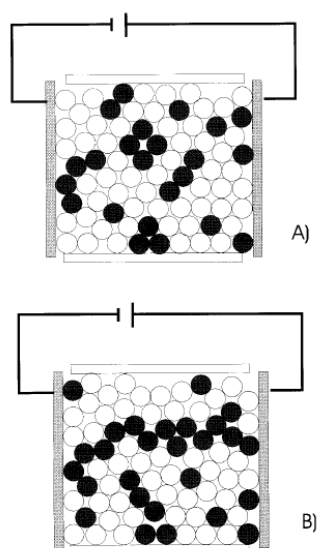


Figura 8. Representación esquemática de la aplicación de la teoría de la percolación a la conducción electrónica en una caja de esferas aislantes (blancas) y conductoras (negras). (A) No hay una ruta de percolación que conecte los electrodos, y no hay conducción. (B) La presencia de una ruta de percolación permite la conducción eléctrica. Tomada de Passalacqua et al. [42].

Aplicando dicho modelo a las CL se tienen tres estructuras posibles diferentes que se ilustran en la Figura 9. Con un nivel bajo de ionómero, caso A), las partículas de catalizador crean una red de percolación que asegura una buena conducción

electrónica, mientras que el contenido de polímero es demasiado bajo para una buena conducción iónica. En esta situación, el gas puede alcanzar fácilmente los sitios de reacción, pero la utilización del catalizador es baja y existen limitaciones de transporte de masa debido a la baja conductividad iónica.

En el caso opuesto C), la cantidad de polímero es suficiente para formar una red de percolación, pero el exceso de polímero corta la ruta de percolación de las partículas de catalizador y dificulta la difusión de gas en los sitios de reacción.

En el caso intermedio B), el catalizador, el polímero y los canales de gas forman tres redes de percolación interpenetradas. De esta manera, se aseguran la conductividad tanto electrónica como iónica, y las limitaciones de transporte de masa se minimizan [42].

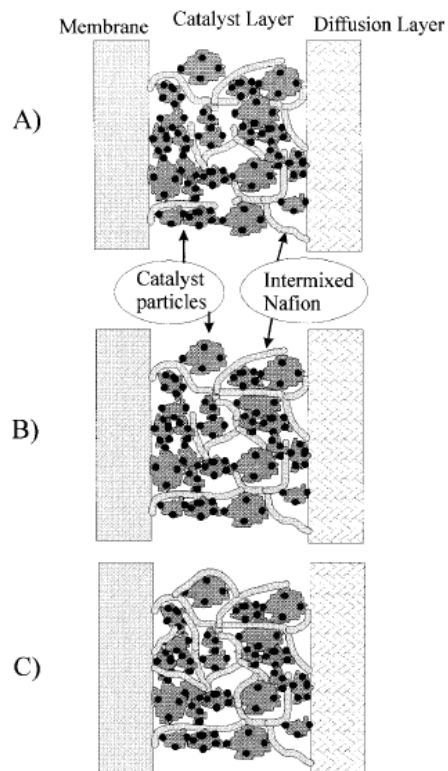


Figura 9. Representación plana esquemática de la capa catalítica. Tomada de Passalacqua et al. [42].

Se ha determinado empíricamente que para los ionómeros PFSA (como el Nafion), el valor óptimo es de 30% en peso de ionómero. Pero dicho valor no es óptimo para todos los soportes de carbono debido a sus diferentes áreas de superficie mesoporosa y debe ajustarse para cada pareja de soporte de catalizador/ionómero.

A medida que aumenta el contenido de ionómero, se llena el espacio de los poros, aumenta la conductividad iónica, pero se bloquea el acceso de los gases reactivos a los sitios donde se encuentra el catalizador. Afectando esto en mayor medida cuando se utiliza catalizador con soporte de carbono de área superficial mesoporosa baja [38].

1.6.6.3. El medio de dispersión

Un componente crítico de la tinta que no ha sido tan estudiado es el medio de dispersión, es decir, el o los solventes utilizados para preparar la tinta catalítica. Dicho componente gobernará las propiedades de la tinta, así como el tamaño de los agregados, de las partículas catalizador/ionómero, la viscosidad, la velocidad de secado, y finalmente las propiedades físicas y de transporte de masa de la capa catalítica [38]. Se hablará más al respecto en el siguiente capítulo.

2. Antecedentes

2.1. Interacción de los componentes de la tinta y sus efectos en la CL.

Tamaño de partícula, viscosidad, estabilidad, punto de ebullición y porosidad.

2.1.1. Efecto de la constante dieléctrica del medio de dispersión en el tamaño de las partículas en la tinta.

El tamaño de las partículas en la tinta, debe ser considerado un factor importante, ya que influye en la estructura y desempeño del electrodo. Y este depende del medio de dispersión principalmente. Holdcroft [38] menciona que las partículas de catalizador y el ionómero forman independientemente estructuras determinadas en dispersión antes de su mezcla y que una parte sustancial de la morfología final de la capa catalítica está dictada por las estructuras de los componentes individuales, como puede observarse en la Figura 10.

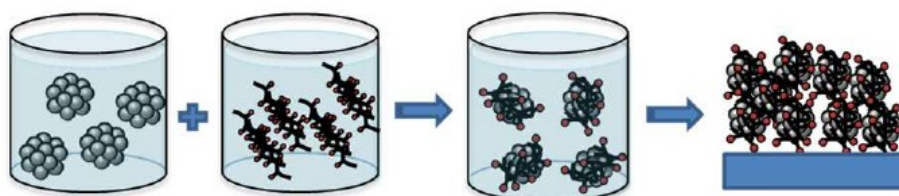


Figura 10. Ilustración del catalizador y el ionómero en sus respectivas dispersiones y su influencia en la estructura de las tintas catalíticas y la CL [38].

2.1.1.1. Método coloidal y método de solución

El ionómero comercial en las celdas PEMFC, solución de Nafion al 5 wt% en una mezcla de alcoholes alifáticos de la marca Dupont, es la versión dispersa del mismo polímero con el que se fabrica la membrana de Nafion. Este ionómero se utiliza como aglutinante y conductor iónico de la tinta catalítica (ver sección 1.6.6.2.), se comporta de manera distinta en solventes con constantes dieléctricas (ϵ) diferentes [43,44]. La constante dieléctrica de un material, también conocida como permitividad relativa, es su permitividad (absoluta) expresada en relación relativa a la permitividad del vacío. La permitividad es una medida de la polarización eléctrica de un material dieléctrico (aislante eléctrico). Un material con alta permitividad polariza más en respuesta a un campo eléctrico aplicado que un material con baja permitividad, almacenando así más energía en el campo eléctrico [45,46].

Se descubrió que el Nafion forma una solución en los solventes con una constante dieléctrica $\epsilon > 10$, una solución coloidal con ϵ entre 3 y 10 y un precipitado con $\epsilon < 3$. Por ejemplo, cuando el alcohol isopropílico (IPA; $\epsilon = 18.3$) se usa como solvente, el ionómero se disuelve totalmente y forma un estado de solución y a este se le conoce como el “método de solución”: mientras que el ionómero forma coloides en el “método coloidal” donde se usa acetato de butilo (NBA; $\epsilon = 5.01$) [43,44].

Un coloide, suspensión coloidal o dispersión coloidal es un sistema conformado por dos o más fases, normalmente una fluida (líquido o gas) y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas muy finas, de diámetro comprendido entre 10^{-9} y 10^{-6} m [47].

Shin et al. [43], mencionan que, en el método de solución, es posible que el ionómero bloquee la conducción de electrones como resultado de cubrir la superficie de las partículas de carbono con ionómero y disminuir la utilización de platino cuando el ionómero cubre en exceso la superficie del carbono. Sin embargo, en el método coloidal, los coloides ionoméricos adsorben los polvos de Pt/C y aumenta el tamaño del aglomerado de las partículas de Pt/C. (La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son retenidos en una superficie [48]). Entonces, la porosidad del electrodo aumentará y, en consecuencia, la resistencia de transferencia de masa disminuirá. La continuidad de la red de ionómero en toda la capa catalítica también aumentará, lo que mejorará el movimiento de los iones entre el electrodo y la membrana. La Figura 11 muestra un diagrama de ambas estructuras.

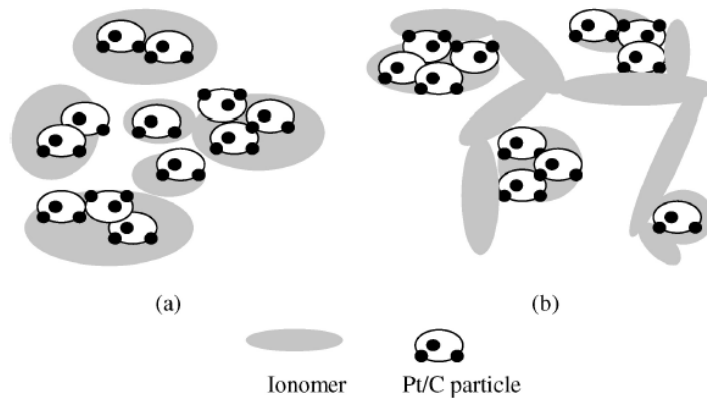


Figura 11. Diagrama esquemático de las microestructuras en la capa catalítica de acuerdo al método de preparación de la tinta catalítica; (a) método de solución de ionómero y (b) método coloidal de ionómero. Tomada de Shin et al. [43].

El método coloidal en la preparación de las tintas catalíticas ayuda a prevenir la penetración del catalizador al difusor, esto se logra con el aumento del tamaño de los aglomerados. El fenómeno de la penetración de las partículas de catalizador en el difusor de papel carbón, ocasiona el bloqueo de los poros en la superficie de este, haciendo más difícil la participación de las dichas partículas en la reacción electroquímica a comparación con las partículas ubicadas cerca de la membrana del electrolito, y disminuyendo la transferencia de los reactivos. La fabricación del electrodo a través del recubrimiento por atomización o serigrafía en el difusor de papel carbón, puede producir el problema de la penetración del catalizador de forma involuntaria.

El uso del método coloidal en la preparación de tintas catalíticas aumenta el tamaño de los aglomerados. En un reporte se observó que a medida que crecía el tamaño de los aglomerados, disminuía la cantidad de catalizador que penetraba en los poros del difusor de papel de carbón y mejoraba el suministro de gases reactivos, ya que de esta forma se incrementa también la porosidad. Este hallazgo puede confirmarse al observar la reducción en el sobrepotencial por transferencia de masa en la curva de polarización, en la región por debajo de 0.6 V. Figura 12 [43].

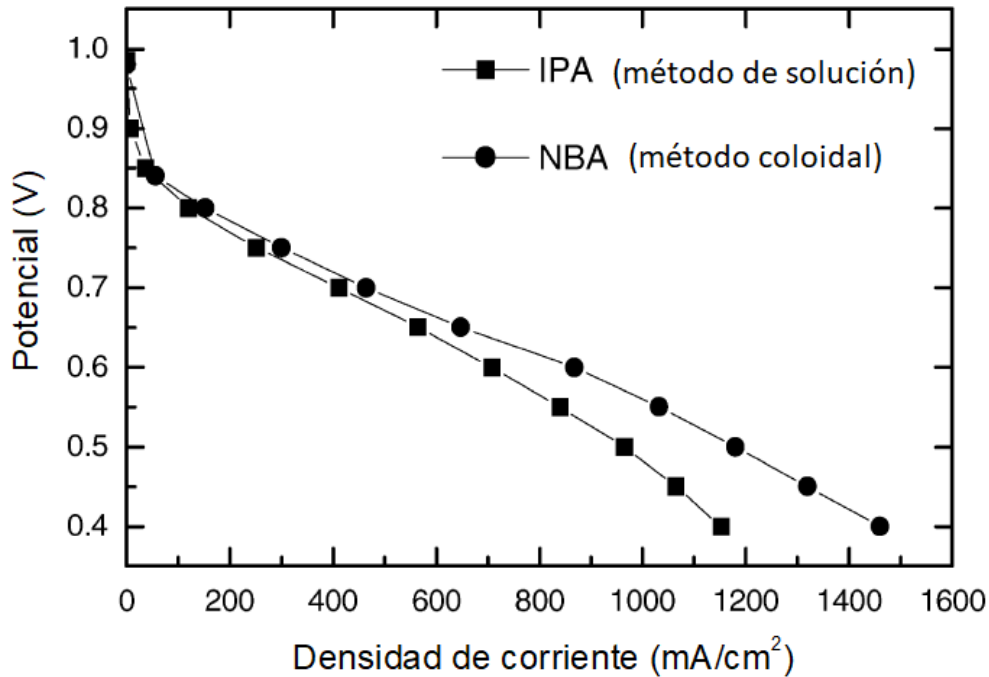


Figura 12. Efecto del método de preparación de la tinta catalítica es el desempeño de la celda. Carga de Pt = 0.4 mg/cm², H₂/O₂ = 1/1 atm, y T = 80° C. Adaptada de Shin et al. [43].

Con respecto a estos métodos, Yang et al. [32], analizaron el efecto de utilizar 4 solventes distintos como medios de dispersión de la tinta para AEMFC, los solventes eran 1-propanol, etanol, isopropanol y n-butil acetato. Utilizaron el AS-4, un ionómero para el intercambio de aniones de la marca Tokuyama, el cual al tener una estructura química distinta a la del Nafion también posee características distintas. Yang et al. encontraron que el contenido óptimo del ionómero de Tokuyama en la CL es de 20 wt%, a diferencia del 30 wt% óptimo de Nafion en las PEMFC ácidas, además de que el AS-4 es capaz de disolverse en solventes con constantes dieléctricas entre 18.3 y 24.3 (incluyendo etanol, propanol e isopropanol) y puede formar una dispersión coloidal en el n-butil acetato ($\epsilon = 5.01$). Obteniendo mejores desempeños con la CL hecha con la tinta de n-butil acetato, mediante el método coloidal, lo cual puede corroborarse con los datos de la Figura 13.

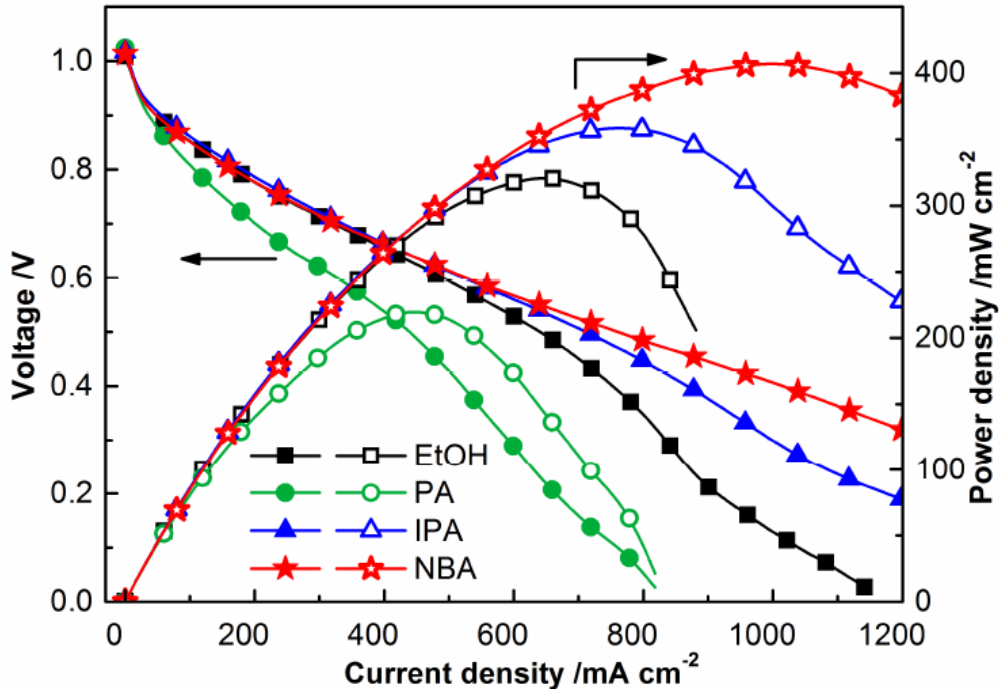


Figura 13. Curvas de I-V y densidad de potencia de celdas utilizando distintos solventes de dispersión y con ionómero al 20 wt%. Tomado de Yang et al. [32].

Para poder definir el estado del ionómero, es decir, poder diferenciar cuando se trata de una solución, una dispersión coloidal o una suspensión, puede hacerse uso de instrumentos que analizan el tamaño de las partículas, o si no se tiene acceso a ellos, una forma simple y rápida de determinar si se trata de una solución o no, es mediante el efecto Tyndall. El efecto Tyndall es el fenómeno físico en el que las partículas presentes en un coloide o en una suspensión fina, dispersan la luz. Si la luz atraviesa una dispersión coloidal es posible observar el haz de luz que pasa a través de ella debido a que las partículas coloidales dispersan la luz, pero a simple vista no es posible observar las partículas coloidales que ocasionan este efecto, debido al pequeño tamaño de éstas (1-1000 nm). Las partículas más grandes que están presentes en las suspensiones (>1000 nm) también pueden dispersar la luz, pero estas partículas sedimentan más rápidamente, por lo cual es menos probable apreciar el efecto Tyndall en una suspensión, y si las partículas de la suspensión son de tamaño superior a los 60 μm , es posible que se observen a simple vista. En las soluciones verdaderas (si los gases o líquidos sin partículas en suspensión son transparentes) prácticamente no se dispersa la luz, por lo cual no es posible apreciar el haz de luz que pasa a través de la solución [32,49–51].



Figura 14. Fenómeno Tyndall del AS-4 en n-butil acetato. Tomada de Yang et al. [32].

En la Figura 14 puede observarse una mezcla de solvente e ionómero estudiada por Yang et al. [35] la cual a simple vista parece no tener partículas dispersas, parece ser una solución, pero mediante el análisis del efecto Tyndall, determinaron que se trata de una dispersión coloidal, ya que la luz se dispersa, observándose de esta forma el haz de luz que pasa a través de la dispersión.

Squadrito [28] menciona que en su experiencia y observando los datos en la literatura, no existen diferencias significativas en el desempeño al utilizar los dos diferentes métodos, el método coloidal y el método de solución. La preferencia por usar uno u otro método es usualmente relacionada con la experiencia personal o por el método de deposición seleccionado, o también pero menos comúnmente se relaciona con la disponibilidad o preferencia de los materiales. También menciona que las diferentes estructuras formadas por ambos métodos probablemente afecten el manejo del agua, pero no es suficiente la información disponible sobre dicho aspecto.

Ngo et al. [52] estudiaron la agregación del ionómero en soluciones de isopropanol-agua con constantes dieléctricas relativamente altas (18-78). Encontraron que el isopropanol (IPA) puro generaba agregados de ionómero más pequeños a comparación de los generados con la mezcla IPA-agua, y que por lo tanto las grandes constantes dieléctricas afectaban de manera positiva al desempeño. Utilizando imágenes de microscopio electrónico de transmisión (transmission electron microscope, TEM) confirmaron que grandes aglomerados de ionómero

aparecían a grandes constantes dieléctricas. La cual es una observación muy distinta a la hechas anteriormente Uchida et al. [44] y Shin et al. [43].

Para tener una visión más profunda y un mejor entendimiento de los mecanismos, se comenzaron a realizar modelos de aglomeración. Malek et al. [53] emplearon modelos de grano grueso para hacer simulaciones de mesoescala que proporcionan información sobre cómo las propiedades dieléctricas del dispersante influyen en el tamaño de los agregados de Pt/C e ionómero durante la solidificación. Encontraron que el tamaño de las partículas disminuye al aumentar la constante dieléctrica del medio de dispersión, lo cual concuerda con los resultados de Shin et al. [43] y Uchida et al. [44]. Dicha información puede observarse en la Figura 15.

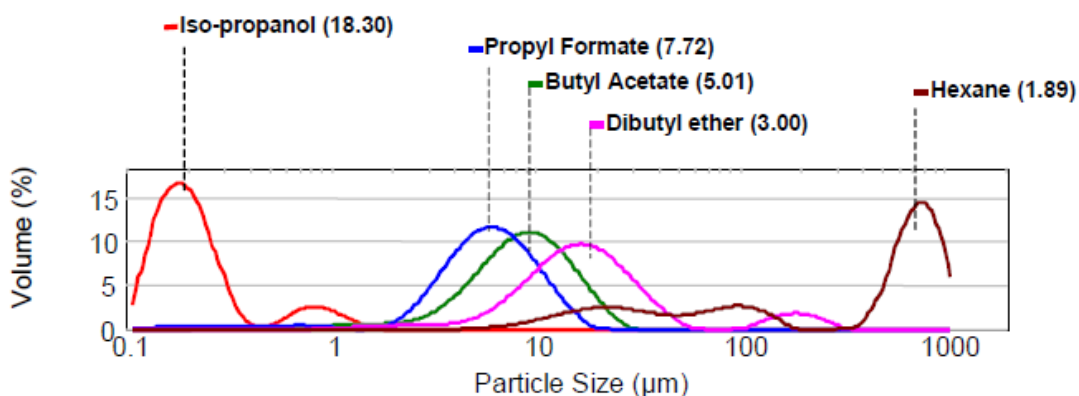


Figura 15. Efecto del medio de dispersión en el tamaño/distribución de las partículas en la tinta catalítica. El número entre paréntesis indica la constante dieléctrica de cada medio de dispersión. Tomada de Malek et al. [53].

So et al. [54] analizaron el efecto del solvente en la aglomeración de las partículas en la tinta catalítica, desarrollaron un nuevo modelo para la interacción del polímero basado en la constante dieléctrica del solvente, utilizando el método de elementos discretos, el cual es un método numérico para calcular el movimiento y el efecto de una gran cantidad de partículas pequeñas. Mencionan que la teoría de coloides clásica que considera a las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas de la doble capa eléctrica, no es suficiente para explicar la estabilidad de la tinta, lo cual motivó el desarrollo del nuevo modelo de fuerza polimérica entre las partículas. La fuerza se activa cuando hay un puente de polímero entre las partículas de negro de carbón, y la fuerza depende de la interacción del ionómero con el solvente por la constante dieléctrica. Una constante dieléctrica crítica se definió como el valor que produce la fuerza polimérica más alta, con la cual el ionómero se estira formando una red de polímero que aumenta la estabilidad de la tinta, mientras que para constantes dieléctricas mayores o menores a la crítica, se reduce la estabilidad de la tinta incrementando la aglomeración, sugiriendo así una posible explicación a las observaciones distintas hechas por Uchida et al. [44] y Ngo et al. [52]. Este modelo

fue desarrollado utilizando Nafion, y se estableció una constante dieléctrica crítica de 18 para dicho ionómero. En soluciones de agua/N-propanol que tienen constantes dieléctricas altas, el modelo explica que existe un aumento de la aglomeración con el aumento del contenido de agua y la constante dieléctrica. También explica la tendencia inversa encontrada en líquidos con constantes dieléctricas muy bajas, como las mezclas de NBA, donde la aglomeración aumenta con la fracción de masa de NBA.

So et al. [55] se basaron también en las investigaciones de Yeo [56] y Ma et al. [57] los cuales realizaron estudios sobre la solubilidad, δ , que se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva de un solvente, la cual a menudo se usa para clasificar la solvencia entre dos solventes o entre un polímero y un solvente. Yeo describió que las cadenas del ionómero Nafion poseen una solubilidad dual, debido a sus cadenas principales (backbones) hidrofóbicas ($\delta_{backbone} = 9.7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) y cadenas laterales hidrofílicas ($\delta_{cadena} = 17.3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$). Ma et al. investigó el efecto de la solubilidad en la aglomeración del ionómero Nafion. En los casos en que $\delta_{solvente}$ es bajo y más cercano a $\delta_{backbone}$, se forman aglomerados en forma de espiral. En los casos en que $\delta_{solvente}$ es alto y más cercano a δ_{cadena} , se formaron aglomerados compactos con la cadena lateral apuntando hacia afuera.

So et al. concluyeron que la constante dieléctrica crítica, ϵ_{crit} , corresponde a un solvente donde $\delta_{solvente}$ está entre $\delta_{backbone}$ y δ_{cadena} . Y por lo tanto, cuando $\epsilon < \epsilon_{crit}$, los aglomerados de ionómero presentan forma de espiral con cadenas laterales apuntando hacia adentro. Cuando $\epsilon > \epsilon_{crit}$, son cilíndricos con cadenas laterales apuntando hacia afuera, como se muestra en la Figura 16.

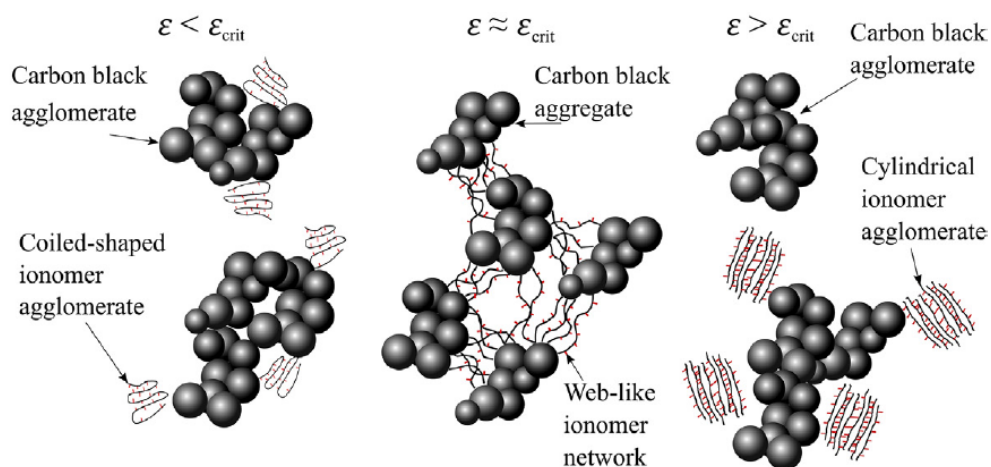


Figura 16. Ilustraciones de la interacción del ionómero y el carbón en solventes con distintas constantes dieléctricas. Tomada de So et al. [54].

2.1.2. Viscosidad y estabilidad

Muchos polímeros, materiales cerámicos y mezclas líquidas con partículas sólidas, son fluidos no newtonianos. Su comportamiento dinámico de fluidos podría describirse mediante la (Ec. 12) donde el esfuerzo cortante (τ) es proporcional a la velocidad de corte (γ) con la n -ésima potencia (n), y donde κ es una constante.

$$\tau = \kappa \cdot \gamma^n = (\kappa \cdot \gamma^{n-1}) \cdot \gamma \quad (\text{Ec. 12})$$

La viscosidad aparente (η_a) es igual a (τ/γ). De acuerdo con esta ecuación, la viscosidad es una función de la velocidad de corte elevada a la ($n-1$) potencia como se indica en la siguiente ecuación:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\gamma} = \kappa \cdot \gamma^{n-1} \quad (\text{Ec. 13})$$

Huang et al. [37], fabricaron tintas para su aplicación mediante el método de doctor blade, y analizaron el comportamiento reológico de tintas preparadas con distintos solventes. Haciendo uso del reómetro para medir el esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte con una sonda de cono y placa, encontraron que la tinta catalítica con etilenglicol, glicerina o agua como solvente de dispersión tenía un mayor valor de n . Un valor n más alto estuvo más cerca del comportamiento del flujo newtoniano y sugirió una mejor situación de dispersión [37].

Holdcroft [38] menciona que la viscosidad deseada depende principalmente del método por el cual vaya a ser depositada la tinta, así como también depende de ello la elección del solvente a utilizar como medio de dispersión. Por ejemplo, la serigrafía (screen-printing) o el revestimiento de rollo a rollo generalmente requieren tintas viscosas con alto contenido de sólidos (> 5% en peso) y solventes de alto punto de ebullición; mientras que el recubrimiento por atomización requiere un menor contenido de sólidos (<2% en peso) y una evaporación más rápida de solventes a base de alcohol o agua [38].

Fernández et al. [58] realizaron estudios sobre tintas catalíticas para su deposición mediante la técnica de spray. Mencionan que es importante la utilización de solventes lo suficientemente viscosos para brindarle estabilidad a la tinta. Proponen la utilización de glicerina como un solvente aditivo para mejorar las propiedades de la tinta cuando se utilizan solventes de baja viscosidad. Seleccionan a la glicerina como un componente de la mezcla de solventes de la tinta debido a su alta viscosidad la cual permite mantener una suspensión estable durante el proceso de deposición de la tinta.

Khandavalli et al. [59] realizaron una investigación reológica sobre las tintas catalíticas, analizando los efectos de distintos parámetros como, 2 diferentes soportes de carbono, carbón de alta superficie y Vulcan XC-72; la presencia del Pt en el soporte de carbono; y la carga del ionómero (Nafion).

Las dispersiones de carbón de alta superficie (HSC) o también conocido como tipo Ketjen black, demostraron una viscosidad más alta que el carbón Vulcan XC-72 debido a una mayor porosidad interna y una estructura más aglomerada que aumentó la fracción volumétrica efectiva de partículas de las tintas. La presencia de catalizador de Pt en ambos soportes de carbono redujo la viscosidad a través de la estabilización electrostática, la cual se produce creando una doble capa eléctrica alrededor de las partículas, cuando dos partículas con capas dobles se acercan entre sí a una distancia de separación en la que las capas dobles comienzan a superponerse, se produce una fuerte repulsión y esto puede superar la atracción de Van der Waals [60]. Para dispersiones de solo carbono (sin Pt), la adición de ionómero hasta una concentración crítica disminuyó la viscosidad debido a la estabilización electrostática de los aglomerados de carbono, la estabilización electrostática es una combinación de la estabilización electrostática y la estabilización estérica, el mecanismo de estabilización estérica proporciona una barrera física a la aglomeración de partículas por adsorción de una capa de tensoactivo no iónico o capas de polímero en las superficies de las partículas con un grosor de capa x , Cuando dos partículas se acercan a una distancia de separación h que es menor que $2x$, las capas adsorbidas comienzan a superponerse, lo que resulta en una repulsión muy fuerte [60]. Sin embargo, con las dispersiones de Pt-carbono, la adición de ionómero mostró un comportamiento contrastante entre los soportes Vulcan y HSC. En las dispersiones de Pt-Vulcan, el efecto de la adición de ionómero en la reología fue cualitativamente similar a las dispersiones de Vulcan sin Pt. Las dispersiones de Pt-HSC mostraron un aumento de la viscosidad con la adición de ionómero y una fuerte naturaleza de adelgazamiento por cizalladura, lo que indica que el Nafion probablemente aglomeró los agregados de Pt-HSC.

Con respecto al efecto de la adición del ionómero al Pt-carbono, en el caso del Vulcan XC-72, Khandavalli et al. pudieron observar que a medida que la relación másica ionómero/carbono (I/C) aumenta hasta un valor crítico, $I/C_{cr} = 0.2$, la viscosidad de baja velocidad disminuye al mínimo y el comportamiento de adelgazamiento por cizalladura se aproxima a una respuesta Newtoniana. Donde a partir de este punto al aumentar el I/C incrementará también la viscosidad de la tinta, pero manteniéndose ahora el comportamiento Newtoniano. Esto puede observarse en la Figura 17. Este aspecto es importante ya que este comportamiento de la tinta nos permitiría evaluar la viscosidad de las tintas hechas a base de Pt-Vulcan XC-72 por distintos métodos, esperando valores repetibles y reproducibles.

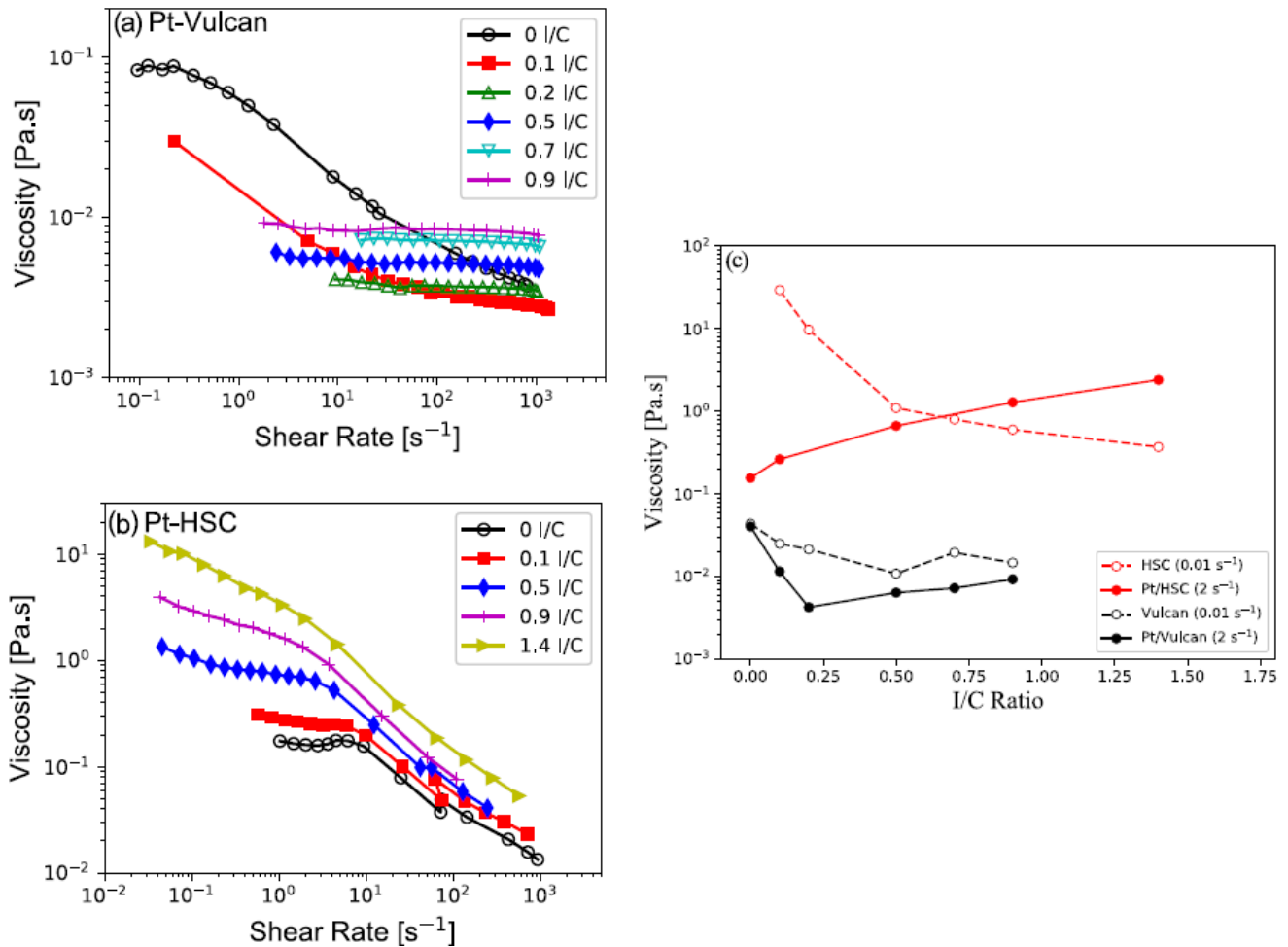


Figura 17. Datos de viscosidad a cizallamiento estacionario a diferentes relaciones de peso de ionómero:carbono (I/C) para un 3% en peso fijo de carbono (cargado con Pt), dispersiones de (a) Vulcan y (b) HSC, y (c) viscosidad relativa de bajo cizallamiento a $\dot{\gamma} \geq 2 \text{ s}^{-1}$ comparación entre las dispersiones de Pt-HSC de y Pt-Vulcan. Para los conjuntos de datos donde $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ fue difícil de alcanzar, se presenta η en el $\dot{\gamma}$ más bajo alcanzado. También se muestran las viscosidades relativas de bajo cizallamiento de las dispersiones de Vulcan y HSC a $\dot{\gamma} \sim 0.02 \text{ s}^{-1}$. Tomada de Khandavalli et al. [59].

En cuanto a la estabilidad de la tinta, esta depende de la viscosidad del solvente y del tamaño de las partículas en ella, el cual depende también del solvente. Una tinta viscosa y con partículas pequeñas es más estable y tardará más tiempo en sedimentar [58,61].

Suzuki et al. [61] estudiaron la viscosidad y la estabilidad de las tintas catalíticas, mencionan que el estado de la tinta catalítica afecta la dinámica de los materiales durante el proceso de fabricación de las CL, y su estructura resultante. Evaluaron la dispersión de ionómero, la pseudo-tinta catalítica y la tinta catalítica con diversos

contenidos de ionómero para aclarar la relación entre el comportamiento reológico, los tipos, la cantidad de partículas y las interacciones entre partículas en la suspensión. Las mediciones reológicas se realizaron utilizando un reómetro rotativo con un sistema de cono y placa.

Dispersiones estudiadas por Suzuki et al. [61]:

- Dispersión de ionómero: DE2020 Sigma-Aldrich.
- Pseudo-tinta catalítica: Carbon black (Ketjenblack, Lion)-dispersión de ionómero.
- Pseudo-tinta catalítica sin ionómero: Carbon black (Ketjenblack, Lion).
- Tinta catalítica: Pt/C (TEC10E50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo)-dispersión de ionómero.

Para la tinta y pseudo-tinta catalítica el porcentaje en masa de carbón fue 4 wt% y el solvente utilizado fue una solución acuosa de 45 wt% propanol. Para sus correspondientes mediciones reológicas el I/C fue variable. La cantidad de ionómero en la dispersión de ionómero fue la misma que en la tinta catalítica. La dispersión de ionómero puede considerarse como la tinta catalítica sin partículas de Pt/C.

En la Figura 18 se puede observar que la pseudo-tinta catalítica sin ionómero mostró un flujo no newtoniano. También mostró una gran histéresis entre la medición de forma ascendente y la descendente (la histéresis es la tendencia de un material a conservar la propiedad observada, en ausencia del estímulo aplicado). Las partículas de carbono tienden a aglomerarse en la tinta sin ionómero. Cuando se trabaja una alta velocidad de corte en la tinta, las partículas aglomeradas se dispersan y se convierten en partículas más pequeñas. Entonces, la cantidad de partículas aumenta y aumenta el efecto de la interacción entre ellas. Como resultado, los valores de viscosidad obtenidos al medir de forma descendente fueron mayores que los obtenidos de forma ascendente en la misma velocidad de corte. La medición reológica nos ayuda a comprender el estado de la tinta y la interacción entre partículas en la tinta.

Por otro lado, la tinta con ionómero presentó un comportamiento de fluido newtoniano. El ionómero funciona como un dispersante, como un surfactante. Agregar ionómero a la tinta cambió el comportamiento reológico de no newtoniano a newtoniano, y se suprimió la histéresis. La relación de adsorción de ionómero se vio afectada por la existencia de partículas de platino en las partículas de carbono. Como resultado, el comportamiento reológico de la pseudo-tinta catalítica y el de la tinta catalítica con la variación del contenido de ionómero fueron diferentes. Además, el estado de la tinta catalítica puede depender del tiempo, lo que significa el procedimiento de aglomeración y sedimentación de partículas dentro de la suspensión.

Las curvas de viscosidad de la dispersión de ionómero y la pseudo-tinta catalítica con la variación de I/C se muestran en la Figura 21.

La Ley de Stokes establece una relación proporcional entre la velocidad de sedimentación y el diámetro de partícula al cuadrado. Suzuki et al. [61] realizaron la observación de sedimentación de dos pseudo-tintas, los resultados se muestran en la Figura 19 y la Figura 20. La tinta sin ionómero contiene partículas aglomeradas más grandes. Como resultado, la tinta sin ionómero mostró una sedimentación más rápida en varias horas, mientras que la mayoría de las partículas en la tinta con ionómero tardaron varios días en asentarse.

Los tres tipos de dispersiones mostraron propiedades reológicas bastante diferentes entre sí. Las dispersiones de ionómero son fluidos newtonianos, que tienen una viscosidad constante, en todas las condiciones de I/C de 0.3 a 2.0 (Figura 21 (a)). Por otro lado, la pseudo-tinta catalítica (Figura 21 (b)) y la tinta catalítica (Figura 21 (c)) eran fluidos no newtonianos cuando el I/C era bajo. La pseudo-tinta catalítica mostró una transición de no newtoniana a newtoniana a medida que el I/C aumentó de 0.3 a 0.5. La tinta también mostró la transición de newtoniano a no newtoniano a medida que I/C aumentó de 1.0 a 2.0. La tinta catalítica mostró propiedades no newtonianas incluso en I/C 0.5 y 1.0. Además, la tinta catalítica con I/C 0.3 y 0.5 mostró histéresis relativamente grande entre las mediciones hacia arriba y hacia abajo.

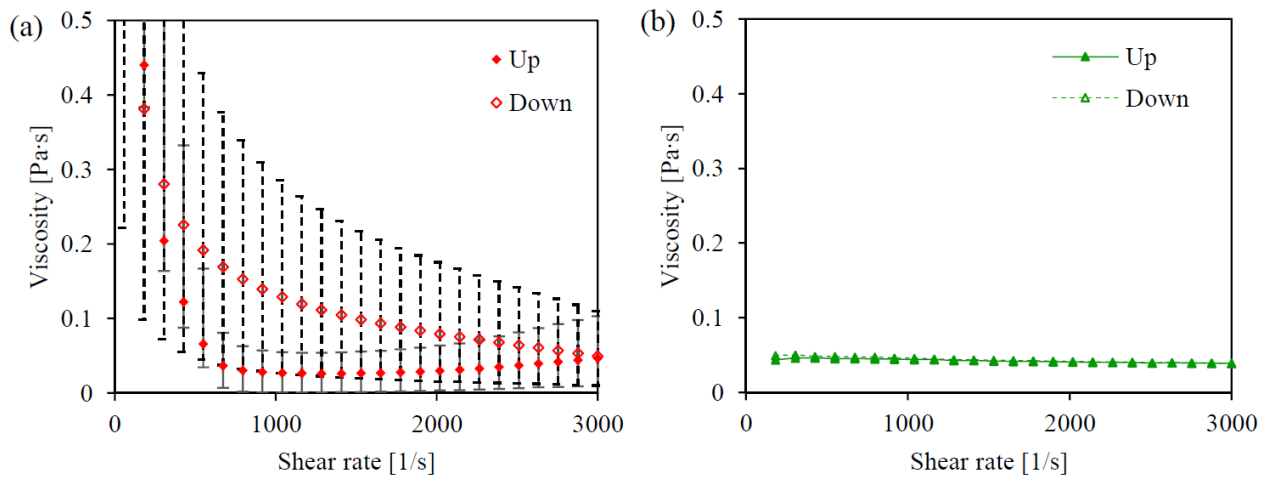


Figura 18. Curvas de viscosidad de las pseudo-tintas catalíticas (a) sin ionómero y (b) con ionómero. Tomada de Suzuki et al. [61].

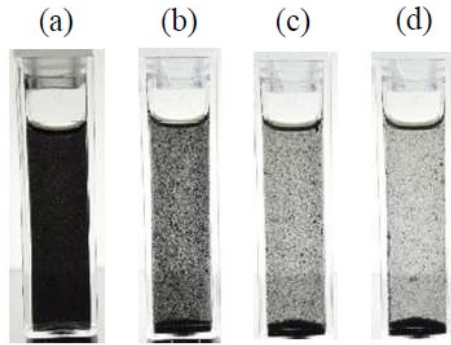


Figura 19. Observación de la sedimentación de las pseudo-tintas catalíticas sin ionómero. Las imágenes fueron tomadas después de (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 50 min y (d) 120 min del estado inicial, respectivamente. Tomada de Suzuki et al. [61].

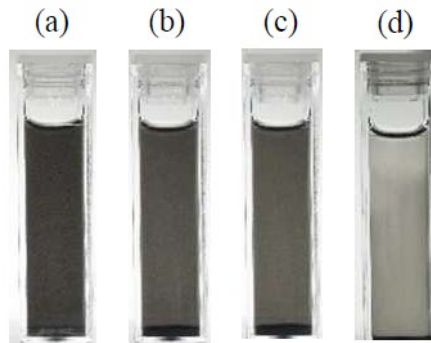


Figura 20. Observación de la sedimentación de la pseudo-tinta catalítica con ionómero. Las imágenes fueron tomadas después de (a) 0 h, (b) 3 h, (c) 5 h y (d) 4 días del estado inicial, respectivamente. Tomada de Suzuki et al. [61].

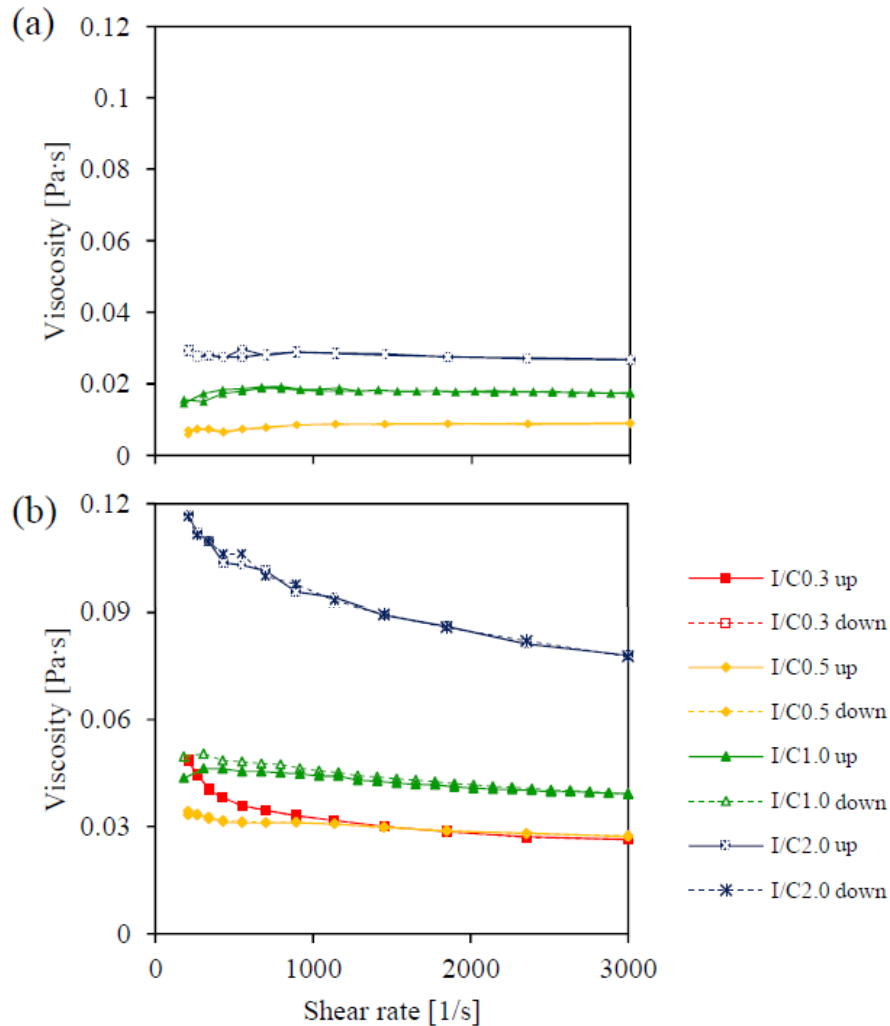


Figura 21. Curvas de viscosidad de (a) dispersión de ionómero y (b) pseudo-tinta catalítica. Tomada de Suzuki et al. [61].

Suzuki et al. también estudió la estabilidad de la tinta analizando el potencial zeta. El potencial zeta es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que afectan la estabilidad. Su medición aporta información detallada de las causas de la dispersión, agregación o floculación, y se puede aplicar para mejorar la formulación de dispersiones, emulsiones y suspensiones. Las partículas coloidales dispersas en una solución están cargadas eléctricamente gracias a sus características iónicas y características de bipolaridad. Cada partícula dispersa en una solución se rodea de iones cargados con carga opuesta que se denomina capa fija o capa de Stern. Fuera de esta capa fija, existen distintas composiciones de iones de polaridad opuesta, formando un área nebulosa, denominada capa difusa. De esta manera se crea una capa doble eléctrica en la región de interfase partícula- líquido. El coloide negativo

y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. El método universal para la medición del potencial zeta consiste en someter la suspensión a un campo eléctrico y medir la velocidad de desplazamiento de las partículas, bajo el efecto del campo eléctrico [62–64].

Las propiedades reológicas de las suspensiones pueden ser el resultado de la diferencia de estado de las partículas en las suspensiones, como la aglomeración de partículas y/o la adsorción de ionómero. El potencial de zeta de la pseudo-tinta catalítica y la tinta catalítica con la variación de I/C (relación másica entre el ionómero y el carbono en la tinta catalítica) fue medido por Suzuki et al. [61] como se indica en la Figura 22. El potencial de zeta de Pt/C fue mayor que el del negro de carbón (carbon black) en I/C = 0 (sin ionómero). Sin embargo, el aumento del potencial zeta con el aumento de I/C en el caso de Pt/C fue menor que el del negro de carbón solo. La variación del potencial zeta dependiendo de I/C puede deberse a la adsorción de ionómero en las partículas. Por lo tanto, la cantidad de ionómero adsorbido en las partículas de Pt/C podría ser menor que la de las partículas de negro de carbón. La cantidad de ionómero adsorbido puede afectar el comportamiento de aglomeración de partículas. Las partículas de Pt/C pueden tender a formar aglomeraciones gruesas debido a la baja adsorción de ionómero, y como resultado se mostró un comportamiento característico no newtoniano e histéresis en la medición de reología.

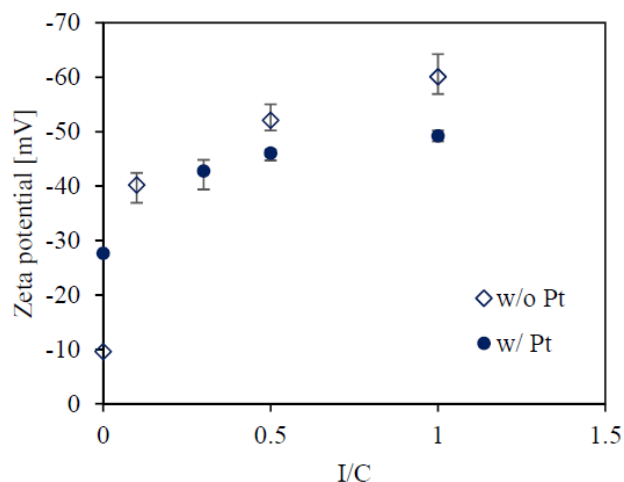


Figura 22. Potencial zeta de la pseudo-tinta catalítica (sin Pt) y la tinta catalítica (con Pt) con la variación del I/C. Tomada de Suzuki et al. [61].

2.1.3. Efecto de otras propiedades del medio de dispersión

Huang et al. [37] mencionan que los solventes con un alto punto de ebullición tienen una baja tasa de evaporación y hacen que la tinta sea más estable durante el recubrimiento, aunque es difícil eliminarlos después.

Tabla 2. Lista de estructura, constante dieléctrica, punto de ebullición y viscosidad de los solventes utilizados por Huang et al. [37].

Solvente	Estructura	Constante dieléctrica a 20 °C	Punto de ebullición	Viscosidad a 25 °C
Agua	H-O-H	80	100	0.895
Etilenglicol	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	37	197	18
Glicerina	HO-CH ₂ -CHOH-CH ₂ -OH	42.5	290	1500
1,2-propilenglicol	HO-CH ₂ -CHOH-CH ₃	11.9	186-188	56
1,3-propilenglicol	HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	11.9	210-212	52
Metanol	CH ₃ -OH	33	65	0.59

Adaptada de Huang et al. [37].

Huang et al. [37] estudiaron CL fabricadas con distintos solventes, las CL fabricadas con tinta que contenía solventes de alto punto de ebullición (186-212 °C), como glicerina, etilenglicol y propilenglicoles, tenían menos grietas que las tintas que contenían un solvente de bajo punto de ebullición (65-100 °C), como agua y metanol. El solvente de bajo punto de ebullición se evaporó mucho más rápido que el solvente de alto punto de ebullición durante el recubrimiento de la tinta catalítica. La alta velocidad de secado provocó grietas en la superficie.

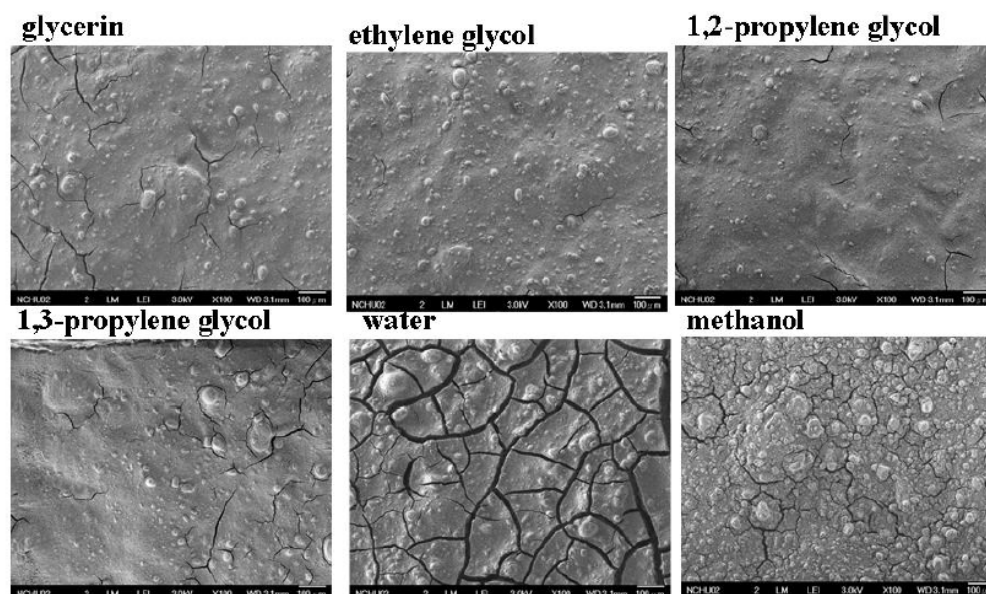


Figura 23. Morfología de la superficie de las capas catalíticas fabricadas con tinta con (a) glicerina, (b) etilenglicol, (c) 1,2-propilenglicol, (d) 1,3-propilenglicol, (e) agua, y (f) metanol. Tomada de Huang et al. [37].

En la Figura 23 puede observarse que la superficie del electrodo recubierta con tinta de etilenglicol tenía menos grietas en comparación con la cubierta con tinta de metanol. El etilenglicol tiene un punto de ebullición más alto que el metanol, como se observa en la Tabla 2. Esto dio como resultado una tinta de etilenglicol estable donde no era probable que el solvente se evaporara durante el recubrimiento. El etilenglicol se eliminó por completo durante el proceso de secado al vacío. Esto se verificó por análisis termogravimétrico.

Song et al. [65] observaron que para la fabricación de las CL las dispersiones que contienen solventes de alto punto de ebullición, como N-metil-2-pirrolidona (NMP), mostraron menos grietas que las dispersiones que contienen solventes de bajo punto de ebullición, como agua e IPA.

Los solventes próticos polares, como el agua y los alcoholes, dieron como resultado un buen rendimiento, pero una durabilidad inferior, debido al rápido crecimiento de

las partículas de Pt y numerosas grietas en la superficie de los CL, mientras que los solventes apróticos polares, como el NMP, mostraron un rendimiento más duradero. Por lo tanto, se investigaron principalmente dispersiones de ionómero en la mezcla de solventes de agua-IPA con NMP, y se descubrió que daban como resultado una mayor durabilidad de MEA mientras se mantenía un rendimiento de MEA similar, en comparación con lo observado con agua-IPA o NMP solamente.

Además, se encontró una relación entre el rendimiento-durabilidad y el tamaño promedio de las partículas de ionómero. Tamaños de partículas más grandes y más pequeños de ionómero en dispersiones causaron un mejor rendimiento y durabilidad, respectivamente. Por lo tanto, el tamaño promedio de las partículas de ionómero en las dispersiones es un buen indicador para predecir el desempeño y la durabilidad de una celda.

Sung et al. [66] realizaron pruebas de tintas catalíticas utilizando distintos solventes, entre ellos algunos solventes apróticos polares y los comúnmente utilizados isopropanol, etanol y metanol. Realizaron pruebas de estabilidad del ionómero y el catalizador por separado, para poder seleccionar el mejor solvente para la tinta catalítica. Como material tanto para la membrana como para el aglutinante de electrodos, se sintetizó sPEEK, sulfonated poly(ether ether ketone), y se utilizó Platinum black (EOTEK Inc.) como catalizador. Dado que una dispersión uniforme puede garantizar un buen aprovechamiento de Pt, se examinó en primer lugar el grado de dispersión de Pt en diversos solventes. La observación visual para comparar el grado de dispersión de Pt en varios solventes se muestra en la Figura 24 y los resultados se enumeran en la Tabla 3. Las partículas de Pt en agua desionizada; etanol; acetona; metiletilcetona; NMP; N, N- dimetilformamida (DMF); N, N-dimetilacetamida (DMAc); y dimetilsulfóxido (DMSO) están bien dispersas, mientras que precipitan en acetonitrilo, alcohol isopropílico (IPA), tolueno, tetrahidrofurano, 1-propanol y metanol. La solubilidad de sPEEK también debe tenerse en cuenta en la preparación de un electrodo con alto rendimiento. Como se enumera en la Tabla 3, metanol y varios solventes polares apróticos, incluidos NMP, DMF, DMAc y DMSO son buenos solventes de sPEEK.

En base a estos resultados, DMF, DMAc, DMSO y NMP, que fueron buenos solventes de sPEEK y buenos dispersantes de Pt, fueron seleccionados como solventes de dispersión en este estudio.

Tabla 3. Resultados de la prueba de dispersión del Pt y la prueba de solubilidad del sPEEK.

	Prueba de dispersión de pt	Prueba de solubilidad de sPEEK
Acetona	O	X
Acetonitrilo	X	X
Agua desionizada	O	Δ^a
DMAc	O	O
DMF	O	O
DMSO	O	O
Etanol	O	X
IPA	X	X
Metanol	X	O
Butanona	Δ^b	X
NMP	O	O
1-Propanol	X	X
Tetrahidrofurano	X	X
Tolueno	X	X

^a sPEEK no se disolvió a temperatura ambiente. Pudo ser disuelto a 100 °C.

^b Las partículas de Pt permanecieron bien dispersadas por un día, después precipitaron.

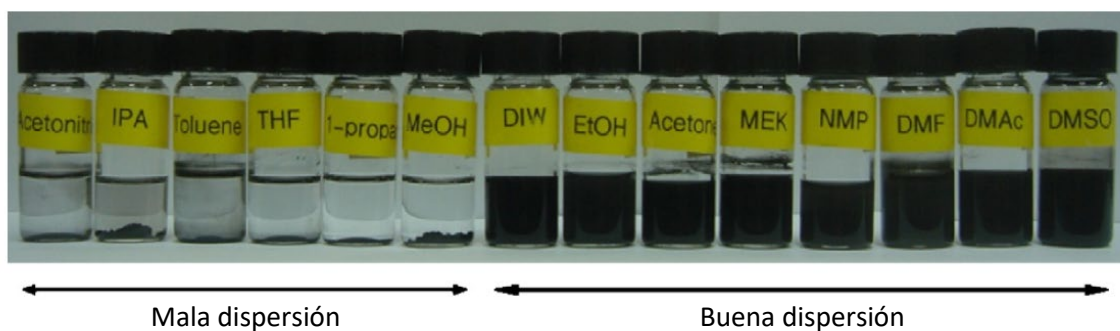


Figura 24. Grado de dispersión del Pt en varios solventes. Adaptada de Sung et al. [66].

Las estructuras de poros de los cátodos preparados con diferentes solventes de dispersión se investigaron mediante porosimetría de Hg. La porosidad total de los cátodos usando DMF, DMAc, DMSO y NMP como solventes de dispersión fue del 85, 86, 77 y 71%, respectivamente.

En ambas regiones, poros primarios y secundarios, se encuentra que los cátodos utilizando DMF y DMAc como solventes de dispersión tienen volúmenes de poro más grandes que los basados en DMSO y NMP. Esto parece estar relacionado con el punto de ebullición de los solventes de dispersión. Dado que los solventes de dispersión seleccionados en este estudio tienen puntos de ebullición relativamente altos, los poros en los cátodos pueden llenarse parcialmente con los solventes residuales incluso después del tratamiento térmico. Los puntos de ebullición de DMSO y NMP son 189 y 202 °C, y son más altos que los de DMF y DMAc, que son 153 y 165 °C. Esto conduciría a una evaporación relativamente lenta de DMSO y NMP. En consecuencia, los cátodos basados en DMSO y NMP como solventes de dispersión exhiben volúmenes de poro más pequeños que los basados en DMF y DMAc. Esta dependencia del volumen de poros en el punto de ebullición está de acuerdo con los resultados de otras publicaciones [58].

Un cátodo que usa DMF como solvente de dispersión exhibe la conductividad protónica más baja de la capa de catalizador debido a la presencia de puentes de hidrógeno entre DMF y sPEEK. Como consecuencia, los MEA basados en cátodos que usan DMAc como solvente de dispersión produjeron la densidad de corriente máxima más alta y el rendimiento más alto como puede observarse en la Figura 25. Estos resultados demuestran que el solvente de dispersión utilizado para la tinta catalítica es obviamente un factor clave en la preparación de celdas de combustible de alto rendimiento.

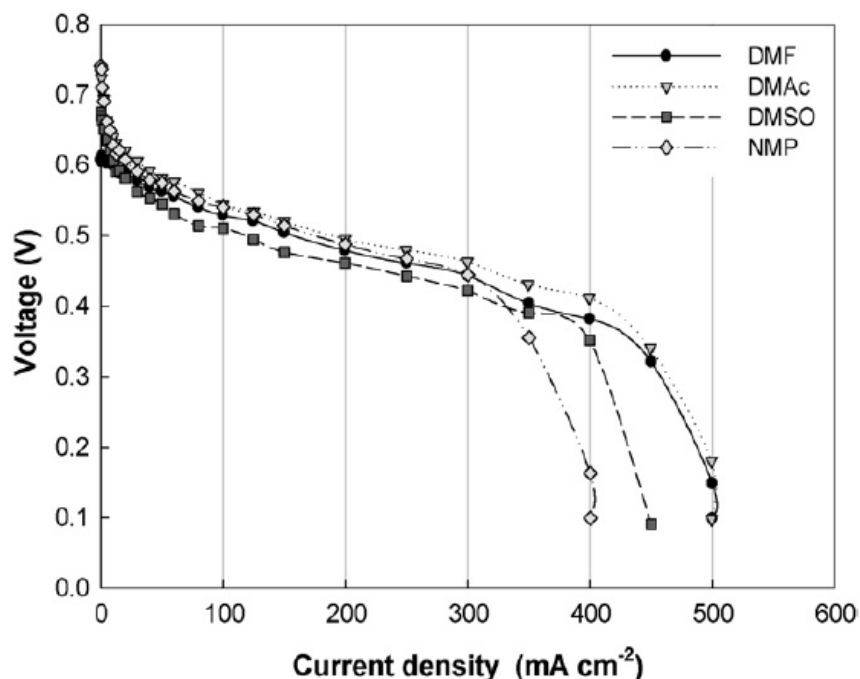


Figura 25. Curvas de polarización de las celdas unitarias con cátodos hechos a base de distintos solventes de dispersión. Tomada de Sung et al. [66].

2.1.4. Interacción Pt/C – ionómero - solvente y su efecto en la porosidad de la CL
La estructura de la CL es en buena parte resultado de cómo interactúan y se organizan, el ionómero, el catalizador y el solvente en la tinta catalítica [38].

Dos de las principales propiedades estructurales de la CL que influyen en el desempeño y en la durabilidad del electrodo son la porosidad y el tamaño de poro, ya que una estructura más porosa en la capa catalítica facilitará el transporte de los reactivos y el agua a través de ella. Song et al. [65] encontraron que una numerosa cantidad de fracturas en la superficie de las capas catalíticas da como resultado un mejor desempeño, pero una inferior durabilidad.

La porosidad puede medirse mediante técnicas como la porosimetría de Hg o fisiorción de N₂. La proporción adecuada del catalizador y el ionómero a utilizar dependerán de sus características, debido a la existencia de distintos tipos de ambos. Soboleva et al. [41], emplearon la adsorción de N₂ para investigar los efectos del soporte de carbono, el platino y la carga de ionómero en la microestructura de las capas catalíticas de PEMFC. Utilizaron dos tipos de soportes de carbono, Ketjen Black y Vulcan XC-72. Emplearon distintas cargas de ionómero para evaluar el efecto del ionómero en la microestructura de la CL. Las regiones de adsorción se diferenciaron en microporos asociados con las partículas primarias de carbono (<2 nm), los mesoporos atribuidos al espacio vacío dentro de los aglomerados (2-20 nm) y el espacio meso a macroporoso dentro de los agregados de aglomerados (> 50 nm). Descubriendo que Ketjen Black poseía una fracción significativa de microporos, el 25% del volumen total de poros, en contraste con Vulcan XC-72, para el cual la fracción correspondiente de microporos era el 15% del volumen total de poros. Encontraron que la microestructura del soporte de carbono es un factor significativo en la formación de la microestructura en los CL de tres componentes, que sirve como un marco poroso rígido para la distribución de platino y el ionómero. Descubrieron también que la deposición de partículas de platino en Ketjen Black ocurre dentro, o en la boca de, los microporos del soporte, lo que afecta su microporosidad efectiva, mientras que la deposición de platino en Vulcan XC-72 no afecta significativamente la microestructura del soporte. La codeposición de ionómero en la CL influyó fuertemente en su porosidad, cubriendo poros <20 nm, que se atribuyen a los poros dentro de las partículas de carbono primarias (tamaños de poro <2 nm) y a los poros dentro de los aglomerados de las partículas (tamaños de poro de 2 -20 nm).

En la Tabla 4 se presenta una revisión general sobre estudios acerca de la porosidad en PEMFC.

Tabla 4. Estudios de porosidad de PEMFC.

Autor	Principales observaciones y hallazgos	Técnica de análisis
Uchida et al., 1995 [67]	<ul style="list-style-type: none"> - Los poros primarios (< 20 nm) permanecen sin cambio cuando el contenido de ionómero es incrementado, mientras el volumen de poros secundarios (> 20 nm) disminuye linealmente - El ionómero no puede alcanzar/penetrar los poros primarios debido al tamaño del ionómero, y, por lo tanto, no se puede considerar que el Pt existente en estos poros contribuya a la reacción. - El desempeño de las PEMFC aumentó debido al mayor volumen de poros (macro poros) que aumenta la interfaz entre Pt y el ionómero dentro del aglomerado. 	Fisorción de N ₂ y Porosimetría de Hg
Lee et al., 1998 [68]	<ul style="list-style-type: none"> - Existe una relación proporcional inversa entre el aumento de la carga de Nafion y el volumen del meso-poro. - Cuanto mayor es la carga de Nafion, más estrecha es la distribución del volumen de poros. 	Fisorción de N ₂ y SEM
Shin et al., 2002 [43]	<ul style="list-style-type: none"> - Las tintas coloidales producen aglomerados más grandes y el ionómero llena estos poros, lo que resulta en una disminución en el volumen de poro secundario, mientras que los poros primarios permanecen sin cambios. - Las tintas en solución disuelven el ionómero y provocan el bloqueo de los poros, disminuyendo así el volumen de poro primario. 	Hg-Porosimetría
Xie et al., 2004 [69]	<ul style="list-style-type: none"> - Aumentar la carga de Nafion, disminuye los poros primarios y secundarios. 	Hg-Porosimetría
Chisaka & Daiguji, 2006 [70]	<ul style="list-style-type: none"> - Los poros primarios y secundarios disminuyen a medida que aumentan las cantidades de glicerol en las tintas 	Fisorción de N ₂
Malek et al., 2007 [53]	<ul style="list-style-type: none"> - La ϵ de los solventes utilizados para formular dispersiones de catalizador influye en la estructura de poros de los aglomerados. - A medida que aumenta ϵ, el volumen de poro primario disminuye y el volumen de poro secundario aumenta. Esto se debe a que los aglomerados de partículas primarias de carbono en solventes de alta polaridad están más condensados. 	Simulación molecular de grano grueso
Park et al., 2007 [71]	<ul style="list-style-type: none"> - El análisis de volumen de poro de GDE muestra que el GDL influye mucho en el volumen de poro medido y es importante tenerlo en cuenta al analizar la distribución del tamaño de poro en la CL. 	Hg-Porosimetría

	<ul style="list-style-type: none"> - Un aumento de la temperatura de fabricación de CL aumenta significativamente el volumen de poro secundario y tiene un efecto insignificante en los poros primarios. - Un aumento en el volumen de poros disminuye la resistencia a la transferencia de masa y, por lo tanto, mejora el rendimiento general de la celda. 	
Soboleva et al., 2010 [41]	<ul style="list-style-type: none"> - Descubrió que Ketjen Black poseía una fracción significativa de microporos, 25% del volumen total de poros, en contraste con Vulcan XC-72, con una fracción correspondiente de microporos del 15% - La deposición de partículas de platino en Ketjen Black ocurre dentro o en la boca de, los microporos del soporte, lo que afecta su microporosidad efectiva, mientras que la deposición de platino en Vulcan XC-72 no afecta significativamente la microestructura del soporte. - CL basados en Ketjen Black poseen generalmente volúmenes de poro detectables más altos que los basados en Vulcan XC-72 a cargas de ionómero idénticas, especialmente en el rango de tamaño de poro <20 nm - El valor óptimo ampliamente aceptado de 30% en peso de contenido de ionómero en el CL no puede ser realmente óptimo para estos dos soportes de carbono porque se espera que el transporte de gas y agua se vea obstaculizado en mayor medida en los CL basados en Vulcan XC-72 debido a su volumen de poro más bajo. 	Fisorción de N ₂
Chaparro et al., 2010 [72]	<ul style="list-style-type: none"> - Los CL electro-pulverizados conservan la porosidad en comparación con las películas con aerógrafo cuyo volumen de poros se reduce significativamente cuando se aumenta el contenido de ionómero. 	Fisorción de N ₂ y Hg-Porosimetría
Huang et al., 2011 [37]	<ul style="list-style-type: none"> - Las CL fabricadas con tinta que contenían solventes de alto punto de ebullición (186-212 °C), como glicerina, etilenglicol y propilenglicoles, tenían menos grietas que las fabricadas con las tintas que contenían un solvente de bajo punto de ebullición (65-100 °C), como agua y metanol - Rápidas velocidades de secado causan grietas superficiales. 	SEM
Suzuki et al., 2011 [73]	<ul style="list-style-type: none"> -La mayoría de los poros del negro de carbón son <100 nm. -Los volúmenes de poros primarios disminuyen con un aumento en el contenido de ionómero que se atribuye al bloqueo de poros por parte del ionómero en los aglomerados. -El aumento de la porosidad y el ancho de los poros dio como resultado un aumento en el rendimiento, pero un contenido de ionómero demasiado alto (por 	Fisorción de N ₂ y SEM

	encima de su valor óptimo) provoca la inversa ya que el transporte de masa es limitado.	
Suzuki 2016 [74]	-La presión de prensado en caliente afectó tanto la porosidad como el tamaño de poro en la capa de catalizador. Una caída drástica de voltaje apareció en la curva de polarización cuando la presión de prensado en caliente fue superior a 2 MPa. -Incrementar velocidad de evaporación durante el proceso de secado solo aumentó ligeramente la porosidad. -El tamaño de poro es un factor más importante que la porosidad para el rendimiento de la celda.	Visualización de sección transversal y fisisorción de N ₂
Song 2019 [65]	-Una numerosa cantidad de fracturas en la superficie de las capas catalíticas da como resultado un mejor desempeño, pero una inferior durabilidad.	SEM

Adaptada de [36].

2.2. Preparación de la tinta, mezclado y deposición

La CL puede fabricarse por diferentes métodos de recubrimiento, que incluyen pintura a mano, aerografía, recubrimiento por atomización ultrasónica (también conocida como pulverización ultrasónica), recubrimiento de varilla Mayer o recubrimiento de rodillo a rodillo a gran escala (R2R). La formulación y el procesamiento de la tinta catalítica deben ajustarse para lograr las propiedades de tinta requeridas para formar una capa adherente y continua, según lo definido por la física de cada proceso de recubrimiento. En particular, se sabe que el procesamiento o mezclado de tinta tiene un gran impacto en la viscosidad de la tinta del catalizador, la interacción entre el catalizador y el ionómero, el tamaño de partícula del catalizador, el aprovechamiento del catalizador, la morfología y el grosor de la CL, la distribución de ionómero y el rendimiento de la celda. Por lo tanto, es necesario e importante comprender: la relación entre las técnicas de mezclado de tinta y el tamaño y la estructura de las partículas de la CL; y cómo el tamaño de las partículas afecta el rendimiento electroquímico. Comprender las condiciones de mezclado es crucial para lograr formulaciones de tinta reproducibles. También es importante saber que, si se quiere escalar los procesos, las condiciones de mezclado requieren un ajuste [36]. Como es bien sabido, los propósitos principales del procesamiento de tinta son romper los aglomerados de agregados de catalizador a un tamaño deseado y formar una dispersión de tinta uniforme para la posterior fabricación de electrodos [75]. El mezclado de la tinta es necesario para romper los grandes aglomerados de carbono para lograr el tamaño de partícula y la viscosidad de la tinta deseados para diferentes métodos de recubrimiento. Los métodos de mezclado típicos incluyen molienda de bolas, mezcla de alto cizallamiento y homogeneización ultrasónica (baño o sonda ultrasónica). Los ultrasonidos se han utilizado ampliamente para mejorar la dispersión a nanoescala mediante la

destrucción de los aglomerados debido a la acción única de las ondas ultrasónicas y su alta eficiencia [75].

Pollet et al. [76] investigaron los efectos del ultrasonido y los mezcladores de alto cizallamiento (High shear stirers, HSS) en el rendimiento de la tinta catalítica. Llegaron a las siguientes conclusiones:

- El mezclado es esencial para obtener una tinta catalítica homogénea, es decir, una dispersión uniforme, lo cual es esencial para maximizar el aprovechamiento del catalizador.
- El mezclado mediante alta potencia ultrasónica (≥ 6.7 W) reduce el área de superficie electroquímica del catalizador (ECSA) debido al desprendimiento de Pt (como se muestra en la Figura 26).
- Los tiempos ultrasónicos cortos (30 minutos) produjeron tintas homogéneas y la ECSA fue mayor en comparación con los tiempos de dispersión alargados (120 minutos)
- Los electrodos fabricados con tintas mezcladas utilizando HSS (a una velocidad de 19000 rpm), mostraron una ECSA menor que los fabricados con tintas mezcladas mediante tratamiento ultrasónico.
- Tratamientos ultrasónicos con baño ultrasónico (40 kHz) o punta ultrasónica (20 kHz) operando a 1.82 W y 3.03 W respectivamente, son útiles para lograr una buena dispersión de la tinta catalítica y, por lo tanto, para mejorar la actividad catalítica a través de un aumento en la ECSA.

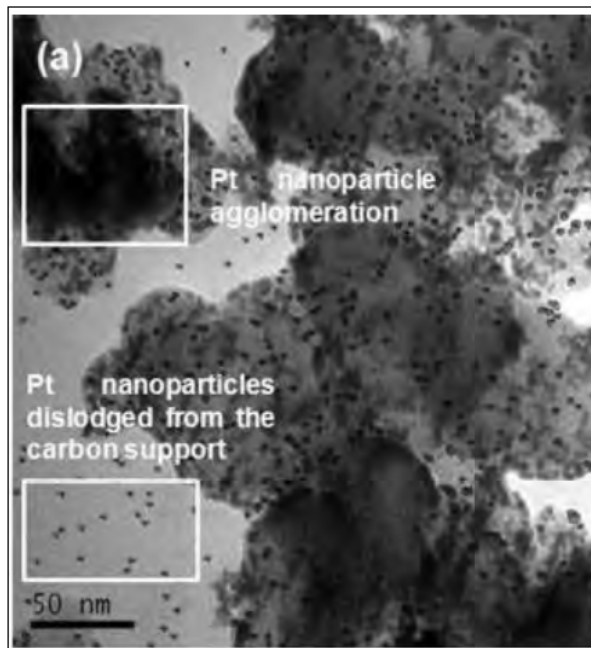


Figura 26. Imagen de TEM de una muestra de tinta catalítica mezclada por medio de ultrasonido (20 kHz) por 30 min a 6.7 W mostrando el desprendimiento de las nanopartículas de Pt. Tomada de Pollet et al. [76].

Un estudio realizado en el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) mostró que la baja potencia de sonicación y el uso de un baño de hielo eran importantes para maximizar la actividad de la ECSA y la actividad catalítica. El entorno del baño de hielo en la sonicación fue eficaz para evitar el calentamiento y la sinterización de las nanopartículas de Pt [75,77].

Wang et al. [75] descubrieron que tiempos extendidos en sonicación de punta eran demasiado agresivos y resultaban en la separación de las nanopartículas de platino del soporte de negro de carbón, lo que disminuye el área de superficie electroquímica y el rendimiento de MEA. Una combinación de sonicación de punta de 10 s seguida de 20 min de sonicación en baño fue más efectiva para romper los aglomerados, lo que condujo a la máxima actividad del catalizador y máximo rendimiento del MEA. (Figura 27 y Figura 28).

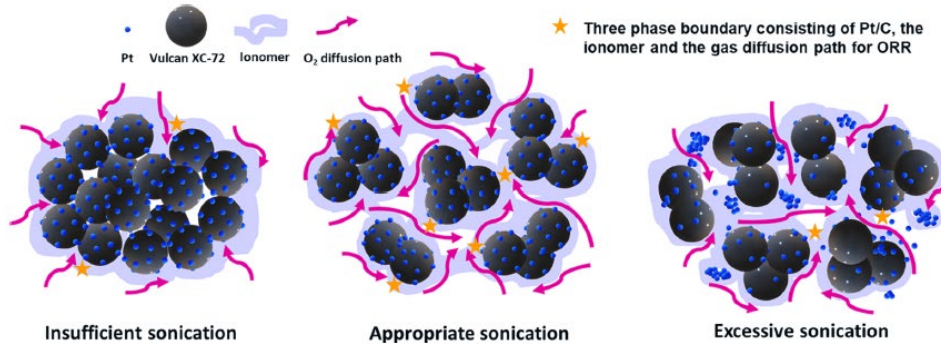


Figura 27. Estructura propuesta del Pt/C y ionómero Nafion con procesamientos de tinta diferentes. Tomada de Wang et al. [75].

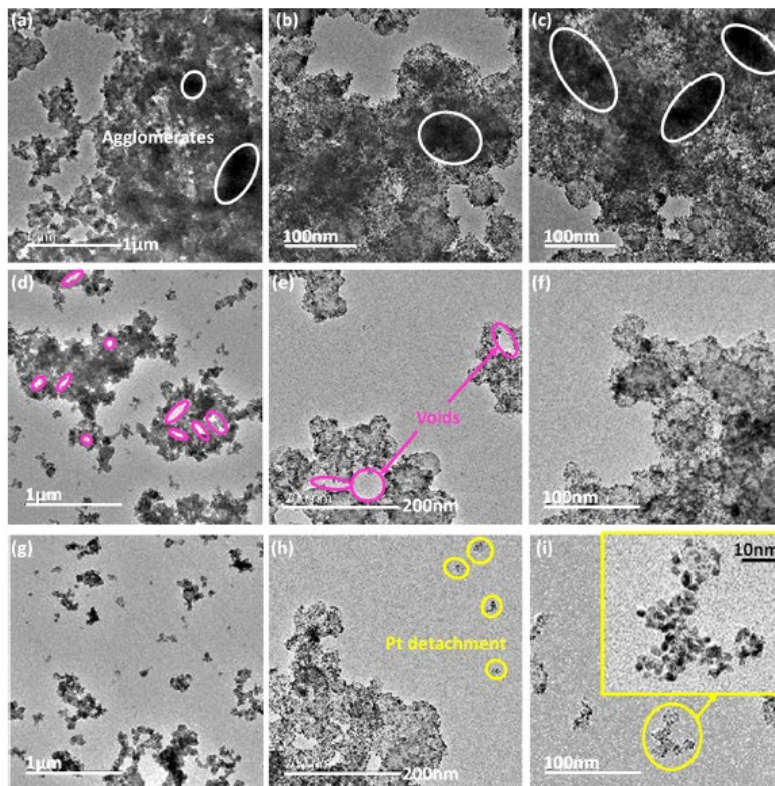


Figura 28. (a-c) Imágenes de TEM de la tinta catalítica con 1 min de baño ultrasónico bajo diferentes magnificaciones. (d-f) Imágenes de TEM de la tinta catalítica con 10 s de sonda ultrasónica (tip sonicador, también llamado sonicador de punta) y 20 min de baño ultrasónico bajo diferentes magnificaciones. (g-i) Imágenes de TEM de la tinta catalítica con 20 min de sonda ultrasónica bajo diferentes magnificaciones. Tomada de Wang et al. [75].

3. Justificación y objetivos

3.1. Justificación

Una solución alternativa a la problemática de la creciente demanda energética y la contaminación ambiental, la constituyen las celdas de combustible.

Diversos estudios presentes en la literatura de las celdas de combustible de membrana polimérica han demostrado que las características del medio de dispersión de la tinta catalítica, tienen un efecto en la estructura general de la CL y por lo tanto también en el desempeño de la celda.

Actualmente en la literatura no existen estudios acerca del uso de distintos medios de dispersión para la fabricación de tintas catalíticas con el ionómero aniónico Aemion AF1-HNN8-X. El único solvente reportado es el metanol, el cual posee cierto grado de toxicidad.

La empresa Ionomr®, fabricante del ionómero AF1-HNN8-X y la membrana AF1-HNN8-25-X, utilizados en este estudio, sugirió al INEEL el uso de los solventes DMSO, NMP y DMF como parte del medio de dispersión. Después de la revisión de la literatura se determinó que dichos solventes y también el IPA tenían potencial para ser utilizados como parte del medio de dispersión en tintas catalíticas de AEMFC, debido a que se han reportado buenos resultados de desempeño al utilizar dichos solventes con otros ionómeros aniónicos distintos al de este estudio y en celdas tipo PEM.

El presente trabajo constituye un primer acercamiento en la utilización y comparación del efecto del uso de distintos medios de dispersión en AEMFC utilizando el ionómero Aemion.

También en el presente trabajo se plantea una solución al problema del INEEL para establecer pruebas de control de calidad de las tintas.

3.2. Objetivos

3.2.1. Principal

- Determinar cuál es la mejor formulación de tinta catalítica dentro de las distintas nuevas composiciones estudiadas, utilizando los solventes DMSO, NMP, IPA y DMF, comparando el desempeño de los MEA fabricados con dichas tintas.

3.2.2. Específicos

- Analizar la estabilidad de dispersiones de ionómero en distintos medios, utilizando los solventes: DMSO, NMP, DMF, IPA, MeOH, EtOH y agua.

- Establecer un método para determinar la viscosidad de la tinta catalítica como parte de la caracterización para control de calidad.
- Analizar la morfología y la distribución de tamaño de partícula de los componentes de la capa catalítica en los electrodos fabricados con los solventes DMSO, NMP, DMF, IPA.
- Analizar los desempeños de los MEA fabricados con los distintos solventes utilizados en este trabajo mediante pruebas electroquímicas en celda de combustible y compararlos con los resultados presentes en la literatura.
- Determinar la carga de ionómero óptima entre 10 y 25 wt% en la CL, utilizando para su fabricación la tinta a base del solvente con el cual se obtuvo el mejor desempeño.

4. Metodología experimental

4.1. Materiales y equipo

En esta sección se presentan el material y los equipos utilizados para los distintos procedimientos experimentales, y se explica brevemente el funcionamiento de cada uno.

4.1.1. Solventes, dispersiones de ionómero y tintas catalíticas

Los solventes utilizados fueron: DMSO, IPA, DMF y NMP. Todos ellos grado reactivo de Sigma Aldrich, y se utilizó también agua destilada desionizada, EtOH y MeOH de la marca Baker, grado reactivo ACS.

El uso de los solventes DMSO, DMF y NMP para la fabricación de tintas catalíticas fue sugerido por la empresa Ionomer, la cual fabrica el ionómero Aemion AF1-HNN8-X utilizado en este trabajo, y cuyas propiedades se muestran en la Tabla 5 y la Tabla 6. La decisión de utilizar IPA se tomó debido a la investigación previamente realizada sobre las tintas catalíticas, ya que es comúnmente el solvente utilizado para dicho fin en celdas de membrana polimérica.

Se determinó la densidad de los distintos solventes utilizados haciendo uso de la balanza analítica, la micropipeta, y matraces aforados. La balanza analítica utilizada es la Sartorius BL 210 S, se muestra una imagen de ella en la Figura 29. Es una balanza analítica electrónica, este tipo de balanzas miden la fuerza necesaria para contrarrestar la masa que está siendo medida. Utilizan un electroimán para generar la fuerza que contrarreste la muestra a medir y dan el resultado midiendo la fuerza necesaria para equilibrar la balanza. Tal dispositivo de medición se denomina sensor de restauración de fuerza electromagnética.

La micropipeta utilizada es una pipeta de émbolo Transferpette 704176 BRAND 25-250 μL , como la que se muestra en la Figura 30. Es una pipeta de desplazamiento

de aire accionada por pistón. Funciona mediante un vacío generado por el recorrido vertical del pistón dentro de una manga hermética. A medida que el pistón se mueve hacia arriba, impulsado por la depresión del émbolo, se crea un vacío en el espacio que deja vacío el pistón. El aire de la punta se eleva para llenar el espacio que queda vacío, y el aire de la punta se reemplaza por el líquido, que se introduce en la punta y, por lo tanto, está disponible para su transporte y distribución en otros lugares.

Se utilizaron también 2 matraces aforados distintos, uno de 25 mL y otro de 1 mL de la marca Pyrex. El matraz aforado es parte del llamado material de vidrio de laboratorio, es un tipo de matraz calibrado para contener un volumen preciso a una temperatura determinada. Las dispersiones de ionómero se prepararon utilizando los distintos solventes y el ionómero conductor de aniones de Ionomr, AP1-HNN8-00-X, cuyas propiedades se presentan en la sección 4.1.5.



Figura 29. Balanza analítica Sartorius BL 210 S y matraz aforado Pyrex de 1 mL.



Figura 30. Pipeta Transferpette 704176.

Para la medición de la viscosidad de los solventes y las tintas catalíticas se utilizaron 3 equipos distintos, para determinar cuál de ellos presenta mejores resultados:

- Viscolite 700

Es un viscosímetro vibracional o resonante. Es un instrumento portátil fácil de usar para la medición instantánea de la viscosidad utilizando una simple sonda de inmersión como se muestra en la Figura 31. El sensor consiste en un eje de acero con una masa final que se hace vibrar a su frecuencia natural. El sensor vibratorio se sumerge en el fluido, y al vibrar pierde energía como resultado del arrastre viscoso ejercido por el fluido. Por lo tanto, la viscosidad del fluido se puede determinar midiendo la cantidad de energía perdida. Esta técnica, combinada con una arquitectura de transductor de alto rendimiento, conduce a una repetibilidad extremadamente alta. También cuenta con un sensor de temperatura. La velocidad de corte en este equipo es alta, por lo cual el efecto de factores externos como la vibración o los cambios en la velocidad del fluido será insignificante. Si el fluido es no Newtoniano, la lectura de viscosidad puede ser distinta a la esperada debido a que muchos viscosímetros de laboratorio operan a bajas velocidades de corte. El volumen mínimo de muestra es de aproximadamente 10 mL sin medición de temperatura y 40 mL con medición de temperatura, por lo cual solo se utilizó para la determinación de viscosidad de los solventes y no de las tintas. Para su operación

se utilizó un soporte universal para sostenerlo y un vaso graduado de plástico para colocar las muestras.



Figura 31. Diagrama del Viscolite 700 y sus dimensiones.

- VISCOlab 3000

El VISCOlab 3000 contiene un sensor electromagnético de pistón y un RTD (detector de temperatura resistivo, por sus siglas en inglés) que proporciona lecturas continuas de viscosidad, temperatura y viscosidad compensada por temperatura. El volumen mínimo de muestra es de 1 mL.



Figura 32. VISCOlab 3000

- Viscosímetro de brazo cruzado Zeifuchs (flujo invertido)

Es un tipo de viscosímetro de tubo en U, los cuales también son conocidos como viscosímetros capilares de vidrio. Dichos viscosímetros consisten en un tubo de vidrio en forma de U que se utiliza sostenido verticalmente en un baño de temperatura controlada. En un brazo de la U hay una sección vertical de diámetro estrecho y preciso (el capilar). Generalmente arriba hay un bulbo, con otro bulbo más abajo en el otro brazo. Al utilizarlo, el líquido se introduce en el bulbo superior por succión, luego se deja fluir a través del capilar hacia el bulbo inferior. Dos marcas (una arriba y otra debajo del bulbo superior) indican un volumen conocido. El tiempo que tarda el nivel del líquido en pasar entre estas marcas es proporcional a la viscosidad cinemática. La calibración se puede hacer usando un fluido de propiedades conocidas. La mayoría de las unidades comerciales cuentan con un factor de conversión. Los viscosímetros de tubo en U pueden clasificarse como flujo directo o flujo inverso. Los viscosímetros de flujo inverso tienen el depósito por encima de las marcas, y el flujo directo son aquellos con el depósito por debajo de las marcas. Los viscosímetros de flujo inverso existen para que el nivel se pueda determinar incluso cuando se miden líquidos opacos o que manchan, de lo contrario el líquido cubrirá las marcas y hará imposible medir el tiempo en el que el nivel pasa la marca.

El viscosímetro de brazo cruzado Zeifuchs de flujo invertido mide la viscosidad cinemática de líquidos newtonianos transparentes y opacos. El volumen de muestra es de 1 a 3 ml. Para su operación se utilizó un baño de circulación refrigerado marca Cole-Parmer Polystat de 6 litros con control digital, y un arreglo experimental implementado especialmente para su uso con viscosímetros, dicho arreglo consta de un recipiente cilíndrico de vidrio que es llenado de agua, en el cual se introduce el viscosímetro, y un serpentín de acero inoxidable que se encuentra también dentro del recipiente de vidrio por el cual circula el agua de refrigeración. También se utiliza una parrilla de calentamiento y un agitador magnético con el único objetivo de agitar el agua en el recipiente y mantener la homogeneidad en su temperatura, sin utilizar su función de calentamiento. La muestra de tinta se transfiere del vial al viscosímetro por medio de una pipeta de plástico. Para aplicar la succión necesaria al viscosímetro se emplea una propipeta y para la medición del tiempo se utiliza un cronómetro.

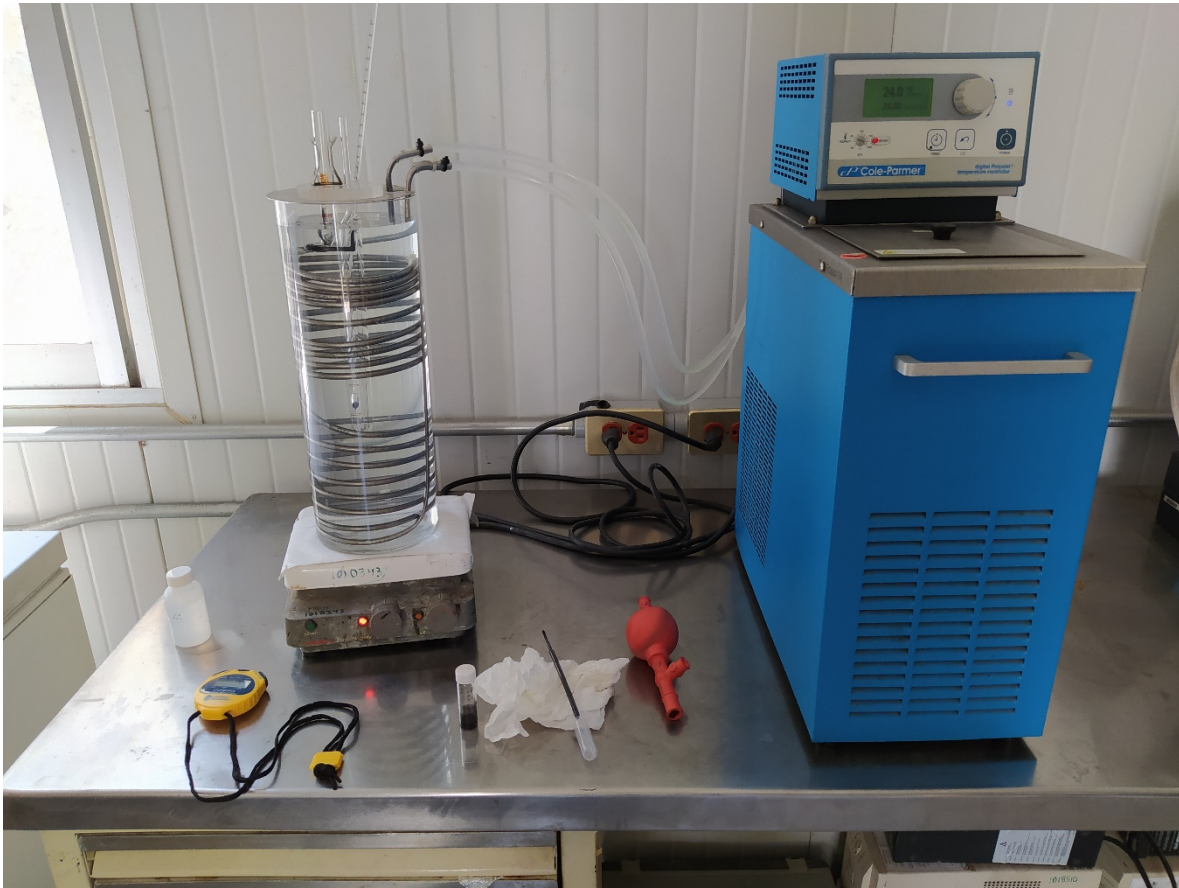


Figura 33. Arreglo experimental, equipos e instrumentos utilizados para la medición de viscosidad con el viscosímetro Zeifuchs.

4.1.2. Tinta catalítica

Para la preparación de la tinta se hace uso de la balanza analítica para cuantificar las masas de catalizador a utilizar, la micropipeta para medir los volúmenes correspondientes de dispersión de ionómero y de solvente, y el baño ultrasónico con una celda con baño térmico para homogenizar la tinta evitando su sobrecalentamiento. La balanza analítica y la micropipeta utilizados en este proceso son las mismas anteriormente mencionadas. El catalizador es Pt/Vulcan XC72R 20 wt%. El baño ultrasónico utilizado es el Branson CPX2800 el cual trabaja a una frecuencia de 40 kHz. Los baños ultrasónicos funcionan mediante la agitación de un fluido provocada por burbujas de cavitación inducidas por medio de ondas de sonido de alta frecuencia, ultrasonido (usualmente entre 20 y 40 kHz). Son utilizados generalmente para limpiar contaminantes adheridos a distintas superficies. La celda utilizada en conjunto con el baño térmico es de vidrio borosilicato y el baño térmico es el VWR Scientific 1147 Circulador de baño refrigerado Polyscience.



Figura 34. Arreglo experimental para la homogenización de la tinta catalítica.

4.1.3 Atomización de tinta

Los GDE catódicos se fabricaron mediante el atomizado de tinta por la técnica airbrushing, también conocida como atomización por aerógrafo, utilizando un aerógrafo manual y un sistema mecánico de operación manual con desplazamiento en los ejes x-y diseñado y fabricado en el INEEL. El cual posee una mesa de vacío y control de temperatura. Los difusores de gas sobre los cuales se atomiza la tinta son Sigracet 34 BC, tanto para ánodo como para cátodo.

El aerógrafo utilizado en el sistema es un aerógrafo Aztek de doble acción, alimentado por gravedad adicionalmente al efecto del gas acarreador durante el atomizado. Por las características de este aerógrafo es posible tener un atomizado más homogéneo y de buena calidad gracias al rompimiento de la tinta catalítica en gotas muy pequeñas en el interior del aerógrafo antes de ser atomizadas hacia la superficie del difusor. Por otra parte, la alimentación por gravedad permite aprovechar al máximo la tinta catalítica, al reducir su pérdida tanto en el depósito de la tinta como en el interior del sistema de atomizado.

También se utilizó la técnica airbrushing, mediante un sistema automático de inyección de tinta para la fabricación de los GDE anódicos, operado desde una computadora. Los GDE anódicos se fabricaron todos con la misma composición, con una carga de 0.5 mg de Pt por cm^2 y 18.8 wt% de ionómero en la CL, la tinta utilizada fue preparada con una mezcla EtOH:H₂O 14:1 como medio de dispersión.

Para este proceso se recomienda el uso de tintas con una viscosidad igual o similar a la de la tinta de EtOH:H₂O 14:1 con 18.8 wt% de ionómero, ya que ha demostrado un buen comportamiento al momento de la aplicación. Debido a esto se realizó la medición de dicha viscosidad; el procedimiento se describe en la sección 5.6.

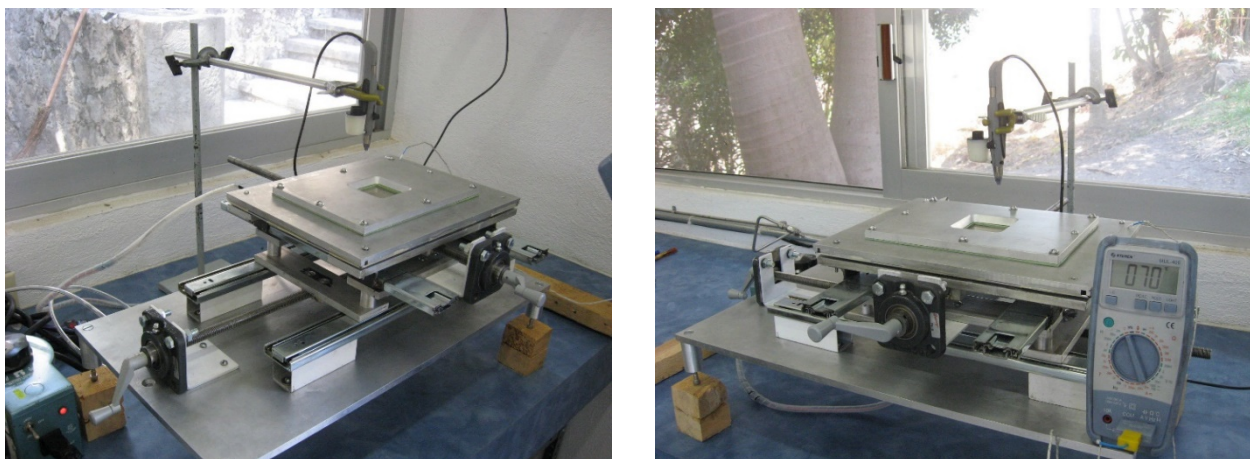


Figura 35. Sistema mecánico de operación manual para la atomización de tinta por aerografía.



Figura 36. Sistema automático de inyección de tinta utilizado para la fabricación de los GDE anódicos.

4.1.4. Secado de electrodo

El secado de los electrodos se lleva a cabo en hornos. Se utilizaron 2 hornos distintos: Horno de convección forzada Yamato DKN402C y horno con vacío Napco 5831.

El horno o estufa de laboratorio es un equipo utilizado generalmente para secar y esterilizar recipientes de vidrio y metal, entre otras cosas, en un laboratorio. Se conoce también como horno de secado y se clasifica en dos tipos: según su forma de operación. Trabajan entre la temperatura ambiente y los 350 °C.

Se utilizaron 2 hornos distintos debido a que se realizó el secado de electrodos a presión atmosférica, y a 2 distintas temperaturas, debido a los distintos puntos de ebullición de los solventes utilizados. Los electrodos fabricados con tintas a base de solventes de bajo punto de ebullición (< 100 °C), se secaron a 70 °C, y los electrodos fabricados con tinta a base de solventes de alto punto de ebullición (> 100 °C), se secaron a 110 °C.



Figura 37. Horno de convección forzada Yamato DKN402C



Figura 38. Horno con vacío Napco 5831.

4.1.5. Humectación y activación de membranas y electrodos

Las membranas utilizadas para los MEA en este trabajo fueron membranas de intercambio aniónico, (AF1-HNN8-25-X, Ionomr®)

Tabla 5. Propiedades de las membranas y el ionómero aniónicos Aemion de Ionomr.

Código de id.	Grosor μm	IEC meq/g	Resistencia (OH ⁻) $\Omega\cdot\text{cm}^2$	Conductividad (OH ⁻) mS.cm ²	Permselectividad %	Absorción de agua %
AF1-HNN8-50-X	50	2.1-2.5	0.13	>80	91-94%	33-37%
AF1-HNN8-25-X	25	2.1-2.5	0.063	>80	90-93%	33-37%
AF1-HNN5-50-X	50	1.4-1.7	0.42-0.67	15-25	94-96%	20-25%
AF1-HNN5-25-X	25	1.4-1.7	0.21-0.33	15-25	93-95%	20-25%
AF1-HNN8-00-X	-	2.1-2.5	-	>80	-	33-27%

Tabla 6. Propiedades del Material Aemion.

Opciones de transporte de iones	HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-
Tensión de rotura	60 MPa
Módulo de Young	900-1200 MPa
Alargamiento a la rotura	85-110%
pH continuo	pH 0-14 (-1 a 15)
Estabilidad alcalina y ácida	2 M KOH, 60 °C (indefinido) >1 M H_2SO_4
Temperatura máxima	80 °C (fuertemente alcalino)
Cruce de hidrógeno	<0.001 mL/min.cm ²

Para la humectación y activación de membranas y electrodos se utiliza agua desionizada desgasificada y KOH.

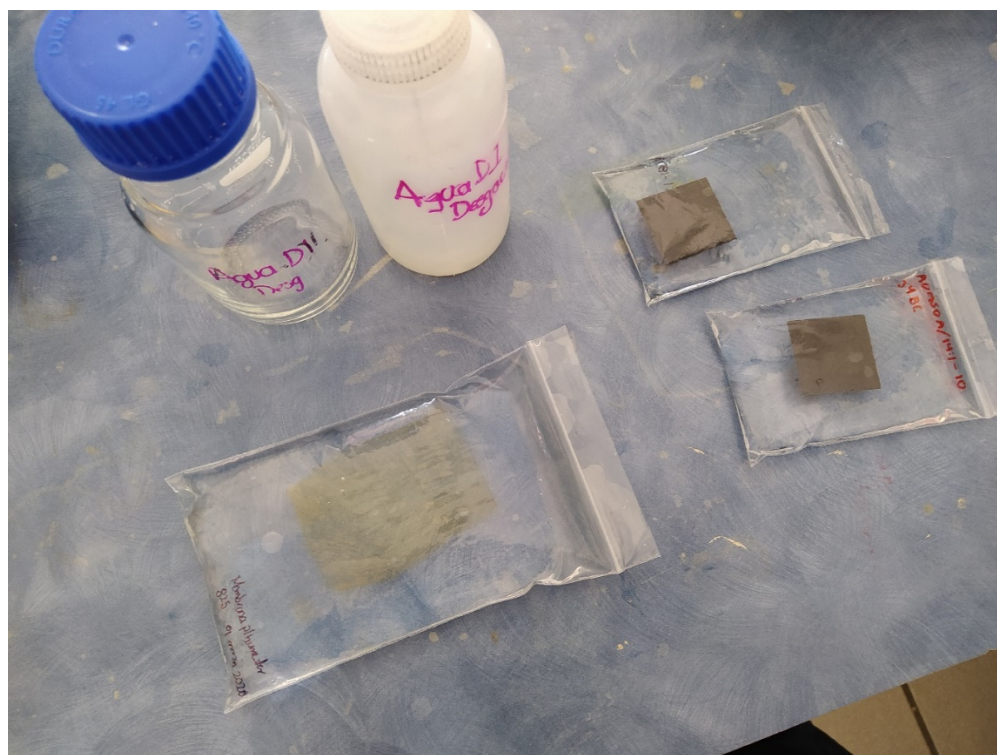


Figura 39. Membrana y electrodos de un ensamble durante el proceso de humectación.

4.1.6. Análisis del efecto Tyndall

Para el análisis del efecto Tyndall las dispersiones de ionómero se colocaron en viales transparentes de vidrio con taparrosca y se utilizó un láser comercial con una longitud de onda de entre 630 y 680 nm y una potencia máxima de 5 mW.

Un láser es un dispositivo que emite luz a través de un proceso de amplificación óptica basado en la emisión estimulada de radiación electromagnética. El término "láser" se originó como un acrónimo para "amplificación de luz por emisión estimulada de radiación". Es un dispositivo óptico que genera un haz luminoso monocromático, coherente e intenso, mediante la estimulación eléctrica o térmica de los átomos, moléculas o iones de un material. La coherencia espacial se corresponde con la capacidad de un haz para permanecer con un pequeño tamaño al transmitirse por el vacío en largas distancias y la coherencia temporal se relaciona con la capacidad para concentrar la emisión en un rango espectral estrecho.



Figura 40. Láser utilizado para el análisis del efecto Tyndall en las dispersiones de ionómero.

4.1.7. Ensamblado de celda de prueba

Para el ensamblado de la celda de prueba se utilizaron las componentes correspondientes: las placas finales de acero, las placas de grafito con el campo de flujo, láminas de Mylar, placas colectoras de corriente de cobre, el MEA, sellos, arandelas y tuercas, llave Allen, llave dinamométrica, pinzas, pipeta, sacabocados y molde para membranas.

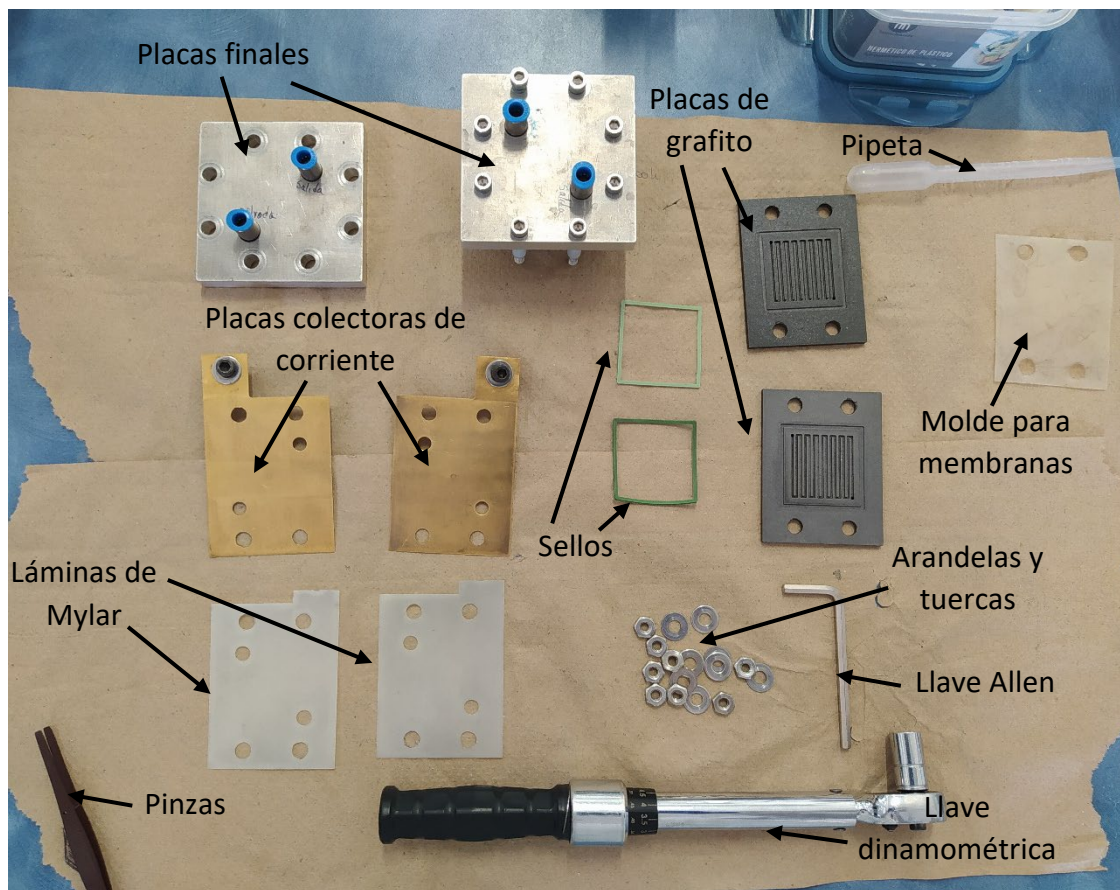


Figura 41. Partes e instrumentos necesarios para el ensamblado de la celda de prueba.

Después de ensamblar la celda, se utiliza un soporte de poliestireno expandido para brindarle aislamiento térmico, 2 resistencias como fuente de calentamiento, un sensor de temperatura y mangueras y válvulas para las conexiones necesarias.

4.1.8. Caracterización electroquímica de ensambles

Para las pruebas electroquímicas se utiliza un potenciostato/galvanostato Solartron 1287 y un analizador de fase ganancia/impedancia Solartron 1260. El potenciostato galvanostato es un equipo electrónico que permite la realización de medidas de potencial eléctrico y de intensidad de corriente en las celdas. El analizador de fase ganancia/impedancia permite determinar el valor de la impedancia en las celdas. Para operar estos equipos se hace uso de una PC y de los programas Zplot + Zview y CorrWare.

Para la realización de la caracterización electroquímica se hace uso también de la celda de prueba previamente ensamblada, y de los gases necesarios, que son: nitrógeno para comprobar que no existan fugas; oxígeno e hidrógeno para la caracterización electroquímica.

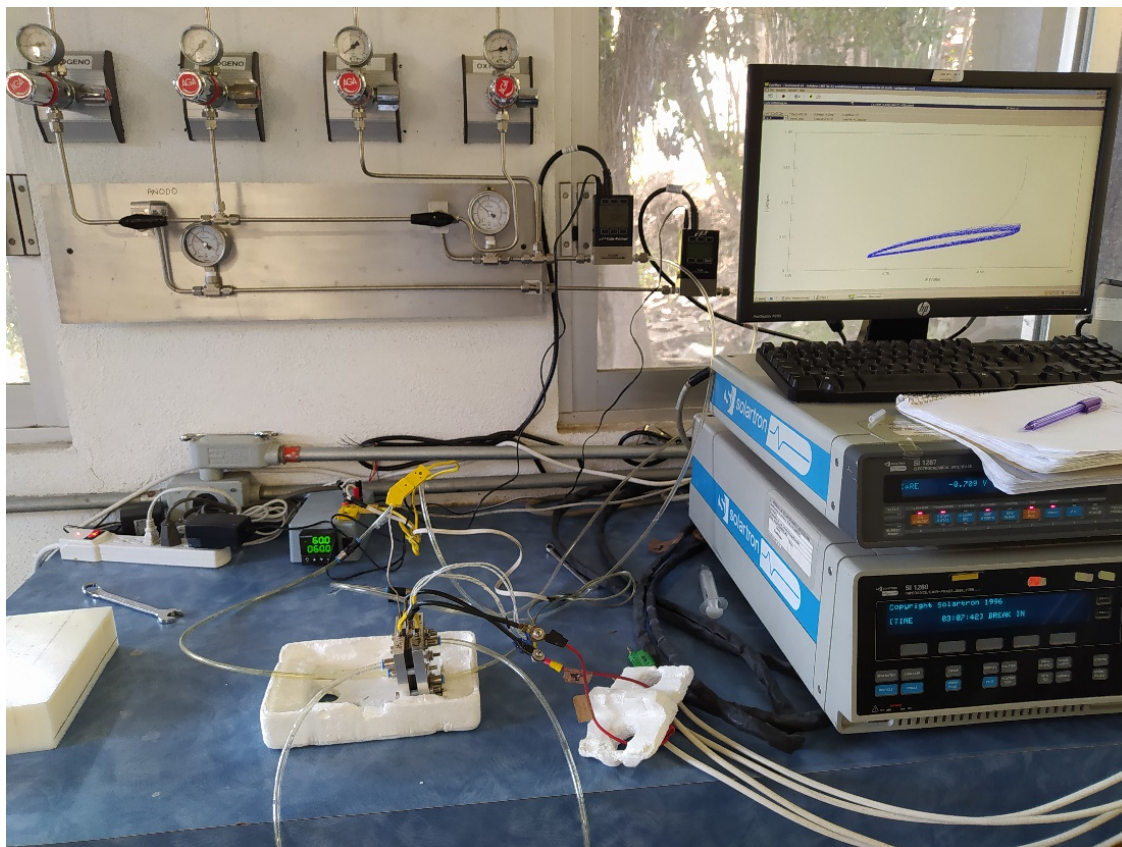


Figura 42. Celda de prueba, líneas de gas y equipos utilizados durante la realización de las pruebas electroquímicas.

4.1.9. Microscopía de capas catalíticas

Se obtuvieron imágenes mediante SEM de la superficie del GDE para caracterizar la morfología de la capa catalítica de los electrodos catódicos, utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) del CIICAp de la UAEM, Hitachi Schottky SU5000, el cual permite una transición simple entre alto vacío y modo de presión variable.



Figura 43. FESEM Hitachi Schottky SU5000.

El microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM) es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones (en lugar de un haz de luz como en el microscopio óptico) para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja sus características superficiales, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo utilizado:

- **Electrones secundarios:** se producen cuando un electrón pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.
- **Electrones retrodispersados:** se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener información sobre la composición superficial de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) es un instrumento que, al igual que el SEM, proporciona una amplia variedad de información de la superficie de la muestra, pero con una resolución más alta y un rango de energía mucho mayor. Funciona igual que un SEM convencional: la superficie de la muestra se escanea con un haz de electrones mientras un monitor muestra la información que nos interesa sobre la base de los detectores disponibles. La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM radica en el sistema de generación de electrones. Como fuente de electrones, el FESEM utiliza una pistola de emisión de campo que proporciona haces de electrones extremadamente concentrados de alta y baja energía, lo que mejora en gran medida la resolución espacial y permite realizar trabajos a muy bajos potenciales (0.02–5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y a evitar daños a las muestras sensibles al haz de electrones.

También se utilizó un microscopio óptico Labfocus EVA ETM-200. Un microscopio óptico es un microscopio basado en lentes ópticas. También se le conoce como microscopio de luz o microscopio de campo claro.



Figura 44. Microscopio óptico Labfocus EVA ETM-200

4.1.10. Análisis de tamaño de partículas en la capa catalítica

Se utilizó ImageJ, el cual es un programa de procesamiento de imagen digital de dominio público programado en Java desarrollado en el National Institutes of Health.

En dicho programa se pueden hacer mediciones de tamaños de partícula, estableciendo una escala de referencia. También cuenta con distintos filtros y contrastes para lograr una mejor definición de las partículas a analizar y cuenta con una función especial para el análisis de partículas.

4.2. Experimental

En esta sección se presentan detalladamente los procedimientos experimentales llevados a cabo.

4.2.1. Determinación de propiedades físicas de solventes.

Se determinaron la densidad y la viscosidad de cada uno de los solventes utilizados, para comprobar su pureza, y corroborar la información encontrada en la literatura, para utilizarlo como futura referencia en el cálculo de la densidad de las dispersiones de ionómero y en el análisis de la viscosidad de las tintas.

4.2.1.1. Densidad

Para determinar la densidad de los solventes se utilizaron 2 métodos.

4.2.1.1.1. Método 1

El primer método fue realizado utilizando la micropipeta y la balanza analítica. En este método se determina la masa presente en un volumen determinado de líquido, 250 μL , repitiendo dicha medición un total de 4 veces y posteriormente con los datos obtenidos se calcula una densidad promedio.

4.2.1.1.2. Método 2

El segundo método se realizó utilizando un matraz aforado de 25 mL y la balanza analítica, en este método se determinó la cantidad de masa presente en 25 mL de líquido y se calculó así su densidad.

4.2.1.2. Viscosidad

Se realizaron también mediciones de viscosidad de los distintos solventes mediante 3 métodos distintos.

4.2.1.2.1. Método 1

Primero se utilizó el viscosímetro Viscolite 700, el manual de dicho viscosímetro menciona que la densidad del líquido es utilizada para el cálculo de su viscosidad dinámica, pero debido a que los cambios en la viscosidad son de una escala mucho mayor, los cambios en la densidad pueden ser en la mayoría de los casos ignorados, debido a que generalmente la repetibilidad es más importante que la absoluta precisión. Así que se realizaron mediciones de viscosidad de ambas formas, sin modificar el valor de la densidad dejando el valor determinado de 1 g/mL, y utilizando el valor de la densidad de cada solvente para la medición de cada viscosidad correspondiente. Las mediciones se realizaron utilizando un vaso graduado de plástico. La cantidad de muestra utilizada para la medición de cada solvente se mantuvo entre 35 y 45 mL. Se introdujo la sonda del equipo en el fluido hasta que el nivel estuviera aproximadamente 0.5 cm después de la marca B para poder monitorear también la temperatura. La temperatura se mantuvo entre 23 y 26 °C en todas las mediciones. Entre cada una de las mediciones la sonda se retiró del líquido y se limpió con papel Kimtech Kimwipes, a su vez, el vaso de plástico se lavó con agua, después con acetona y finalmente se secó el solvente restante con papel.

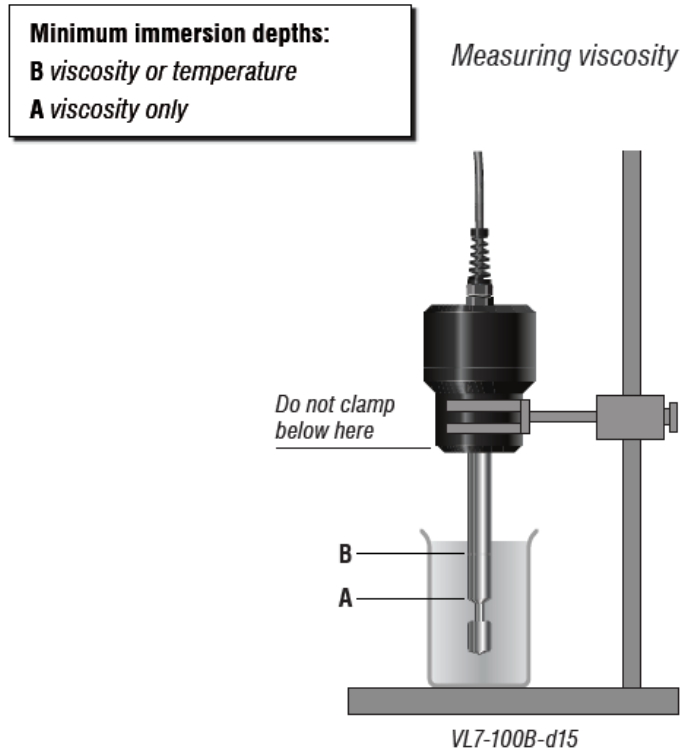


Figura 45. Forma correcta de utilizar el Viscolite 700.

4.2.1.2.2. Método 2

Posteriormente se realizaron las mediciones de viscosidad con el viscosímetro de brazo cruzado Zeitfuchs. Para su operación primero se encendió el baño de temperatura y se estableció un punto de ajuste de 25 °C. Se esperó un tiempo de 2 horas para que la temperatura en el sistema se estabilizara. La temperatura se midió constantemente con un termómetro de alcohol rojo colocado en el recipiente de vidrio, comprobando que esta se mantenía a 25 °C. Después se introdujo el viscosímetro en el recipiente de vidrio de tal manera que el nivel del agua sólo dejara descubierta una pequeña sección del tubo A, en la Figura 46 se muestra un diagrama del viscosímetro Zeitfuchs. Se dio un tiempo de 2 min para que el viscosímetro alcanzara la temperatura del baño, para posteriormente introducir la muestra por el tubo A mediante el uso de una pipeta de plástico, hasta que el borde delantero del menisco fluya a través del brazo transversal y hasta la marca B. el volumen de la muestra es de aproximadamente 1 mL, lo cual depende de la tensión superficial de ésta. Se dejó que la muestra alcanzara la temperatura del baño esperando un tiempo de 5 min. Después de establecer el equilibrio de temperatura, se recomienda ajustar el nivel del menisco agregando o retirando unas gotas de muestra a través del tubo A. Después, haciendo uso de una propipeta (pera de goma de 3 vías) se aplicó ligera succión al tubo B para iniciar el flujo sobre el sifón a través del capilar D. Para medir el tiempo de flujo se utilizó un cronómetro

El movimiento del pistón durante la medición generaba un incremento en la temperatura del equipo, y por lo tanto también en la temperatura de la muestra al ser ésta muy pequeña (<2 mL) por lo que sólo se podía permanecer en la temperatura de 25 °C por unos cuantos segundos (entre 5 y 20 s), y era en ese momento en el que se tomaba la medición. La pantalla muestra el valor de la temperatura, el valor de la viscosidad y sus respectivos valores de incertidumbre. Los valores utilizados en este estudio son los que tuvieron menor incertidumbre.



Figura 47. Viscolab 3000 durante una prueba.

4.2.2. Preparación de dispersiones de ionómero.

Para el proceso de preparación de las dispersiones se establece primero el wt% de ionómero al que se preparará y los solventes a utilizar. Se prepararon dispersiones con un solo solvente o con mezclas de un solvente en mayor proporción y agua en menor proporción, así que para las dispersiones que contienen agua se define también la relación peso:peso entre solvente y agua. Posteriormente se determina el volumen a utilizar del solvente (el que se encuentra en la mayor proporción para el caso de las dispersiones con contenido de agua). Esto se hace tomando en cuenta la cantidad de GDE a fabricar con dicha dispersión y la cantidad de dispersión que requiere cada GDE para su fabricación, usualmente se utilizan 10 mL de solvente principal. A partir de dicho volumen se calcula la masa de ionómero y si es el caso, el volumen del agua a utilizar. La mayoría de las dispersiones se prepararon a 5 wt% de ionómero (como la dispersión comercial de Nafion utilizada en las celdas tipo PEM), solo la dispersión con metanol se preparó al 10 wt% debido a que se realizó utilizando el mismo método que Wright et al. [1].

Después de realizar los cálculos de la masa de ionómero necesaria y el volumen de agua (en los casos necesarios) para las dispersiones, se vertieron los solventes (solvente y agua en los casos correspondientes) en viales de vidrio con taparrosca y se añadió poco a poco la masa de ionómero mientras de forma manual se revolvía el contenido del vial para facilitar la dispersión. Posteriormente se colocaron los viales con la mezcla de solventes y ionómero aún no homogénea a la vista en el baño ultrasónico haciendo uso también de la celda de vidrio y el baño térmico para mantener las dispersiones a una temperatura constante y así evitar pérdida de solventes por evaporación. Se estableció la temperatura del baño térmico en 25 °C. Las dispersiones permanecieron en el baño ultrasónico por 4 horas.

Se prepararon 8 dispersiones distintas, utilizando 10 mL del solvente principal y calculando las cantidades correspondientes de ionómero y en los casos necesarios la cantidad de agua. Las dispersiones preparadas se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Dispersiones de ionómero preparadas.

Solvente	wt%
MeOH	10
EtOH	5
EtOH:H ₂ O 9:1	5
MeOH:H ₂ O 9:1	5
DMSO	5
DMF	5
NMP	5
IPA:H ₂ O 9:1	5

4.2.3. Preparación de tintas catalíticas.

Con base en la revisión bibliográfica y en la experiencia del INEEL con las PEMFC, se adecuó el procedimiento de fabricación de tinta, y se establecieron las distintas composiciones a utilizar.

Se fabricaron tintas con dos distintos objetivos, para la fabricación de los GDE y para pruebas de viscosidad. A su vez los GDE se fabricaron con dos objetivos, para su uso en las pruebas electroquímicas de los MEA y para el análisis de su estructura por medio de técnicas de microscopía.

Las tintas utilizadas para la fabricación de GDE se prepararon en las cantidades correspondientes para la fabricación de un GDE por cada tinta, considerando que cada GDE tiene un área de 9 cm² y se le quiere depositar una carga de Pt de 0.5 mg/cm², además preparando un 30% extra de masa de tinta considerando las posibles pérdidas de tinta, debido a la masa de tinta que suele quedarse pegada en los viales donde se prepara y las pérdidas que se presentan en el proceso de atomizado.

Basándose en las observaciones de Wright et al., se preparó primero una tinta haciendo uso de la dispersión de ionómero al 10 wt% en metanol, y una mezcla de catalizador, utilizando metanol y agua, y un catalizador de 50 wt% Pt/C (el más similar al utilizado por Wright et al. de 46.4 wt% Pt/C). Mezclando en las proporciones adecuadas para finalmente obtener una tinta catalítica con 1 wt% de sólidos, los cuales comprenden 15 wt% de ionómero y 85 wt% de catalizador Pt/C. Dichos sólidos dispersos en una mezcla de metanol:agua en una relación másica 3:1.

Debido a la toxicidad del metanol [78] y su alta volatilidad, el equipo de trabajo de celdas de combustible del INEEL decidió probar etanol, que es menos tóxico [79], para remplazar al metanol.

Se determinó no utilizar catalizador 50 wt% Pt/C y utilizar el catalizador 20 wt% Pt/C, debido a que este último fue el que se utilizó en los ensambles PEMFC anteriormente fabricados y estudiados por el INEEL, de esta forma los nuevos resultados de las pruebas con AEMFC serán comparables con ellos. Y también debido a esto en el laboratorio la cantidad de catalizador 20 wt% Pt/C disponible era mayor. Por último, otro factor que llevó a tomar la decisión de utilizar dicho catalizador fue el precio, ya que, según datos de la Fuel Cell Store, por unidad de masa el precio del catalizador 50 wt% Pt/C es mayor.

El equipo del INEEL realizó una serie de pruebas utilizando distintas mezclas de metanol, etanol y agua, y distintos wt% de ionómero y observó que al utilizar etanol:agua 14:1 y 25 wt% se obtuvo la mejor combinación de desempeño, repetibilidad y reproducibilidad.

Con el objetivo de mejorar las propiedades de las tintas y el desempeño de las celdas, en este trabajo se utilizan solventes antes no utilizados por el INEEL, y sobre los cuales no se encontraron reportes de su uso con el ionómero Aemion para la fabricación de tintas catalíticas, a los que denominaremos como “nuevos solventes”: IPA, DMSO, NMP y DMF.

Debido a los resultados obtenidos por el INEEL, se determinó el utilizar la relación 14:1 en la tinta para las mezclas de los 4 nuevos solventes con agua, y 25 wt% de ionómero en los sólidos.

Con respecto a estos nuevos solventes, se encontró que todos ellos tienen cierto grado de toxicidad, siendo el DMSO el menos tóxico. La experiencia clínica demuestra que el IPA es menos tóxico que el metanol, pero más tóxico que el etanol, además de mostrarse una mayor incidencia de cáncer de senos nasales y laringe en trabajadores que trabajaban en la producción de IPA, aunque probablemente se deba al aceite isopropílico, un subproducto [79]. El NMP presentó efectos adversos en el sistema reproductivo en pruebas con animales [80]. El DMF puede ser tóxico para el hígado y posiblemente carcinógeno [81]. El DMSO no está listado como carcinógeno por las agencias regulatorias IARC (Centro Internacional de

Investigaciones sobre el Cáncer), OSHA (Administración de Seguridad y Salud Ocupacional) o ACGIH (Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales), basándose en la revisión de numerosos estudios. La LD₅₀ en monos aplicada en la piel es 11 g/kg. Y vía oral o directamente en el torrente sanguíneo es de 4 g/kg [82]. En la Tabla 8 se puede observar que el DMSO posee la LD₅₀ más alta, lo cual significa que se tuvo que administrar de forma oral a las ratas una mayor cantidad de DMSO en proporción al peso de las ratas para matar a la mitad de la población de prueba.

Tabla 8. LD₅₀ oral en ratas de los distintos solventes utilizados.

Solvente	LD ₅₀ oral en ratas (mg/kg)
DMSO	14500
Etanol	7060
Metanol	5600
Isopropanol	5045
NMP	3914
DMF	2800

Datos tomados de las Fichas de datos de seguridad de materiales de Fischer Scientific [83–87].

Para este trabajo se prepararon tintas con 7 diferentes composiciones, todas ellas preparadas utilizando catalizador 20 wt% Pt/C, las cuales se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Tintas catalíticas preparadas.

Solvente	Relación másica de solventes	wt% de ionómero en los sólidos
DMF:H ₂ O	14:1	25
NMP:H ₂ O	14:1	25
IPA:H ₂ O	14:1	25
DMSO:H ₂ O	14:1	25
DMSO:H ₂ O	14:1	18.8
DMSO:H ₂ O	14:1	10
EtOH:H ₂ O	14:1	18.8

Como objeto de comparación se utilizaron algunos resultados anteriores obtenidos por el INEEL utilizando MEA hechos con tintas con distintas composiciones, además de los resultados del MEA y la tinta de Wright et al. En la Tabla 10 se especifica la composición de cada una de dichas tintas.

Tabla 10. Tintas de referencia.

Fabricante de la tinta	Solvente	Relación másica de solventes	wt% de ionómero en los sólidos	Catalizador utilizado
INEEL	MeOH:H ₂ O	3:1	15	50 wt% Pt/C
INEEL	EtOH:H ₂ O	14:1	18.8	20 wt% Pt/C
INEEL	EtOH:H ₂ O	14:1	25	20 wt% Pt/C
Wright et al.	MeOH:H ₂ O	3:1	15	46.4 wt% Pt/C

El procedimiento para la preparación de las tintas para GDE es el siguiente:

Se pesó la cantidad necesaria de catalizador 20 wt% Pt/C (Vulcan XC-72) en un vial de vidrio con taparrosca. El tamaño de los GDE fabricados es de 3 cm x 3 cm (9 cm²) y la carga de Pt de 0.5 mg/cm², por lo cual, la masa de catalizador utilizada para cada uno de los GDE fue de 29.3 mg, considerando una pérdida del 30% debido a la tinta que se queda en los recipientes y las pérdidas en el proceso de atomizado. Posteriormente se añadieron al mismo vial las cantidades necesarias de solvente y agua haciendo uso de la micropipeta. Dichas cantidades se calcularon en unidades de masa con respecto a la cantidad de catalizador empleada, y se convirtieron a unidades de volumen utilizando el valor de sus densidades. Después, haciendo uso de la micropipeta se agregó gota a gota el volumen correspondiente de la dispersión de ionómero a la dispersión de catalizador, y dicha mezcla se ingresó al baño ultrasónico por 2 horas obteniendo así la tinta catalítica con 4 wt% de sólidos.

Las tintas preparadas para pruebas de viscosidad se realizaron siguiendo el mismo procedimiento anterior, pero aumentando la cantidad de tinta preparada. Se prepararon tintas de DMSO al doble del volumen requerido para un GDE y tinta de EtOH al triple del volumen. Esto con el objetivo de analizar la misma tinta por 2 métodos distintos, usando el viscosímetro Zeifutchs y el Viscolab 3000, para lo cual cada uno de ellos requería de un volumen mínimo de muestra de 1 mL.

4.2.4. Estabilidad de dispersiones de ionómero

La estabilidad de las dispersiones de ionómero se analizó de forma similar a la reportada por Sung et al. [66] y Suzuki et al. [61]. A las dispersiones almacenadas en los viales se les dejó reposar sin moverlas o manipularlas y se le dio seguimiento a la evolución de su estado en función del tiempo mediante fotografías.

4.2.5. Análisis del efecto Tyndall

A todas las distintas dispersiones preparadas con el ionómero AP1-HNN8-00-X, se les analizó en viales de vidrio con taparrosca haciendo pasar a través de ellas el haz de luz del láser comercial, lo cual se analizó de manera visual y se reportó mediante fotografías de forma cronológica. El análisis se realizó de forma cualitativa siguiendo la técnica utilizada por Yang et al. [35] Si el haz de luz no es visible se

determina que la muestra no presenta el efecto Tyndall y por lo tanto, se trata de una solución. Si el haz de luz es visible pero las partículas dispersas no, es posible que la muestra sea una dispersión coloidal o una suspensión fina, ya que presenta el efecto Tyndall. Si el haz de luz es visible y también pueden observarse las partículas de ionómero, entonces se trata de una suspensión. Para corroborar los resultados de estas pruebas y obtener resultados cuantitativos sería recomendable en un futuro hacer uso de técnicas como la Dispersión dinámica de la luz (DLS) que permite determinar la distribución de tamaño de las partículas en suspensiones, dispersiones coloidales o soluciones de macromoléculas [88].

4.2.6. Atomización de tinta

Los GDE destinados a ser utilizados como cátodos, se fabricaron en el atomizador semiautomático, la atomización se llevó a cabo a 2 temperaturas distintas, para los electrodos fabricados con las tintas de DMF, DMSO y NMP, al poseer estos solventes un punto de ebullición relativamente elevado (mayor a 150 °C) se utilizó una temperatura de 93 °C. Para el electrodo de IPA, la temperatura utilizada fue de 70 °C. Con los solventes DMF, DMSO y NMP al tratarse de solventes de alto punto de ebullición se observó que la tinta se acumulaba, y tardaba un poco de tiempo en secarse. La tinta con IPA se comportó de manera similar a las otras tintas con alcoholes como etanol o metanol que el INEEL ya ha utilizado con otros ensambles fabricados. La atomización de tinta se realiza sobre la MPL de los difusores de gas. Cabe destacar que al final de este procedimiento los electrodos aún no están completamente secos por lo que deben pasar por el proceso de secado.

4.2.7. Secado de electrodos

El secado de los electrodos fabricados con los solventes de alto punto de ebullición se llevó a cabo en el horno de convección forzada Yamato DKN402C, a presión atmosférica y 110 °C por 36 horas. El secado de los electrodos de IPA se realizó en el horno Napco 5831 a presión atmosférica y 70 °C por 36 horas. Los electrodos anódicos fabricados con tinta de etanol y agua se secaron también en el horno Yamato a 70 °C por 2.5 horas.

4.2.8. Humectación y activación de membranas y electrodos

Las membranas se cortaron cuidadosamente de acuerdo a las dimensiones requeridas para la celda de prueba, y se humectaron sumergiéndolas en agua desionizada desgasificada por 24 horas. Los electrodos se humectaron sumergiéndolos en agua desionizada desgasificada por 16 horas. Los electrodos (ambos ánodo y cátodo) y las membranas se activaron en una solución de KOH 1 M por 1 hora en una atmósfera inerte de N₂. Posteriormente se lavaron con agua desionizada desgasificada para retirar el exceso de electrolito y se almacenaron inmediatamente en un recipiente con agua desionizada desgasificada hasta el momento de la prueba electroquímica, este periodo suele durar menos de 20 min.

4.2.9. Ensamblado de la celda de prueba

Durante el proceso de humectación y activación las membranas tienden a aumentar sus dimensiones debido al agua que absorben, así que deben cortarse de nuevo para ajustar sus dimensiones al tamaño de celda, esto se hace utilizando un molde hecho de una lámina de Mylar, el cual posee las dimensiones necesarias y además posee 4 orificios, los cuales sirven para que la membrana pueda acoplarse en la celda de prueba. Así que la membrana se debe colocar sobre dicho molde, y utilizando un cúter se realizan los cortes necesarios, y mediante el uso del sacabocados se realizan los orificios. Una vez listas las membranas se realizó entonces el ensamblado de la celda. Primero se coloca una de las placas finales de acero inoxidable junto con la placa de Mylar aislante eléctrica y la placa colectora de corriente de cobre y sobre ellas la placa de grafito con el campo de flujo; sobre de esta placa, alrededor del campo de flujo se coloca un sello de material polimérico resistente al calor y la corrosión. Posteriormente se procede a colocar primero el cátodo sobre la placa de grafito, verificando que el electrodo esté correctamente centrado en el campo de flujo y que el lado donde se encuentra la BL sea el que esté en contacto con el campo de flujo de la placa de grafito, dejando del lado opuesto la capa catalítica sobre la cual posteriormente se coloca la membrana. Después se coloca el ánodo con la superficie de la capa catalítica sobre la membrana. Finalmente se colocan la placa de grafito con su correspondiente sello y la placa colectora de corriente, la placa de Mylar y la placa final, todas estas correspondientes al lado del ánodo, cuidando nuevamente que el electrodo esté centrado en el campo de flujo, y se procede a ajustar las tuercas de la celda con la llave dinamométrica, dicho ajuste se realiza en cinco pasos, en el primero se les da a todas las tuercas un torque de 2.5 N, y se procede a ir aumentando 2.5 N de torque en cada paso hasta terminar ajustando todas las tuercas a 12.5 N.

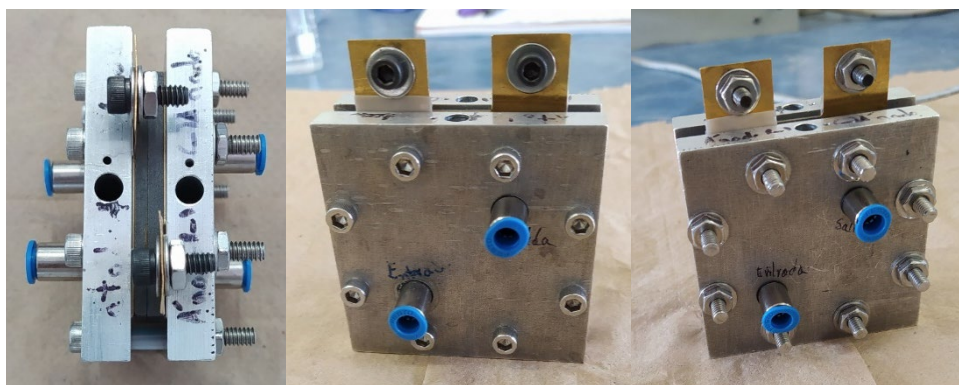


Figura 48. Vista superior y lateral catódica y anódica de la celda de prueba ensamblada.

La celda se coloca en un soporte de poliestireno expandido para brindarle aislamiento térmico y se procede a colocarle 2 resistencias como fuente de calentamiento y un sensor de temperatura. Se realizan las conexiones eléctricas necesarias para la realización de las pruebas electroquímicas. Se conecta un cable al ánodo y otro al cátodo. Se realizan también las conexiones a los suministros de gas necesarios mediante el uso de mangueras y válvulas, y también conexiones a sus correspondientes salidas para la realización de purgas para el manejo del agua.

4.2.10. Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas de caracterización de las celdas se realizan siguiendo el Protocolo de caracterización AEMFC establecido por el equipo del INEEL. El primer paso antes de llevar a cabo las pruebas electroquímicas con hidrógeno y oxígeno es necesario realizar pruebas con nitrógeno para detectar posibles fugas. Se comprueba primero un lado de la celda (primer tramo con la válvula cerrada y luego se abre para comprobar fugas en la celda) y una vez comprobado se despresuriza y se repite el procedimiento con el otro lado. Hasta haberse determinado que no existen fugas se puede continuar. Después se realiza una prueba de impedancia por triplicado para medir la conductividad del ensamble antes de iniciar la curva de polarización, utilizando el programa Zplot + Zview. Posteriormente se comienza con el suministro de los gases de trabajo, el oxígeno y el hidrógeno elevando la presión de cada uno lentamente. Primero se elevan las presiones de ambos gases entre 2 y 3 psi. Después, la celda se calienta y se mantiene a 60° C. Finalmente se eleva la presión de los gases lenta y cuidadosamente hasta 10 psi, la cual será la presión a la que se trabajará en las pruebas. Es importante mantener siempre la presión de ambos gases lo más similar posible, ya que una gran diferencia de presión entre los gases de ánodo y cátodo puede causarle daños al MEA. Una vez terminados los pasos anteriores se purgan el ánodo y el cátodo 5 veces y se procede con las demás pruebas. Primero se realiza una prueba de OCV, también conocido como OCP (open circuit potential), utilizando el programa CorrWare. Después se realiza una fase de acondicionamiento a 0.3 V durante 1.5 horas. Esta fase puede considerarse también como una fase de activación. Posteriormente se realiza una voltamperometría cíclica, habiendo purgado antes el ánodo y cátodo 2 veces. Después se realiza una verificación de estado que consta de 2 partes, en la primera se realiza una prueba potencioestática a 0.3 V por 2 min y después se continúa con una prueba de OCP durante 5 min. Seguido de esto se vuelve a realizar una prueba de impedancia, la cual en este momento teóricamente debería disminuir o al menos permanecer igual. A continuación, se realizan las curvas de polarización, se realizan por triplicado, primero 3 sin purga y luego 3 con purga siguiendo los pasos establecidos en el protocolo, el cual, establece que debe realizarse una verificación de estado antes de cada curva, la cual es similar a la que se mencionó anteriormente, pero ahora la prueba de OCP tendrá duración de 2 min.

En las curvas con purga, las purgas se realizan en los segundos:

150	280	360	400	419
200	310	380	407	424
240	340	390	414	429

...(hasta que la prueba acabe).

Para finalizar con la caracterización, se cierra la llave de paso de gases, se despresurizan el ánodo y el cátodo y se les quita la presión a las líneas.

4.2.11. Análisis de viscosidad de tintas

Las pruebas de viscosidad en tintas se realizaron siguiendo el mismo procedimiento que las pruebas con los solventes, excluyendo el uso del viscosímetro Viscolite 700 debido al gran volumen de muestra que este requiere para operar.

Utilizando el ViscoLab, se calculó la velocidad de corte para cada medición utilizando la ecuación de la viscosidad dinámica de un fluido newtoniano:

$$\gamma = \frac{\tau}{\mu} \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde γ es la velocidad de corte (s^{-1}), τ es el esfuerzo cortante (Pa), y μ es la viscosidad dinámica (Pa.s). Cada pistón del ViscoLab trabaja a un τ determinado.

Para el viscosímetro de Zeitfuchs, se utilizó la ecuación de la velocidad de corte en la pared interior, para un fluido newtoniano que fluye dentro de una tubería:

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi r^3} = \frac{4 \left(\frac{1000V_b}{t} \right)}{\pi r^3} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde γ es la velocidad de corte (s^{-1}), Q es el flujo volumétrico (mm^3/s), r es el radio interno del capilar (mm), V_b es el volumen del bulbo del viscosímetro (cm^3) y t es el tiempo de flujo (s). Para el modelo de viscosímetro Zeitfuchs utilizado, $V_b = 0.3 \text{ cm}^3$, y $r = 0.18 \text{ mm}$, según especificaciones del fabricante.

En la realización de las pruebas de viscosidad se utilizaron pipetas de polietileno para transferir las muestras de los viales a los viscosímetros y se pudo observar que la tinta de DMSO dejó menos restos en la pipeta que la tinta de etanol como se muestra en la Figura 49. Este fenómeno posiblemente se debe a las fuerzas de cohesión de etanol y DMSO, y a sus respectivas fuerzas de adhesión con la superficie interna de polietileno de la pipeta, debido a que ambos solventes son los principales componentes de la tinta, y son la única diferencia en la composición de ambas tintas. Una posible explicación es que las fuerzas cohesivas del etanol sean inferiores a las fuerzas adhesivas entre el etanol y el polietileno; y las fuerzas cohesivas del DMSO sean superiores a las fuerzas adhesivas entre el DMSO y el polietileno. Lo cual podría corroborarse con una prueba de ángulo de contacto, en

la cual se esperaría que en una superficie de polietileno el DMSO formara un ángulo superior que el que formaría el etanol en la misma superficie. Esto también está relacionado con la tensión superficial de cada solvente, ya que las fuerzas cohesivas son las responsables de la tensión superficial. El DMSO (42.09 mN/m a 25 °C) posee una mayor tensión superficial que el etanol (21.97 mN/m a 25 °C), por lo cual se puede decir que las fuerzas cohesivas del DMSO son superiores a las fuerzas cohesivas en el etanol. Por lo cual posiblemente entre mayor sea la tensión superficial del solvente utilizado en la tinta, ésta podrá superar más fácilmente las fuerzas adhesivas y dejar menos restos en la pipeta.

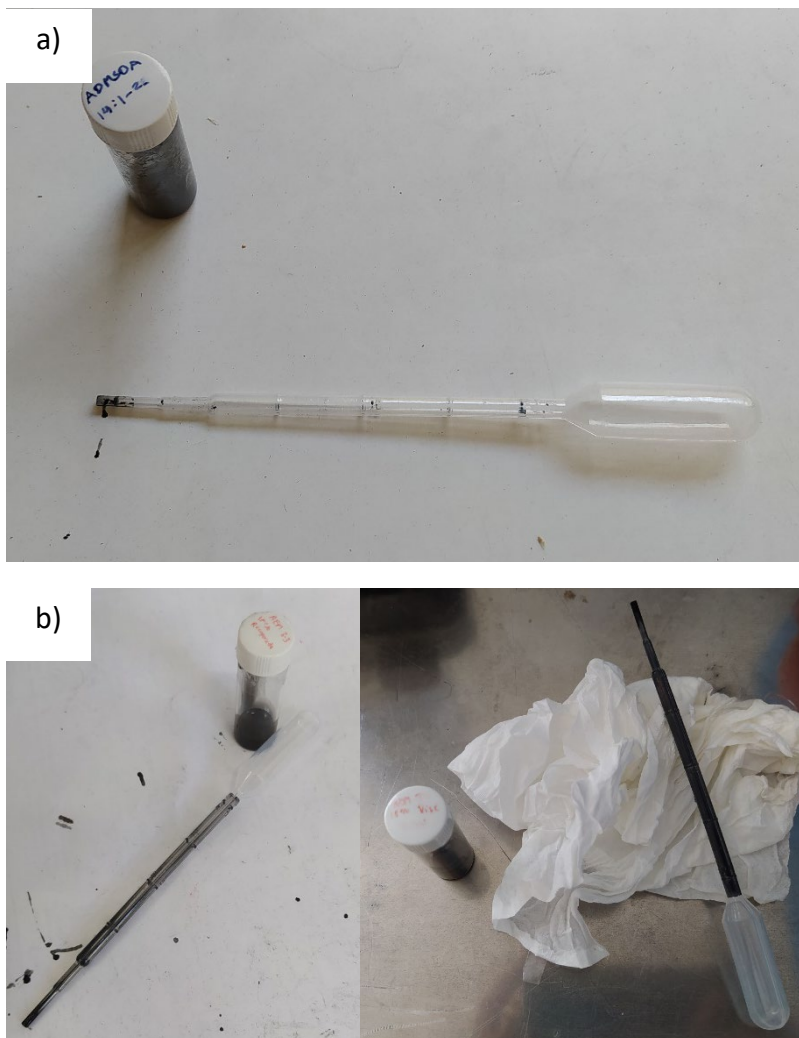


Figura 49. Adhesión de las tintas a las superficies de las pipetas. a) Tinta de DMSO y b) tinta de etanol.

4.2.12. Microscopía de capas catalíticas

Utilizando el FESEM se realizaron varias micrografías de las capas catalíticas de los distintos GDE fabricados. Éstas se realizaron a distintos aumentos, llegando hasta los 350 mil, utilizando las técnicas de electrones secundarios y electrones retrodispersados, con una distancia de trabajo de 8 mm y a un potencial de 10 kV. La preparación de la muestra y la operación del equipo para obtener el mejor contraste y enfoque en las imágenes fueron llevadas a cabo en las instalaciones del CIICAp. Utilizando el microscopio óptico se tomaron imágenes de las distintas CL a 50, 100 y 200 aumentos.

4.2.13. Análisis de tamaño de partículas en la capa catalítica

Se eligieron las micrografías con el aumento adecuado y la mejor definición para poder realizar los análisis de tamaño de partículas. Se siguieron 2 procedimientos distintos, uno para determinar la distribución del tamaño de las partículas de carbón Vulcan y otro para determinar la distribución de tamaño de las partículas de platino. El primero se aplicó a los 4 electrodos distintos estudiados. Y el último se aplicó a la micrografía con mejor definición, la cual fue del electrodo hecho con NMP. En ambos casos se utilizó el programa imageJ para analizar las imágenes. Para determinar la distribución del tamaño de las partículas de carbón Vulcan, se utilizaron imágenes obtenidas por la técnica de electrones secundarios, en las cuales es más fácil distinguir a las partículas de carbón. Se estableció primero la escala de referencia, tomando la propia escala en la esquina inferior derecha que proporciona el programa del SEM. Posteriormente se dibujaron óvalos y elipses delimitando el contorno de las partículas que visualmente se pudieron distinguir. Después utilizando el programa Excel y los datos de las mediciones del área de los óvalos y elipses obtenidas en ImageJ, se calcularon los diámetros de las partículas y se elaboraron histogramas que muestran la distribución del tamaño de las partículas de carbón Vulcan. Para determinar la distribución del tamaño de las partículas de platino, se utilizaron imágenes obtenidas por el método de electrones retrodispersados, ya que es ahí donde se pueden distinguir las partículas de platino. Al igual que en el método anterior, se estableció primero la escala de referencia. Después se utilizó la función de Bandpass filter para filtrar estructuras mayores a 40 pixeles y menores a 3. Posteriormente se utilizó la función Treshold para brindar un mejor contraste a la imagen y así poder distinguir las partículas de platino. Después se utilizó la función Analyze Particles, para obtener la cantidad y el área del plano diametral de cada una de las partículas de platino. Utilizando dichos datos y Excel, se calcularon los diámetros de cada partícula y se elaboró un histograma de la distribución del tamaño de las partículas de platino.

5. Resultados y discusión

En esta sección se describen los resultados obtenidos en las distintas pruebas experimentales: determinación de la viscosidad y densidad de los solventes; comparación de la estabilidad de las dispersiones de ionómero con distintos medios de dispersión; el análisis del efecto Tyndall en las dispersiones de ionómero; la determinación de la viscosidad de las tintas analizadas; la morfología de las CL; la caracterización electroquímica de los distintos ensambles; y se comparan con resultados reportados en literatura cuando ello fue posible.

5.1. Propiedades de solventes

Se realizaron mediciones de la densidad de cada solvente. Primero con el método de la micropipeta y después utilizando el matraz aforado de 25 mL, ambos descritos en la sección 4.2.1. A continuación, se muestran en la Tabla 11, Tabla 12 y Tabla 13 los resultados obtenidos.

Tabla 11. Determinación de la densidad de los distintos solventes utilizados como medios de dispersión mediante el método de la micropipeta.

	DMSO	IPA	DMF	NMP	EtOH	MeOH	H ₂ O
Masa 1 (g)	0.2820	0.1899	0.2420	0.2332	0.1899	0.1858	0.2573
Masa 2 (g)	0.2530	0.1896	0.2378	0.2348	0.2060	0.2115	0.2544
Masa 3 (g)	0.2470	0.1854	0.2399	0.2399	0.2069	0.2179	0.2527
Masa 4 (g)	0.2744	0.1856	0.2353	0.2565	0.1781	0.2183	0.2526
Densidad promedio (g/mL)	1.0564	0.7505	0.9550	0.9644	0.7809	0.8335	1.0170

Tabla 12. Determinación de la densidad de los distintos solventes utilizados como medios de dispersión mediante el método del matraz aforado de 25 mL.

	DMSO	IPA	DMF	NMP	EtOH	MeOH	H ₂ O
Masa (g)	27.4077	19.5772	23.5982	25.7082	19.6819	20.0128	24.9500
Densidad (g/mL)	1.0963	0.7831	0.9439	1.0283	0.7873	0.8005	0.9980

Tabla 13. Comparación de resultados de los dos métodos utilizados para la obtención del valor de densidad de los solventes.

Solvente	Densidad (g/mL)			Error %	
	Método de micropipeta	Método de matraz aforado	Literatura	Método de micropipeta	Método de matraz aforado
DMSO	1.0564	1.0963	1.1000	3.96	0.34
IPA	0.7505	0.7831	0.7850	4.39	0.24
DMF	0.9550	0.9439	0.9500	0.53	0.64
NMP	0.9644	1.0283	1.0300	6.37	0.16
EtOH	0.7809	0.7873	0.7890	1.03	0.22
MeOH	0.8335	0.8005	0.7920	5.24	1.07
H₂O	1.0170	0.9980	0.9980	1.90	0.00

Como se observa en la Tabla 13 las mediciones de densidad con el método del matraz aforado dieron mejores resultados, presentando errores menores a 1.08 %, mientras que con el método de la micropipeta se presentaron errores de hasta 6.37 %. Se pudo comprobar que los valores de densidad obtenidos de forma experimental eran prácticamente idénticos a los reportados en la literatura, por lo cual se pudo optar por utilizar los valores de la literatura para los posteriores cálculos con la seguridad de que los solventes son puros y los datos de densidad son correctos.

También se determinó la viscosidad de los solventes mediante distintos métodos. En la Tabla 14 se muestran los resultados de las mediciones de viscosidad de los solventes utilizando el viscosímetro resonante. Y en la Tabla 15 se muestra la comparación de las mediciones de viscosidad por tres distintos los métodos utilizados.

Tabla 14. Viscosidad de los solventes, obtenidas con el viscosímetro resonante.

Solvente	Densidad (g/mL)	Viscosidad en literatura a 25 °C (cP)	Viscosidad experimental sin densidad a 25 °C aprox. (cP)	Viscosidad experimental con densidad a 25 °C aprox. (cP)
H₂O	0.998	0.895	0.870	0.900
IPA	0.785	2.038	1.610	2.130
DMSO	1.100	2.000	2.240	2.100
DMF	0.950	0.802	0.730	0.750
NMP	1.030	1.927	1.740	1.760
EtOH	0.789	1.074	0.870	0.900
MeOH	0.792	0.544	0.460	0.590

Se pudo observar que el valor obtenido en la medición de viscosidad realizada tomando en cuenta el valor de la densidad fue más cercano a los valores reportados en la literatura que cuando no se considera el valor de la densidad, Por lo tanto, se decidió que serían los valores medidos utilizando la densidad los que se utilizarían para su posterior comparación con las mediciones obtenidas con otros métodos.

Tabla 15. Comparación de la viscosidad de los solventes obtenida por distintos métodos.

	Viscolite ≈25 °C (cP)	Viscosímetro Zeitfuchs 25 °C (cP)	ViscoLab 25 °C (cP)	Literatura 25 °C	Error %		
					Viscolite	Zeitfuchs	ViscoLab
IPA	2.13	2.08	2.02	2.04	4.41	1.96	0.98
DMSO	2.10	2.00	1.98	2.00	5.00	0.00	1.00
EtOH	0.90	1.10	1.16	1.07	15.89	2.80	8.41
DMF	0.75	0.81	0.89	0.80	6.25	1.25	11.25
NMP	1.76	1.69	1.73	1.65	6.67	2.42	4.85
MeOH	0.59	0.55	0.57	0.54	9.26	1.85	5.56
H₂O	0.90	0.90	0.92	0.90	0.00	0.00	2.22
Error % promedio					6.78	1.47	4.90

En la Tabla 15 puede observarse que se obtuvo un menor error porcentual promedio al utilizar el método del viscosímetro de Zeitfuchs con 1.47 %, seguido por el ViscoLab con 4.90 % y finalmente el Viscolite con 6.78 %. Ambos, el viscosímetro Zeitfuchs y el ViscoLab son los que utilizan una menor cantidad de muestra para realizar la medición de viscosidad, lo cual es muy útil para las pruebas de viscosidad en las tintas de AEMFC a nivel laboratorio, debido que suelen fabricarse en pequeñas cantidades (aproximadamente 1 mL de tinta para la fabricación de cada electrodo de 9 cm² de área). Además de que la muestra de tinta, al ser tan pequeña, después de haberle realizado las pruebas de viscosidad, ya no es útil debido a que en el proceso existen pérdidas de solvente por evaporación a temperatura ambiente y pérdidas de los sólidos contenidos en la tinta que se adhieren a las superficies de los viscosímetros. De esta forma, al utilizar viscosímetros que requieren pequeñas cantidades de muestra, las pérdidas de tinta son menores y así se evitan costos extra.

Los datos obtenidos de la viscosidad de los solventes sirvieron para corroborar los datos de la literatura y para utilizarlos como referencia en la caracterización de la tinta catalítica.

5.2. Propiedades de dispersiones de ionómero

Se observaron las dispersiones de ionómero en función del tiempo, preparadas con los nuevos solventes: DMSO, NMP, DMF e IPA para identificar su estabilidad. También se compararon con las dispersiones anteriormente preparadas en el INEEL, con etanol y metanol.

En la Figura 50 y Figura 51 se observan las dispersiones de ionómero justo después de haber sido preparadas.

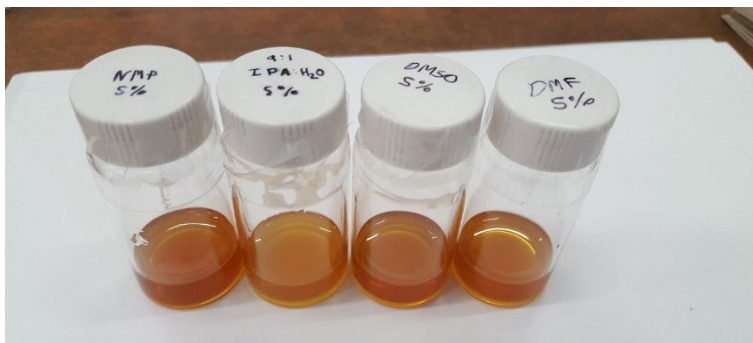


Figura 50. Dispersiones de ionómero preparadas con los nuevos solventes.

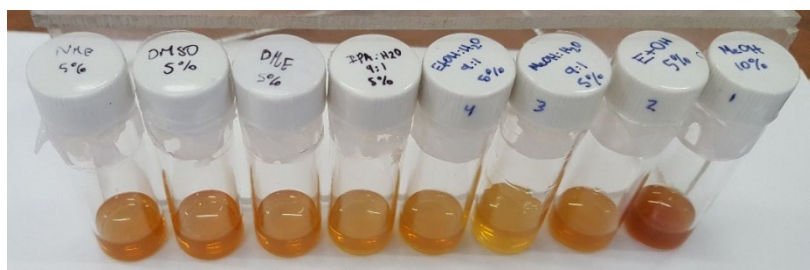


Figura 51. Todas las dispersiones de ionómero preparadas: NMP, DMSO, DMF, IPA:H2O (9:1), EtOH:H2O (9:1), MeOH:H2O, EtOH, MeOH.

A continuación, en las Figuras 52, 53 y 55 se muestran imágenes de la evolución de las distintas dispersiones de ionómero a través del tiempo, lo cual nos sirve para analizar su estabilidad.

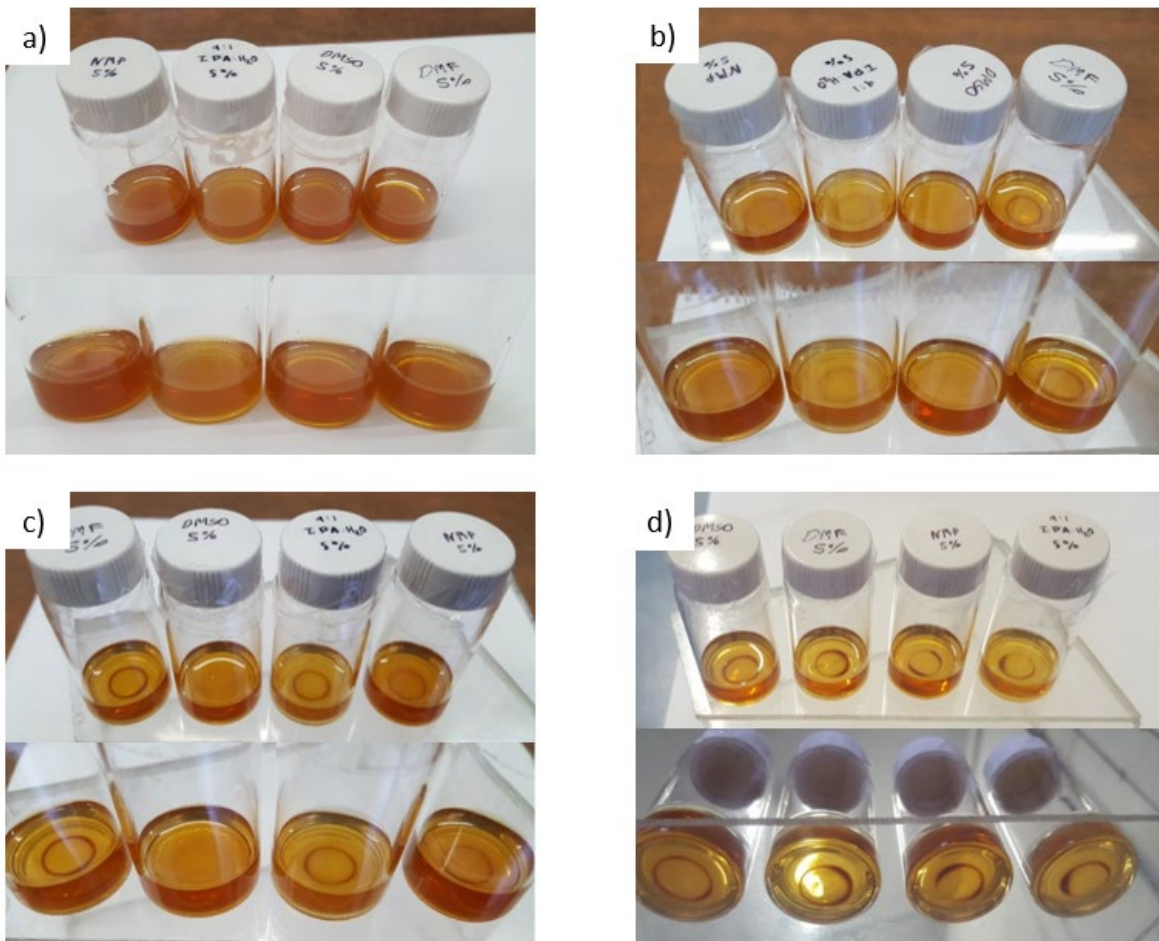


Figura 52. Observación de la sedimentación de las dispersiones de ionómero con los nuevos solventes. a) 0 días, b) 3 días, c) 6 días y d) 43 días

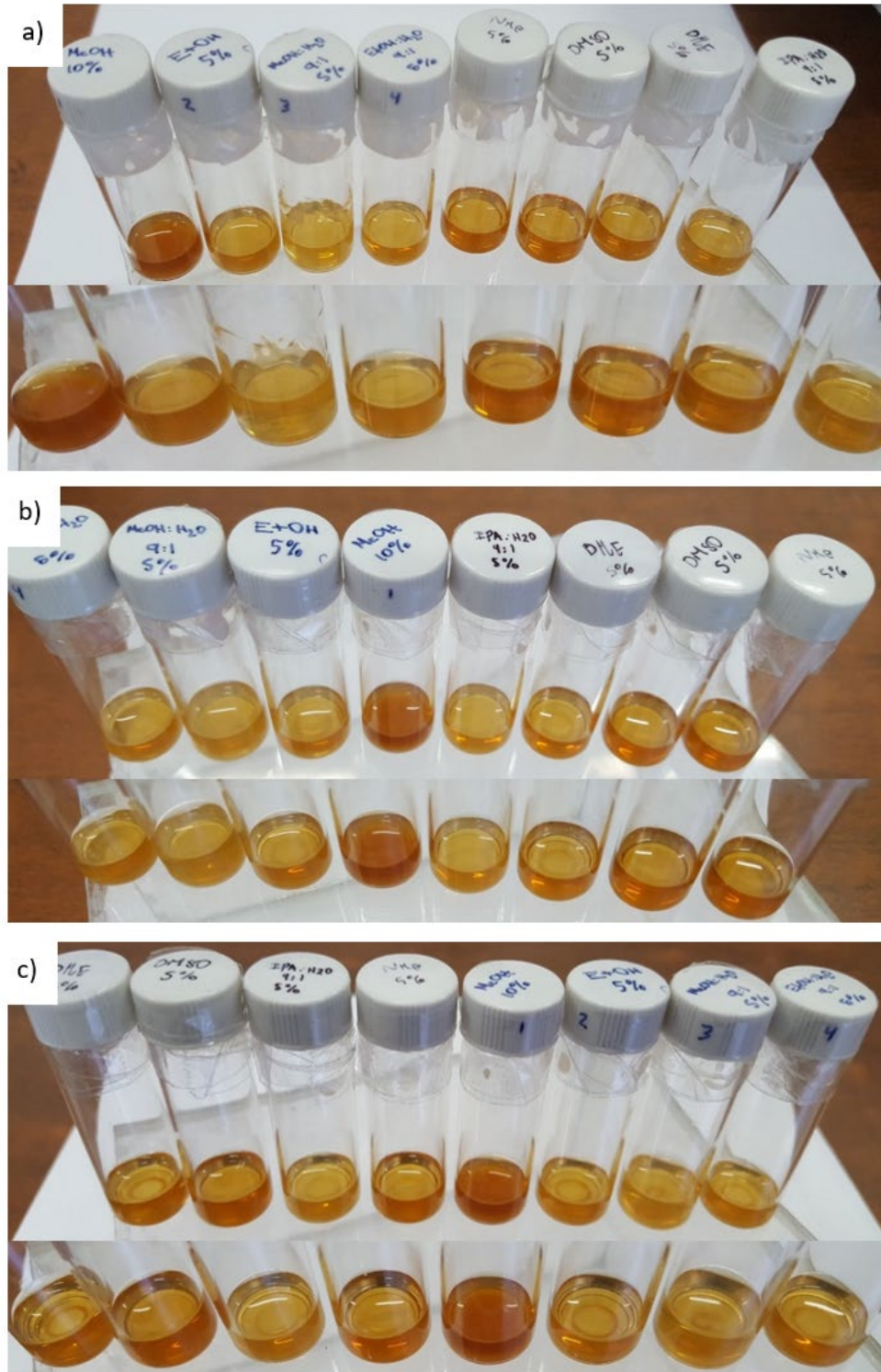


Figura 53. Observación de la sedimentación de todas las dispersiones de ionómero a) 0 días, b) 3 días, c) 6 días.

Se observa en la Figura 50, Figura 51, Figura 52 y Figura 53 que las dispersiones de los solventes polares apróticos (DMSO, NMP, DMF) son más oscuras, esto posiblemente se debe a la densidad de los solventes, ya que todas las dispersiones se prepararon a un mismo porcentaje en masa (a excepción de la dispersión de metanol con ionómero al 10 wt%), utilizando volúmenes iguales de cada solvente para así obtener volúmenes similares de cada dispersión, y como estos solventes apróticos poseen una densidad mayor a la de los otros solventes, sus dispersiones poseen mayor masa de ionómero por unidad de volumen de dispersión. Además de que el NMP no es completamente transparente a la vista, sino que presenta una ligera coloración amarillenta, como se muestra en la Figura 54.

En la Figura 52 se puede observar que, al comparar las dispersiones de ionómero preparadas con los nuevos solventes, la dispersión de DMSO es la más estable, ya que presenta menor sedimentación visible a través del tiempo, permaneciendo sin mostrar sedimentación alguna a los 3 días de haber sido mezclada en el baño ultrasónico, y mostrando sedimentación a los 6 días. Mientras las otras tres dispersiones mostraron sedimentación desde los 3 días.

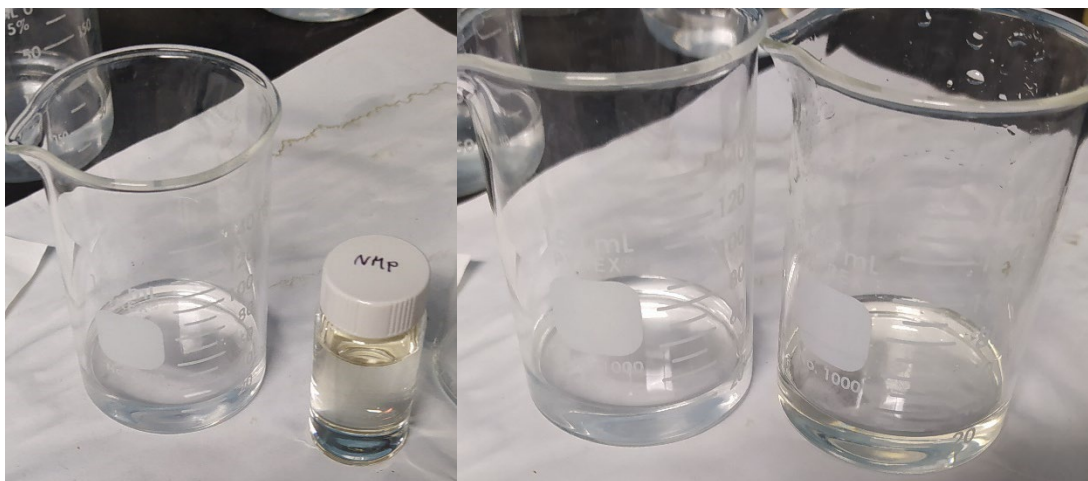


Figura 54. Comparación de la coloración amarilla del NMP con la apariencia transparente del etanol. En la imagen de la izquierda el vaso de precipitados contiene etanol y el vial NMP, en la imagen de la derecha el vaso de precipitados del lado izquierdo contiene etanol y el vaso de precipitados de la derecha contiene NMP.

Es posible observar también en la Figura 53 que la dispersión de etanol y la de DMF presentan sedimentación visible tras haber transcurrido 3 días. Mientras que en ese momento en las demás dispersiones aún no se aprecia sedimentación. También se observa que tras 6 días todas las dispersiones presentan sedimentación a

excepción de la de DMSO, en la cual no es posible observar sedimentación alguna, pero que de acuerdo a los resultados de la Figura 52 es posible que sí exista y tal vez no es posible observarla debido al tamaño menor de los viales utilizados.

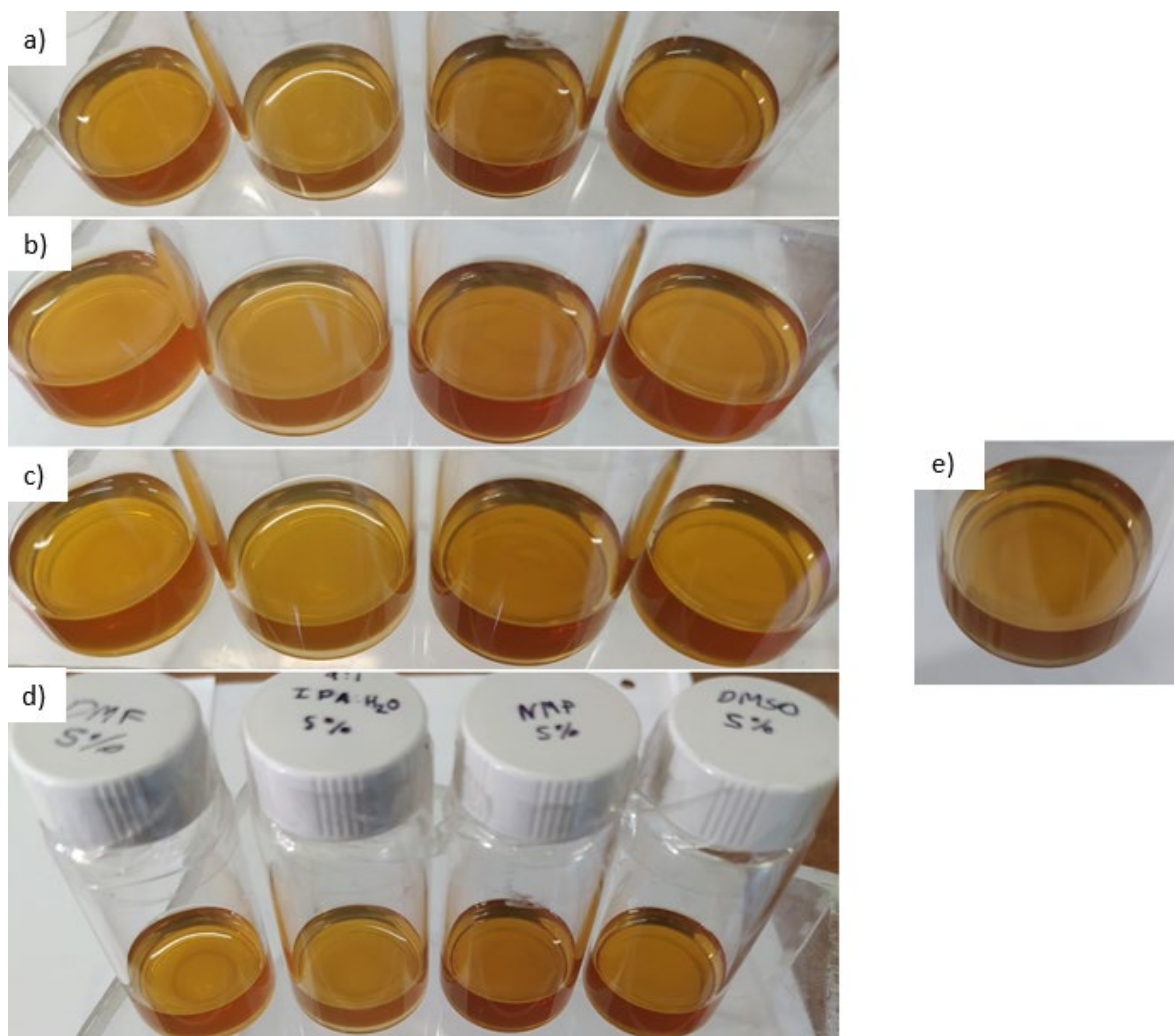


Figura 55. Observación de la sedimentación de las nuevas dispersiones de ionómero. a) 7 horas, b) 25 horas, c) 30 horas y d) 46 horas, y e) vista de la primer notable sedimentación en la dispersión de DMF tras haber transcurrido 30 horas del mezclado de las dispersiones mediante baño ultrasónico.

Se realizó una segunda prueba de estabilidad con las dispersiones de los nuevos solventes, se analizaron durante 7 horas de un mismo día sin percibir cambio alguno. Los cambios fueron notables hasta haber transcurrido 30 horas, es decir al día siguiente, siendo la dispersión de DMF la primera en mostrar cambios. Seguida por la de IPA y la de NMP, las cuales muestran sedimentación tras 46 horas, permaneciendo la dispersión de DMSO sin cambio aparente tras 46 horas. Dichos resultados se muestran en la Figura 55. Los resultados de esta segunda prueba

corroboran lo observado en las pruebas anteriores y dan un margen más preciso del tiempo de sedimentación de cada una de las nuevas dispersiones.

Comparando estos resultados con los datos de viscosidad de los medios de dispersión, puede observarse una relación entre el tiempo de sedimentación y la viscosidad de los medios de dispersión.

Se midió también la densidad de las dispersiones de ionómero, para el cálculo en la preparación de las tintas. La densidad de las dispersiones se midió con el método de la micropipeta, debido a que se requiere una menor cantidad de volumen (< 10 mL) de dispersión que la que se usa con el método del matraz, además de que en la preparación de las tintas la dispersión de ionómero se añade utilizando también la micropipeta. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 16 y Tabla 17.

Tabla 16. Cálculo de densidad de las dispersiones de ionómero con los nuevos solventes mediante el método de la micropipeta.

	DMSO 5 wt%	IPA:H2O 9:1 5 wt%	DMF 5 wt%	NMP 5 wt%
Masa 1	0.2828	0.2016	0.2473	0.2681
Masa 2	0.2790	0.2025	0.2458	0.2687
Masa 3	0.2816	0.2037	0.2464	0.2648
Masa 4	0.2721	0.2037	0.2539	0.2683
Densidad promedio (g/L)	1.1155	0.8115	0.9934	1.0699

Tabla 17. Densidad calculada de las dispersiones de ionómero.

Solvente en la dispersión	Densidad de la dispersión (g/L)
DMSO 5 wt%	1.1155
IPA:H2O 9:1 5 wt%	0.8115
DMF 5 wt%	0.9934
NMP 5 wt%	1.0699
EtOH 5 wt%	0.7210
EtOH:H2O 9:1 5 wt%	0.8608
MeOH:H2O 9:1 5 wt%	0.8430
MeOH 10 wt%	0.8250

5.3. Efecto Tyndall

Después de preparar las dispersiones de ionómero, al instante de retirarlas del baño ultrasónico, todas se apreciaban homogéneas a simple vista. Tras analizarlas utilizando un láser comercial, pudo observarse el efecto Tyndall lo cual indica que no se trataba de soluciones verdaderas, así pudo determinarse que en ese momento las dispersiones de ionómero se encontraban en un estado de suspensión o estado coloidal, ya que a simple vista no se aprecian las partículas de ionómero dispersas, pero éstas sí logran dispersar la luz del láser. Esto puede observarse en la Figura 56.

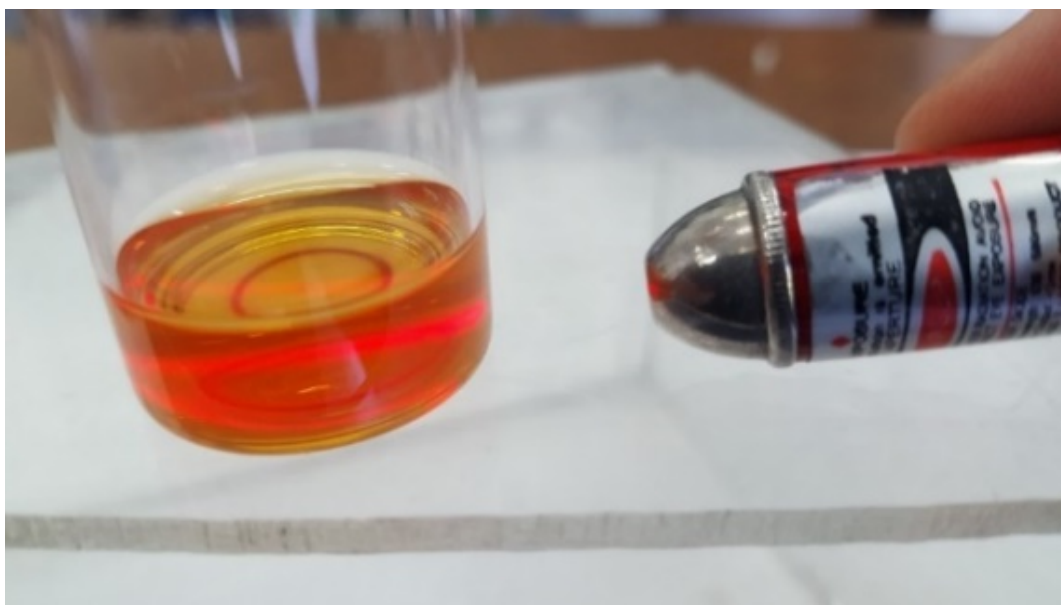


Figura 56. Efecto Tyndall presente en las dispersiones de ionómero.

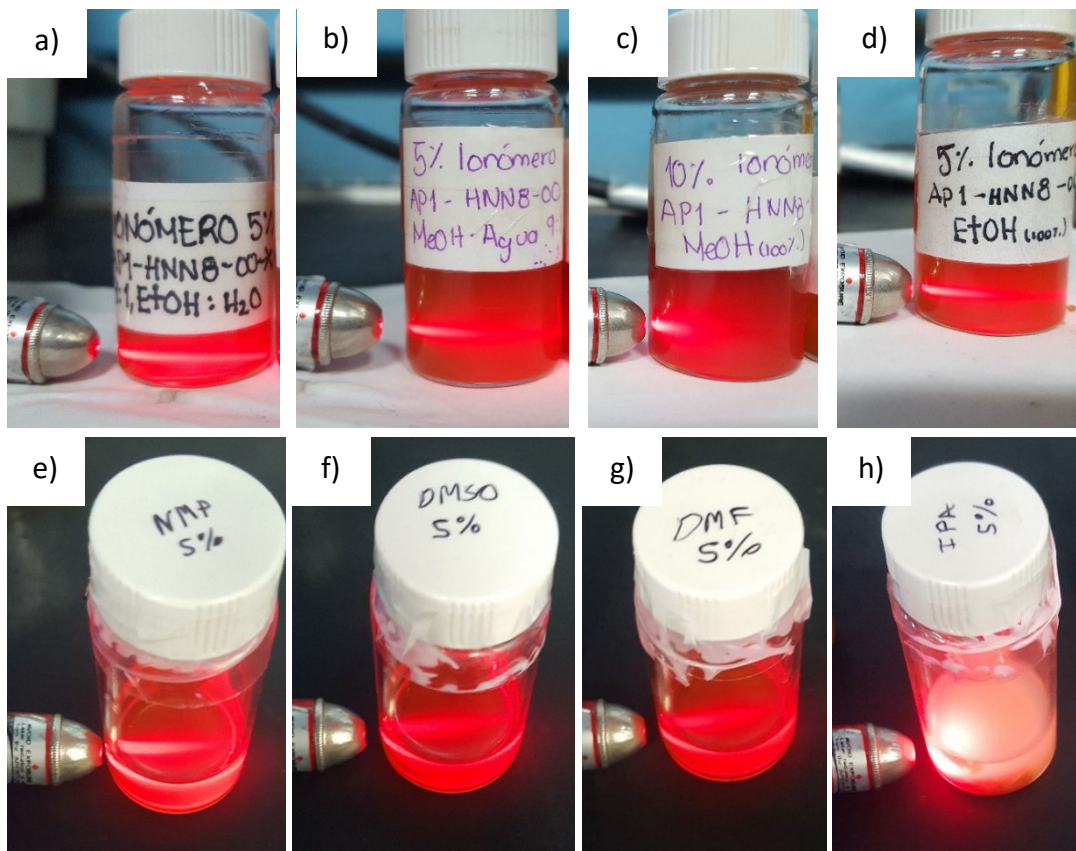


Figura 57. Dispersiones de ionómero recién preparadas presentando el efecto Tyndall.

Tras haber permanecido estáticas más de 43 días, las dispersiones presentaban sedimentación y tenían una apariencia más clara, éstas se volvieron a analizar observando aún la presencia del efecto Tyndall en todas ellas.



Figura 58. Dispersión de ionómero con DMF presentando el efecto Tyndall después de más de 43 días de almacenamiento.

Se realizó una prueba intentando dispersar 0.2711 g de ionómero (lo correspondiente para la preparación de aproximadamente < 6mL de dispersión 5 wt% con NMP) agregando primero unas gotas de NMP < 1mL, en más de 40 mL de agua destilada. No fue posible dispersar en su totalidad el ionómero, permaneciendo una parte de este en el fondo del vaso. En la parte superior la dispersión se observaba completamente transparente a simple vista. Utilizando el láser se determinó que parte del ionómero se dispersó en la mezcla de agua y NMP, pero no se formó una solución. Se muestra en la Figura 59.

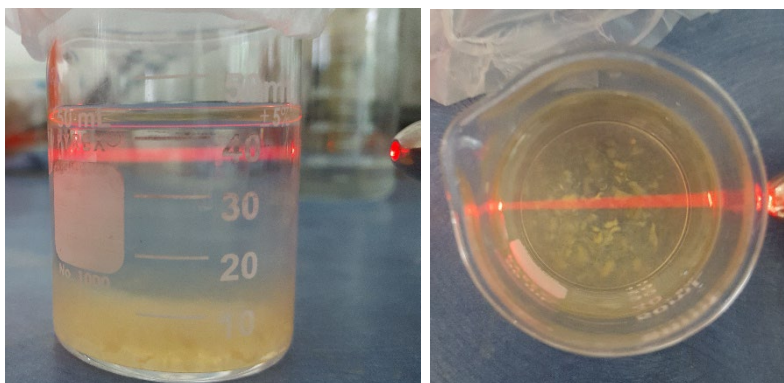


Figura 59. Dispersión de ionómero en agua.

Se tomó una muestra de la dispersión en la parte superior del vaso y se transfirió a un vial. Se llenó otro vial con agua destilada, y se analizaron ambos con la prueba del láser, mostrando la dispersión de ionómero el efecto Tyndall, mientras que el agua no lo mostró.

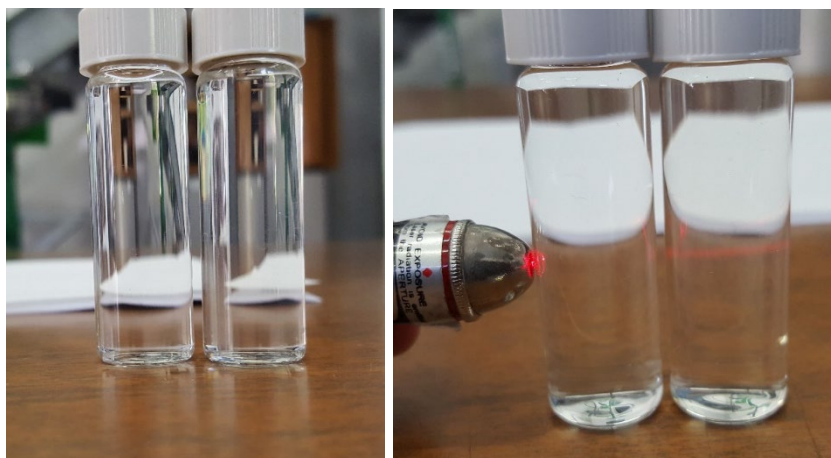


Figura 60. Comparación de vial con agua destilada (izquierda) y vial con dispersión de ionómero en agua destilada (derecha).

Como se mencionó en la sección 1.6.2., el ionómero HMT-PMBI fue sintetizado con el objetivo de que a diferencia del bencimidazol, fuera químicamente estable e insoluble en agua. Puede ser debido a estas propiedades que no fue posible disolver al ionómero en ninguno de los solventes y mezclas de solvente utilizados y solo fue posible dispersarlo. Un aspecto importante de resaltar es que el ionómero no se pudo dispersar en isopropanol puro, pero al agregar agua en la proporción IPA:H₂O 9:1 sí se dispersó. Es decir, no se dispersó en un medio de $\epsilon = 19.1$, pero sí en un medio de una constante dieléctrica aproximada de $\epsilon = 25$. En la Tabla 18 se presenta la constante dieléctrica de los distintos solventes y mezclas de solventes utilizados.

De esta forma puede establecerse un intervalo de valores de constante dieléctrica para medios de dispersión dentro del cual es posible que el ionómero se disperse, considerando que el ionómero no pudo dispersarse en agua ($\epsilon = 78.6$) y tomando en cuenta los medios de dispersión en los que sí pudo dispersarse: el de menor constante dieléctrica que fue la mezcla de IPA:H₂O 9:1 ($\epsilon = 25$); y el de mayor constante dieléctrica el DMSO ($\epsilon = 47.1$). Entonces, para dispersar el ionómero sería posible utilizar un medio de dispersión con una constante dieléctrica $25 \leq \epsilon \leq 47.1$. Tal vez sea posible ampliar aún un poco más este intervalo considerando que no se utilizaron medios de dispersión con constantes dieléctricas entre 19.1 y 25 ni entre 47.1 y 78.6, lo cual ayudaría a terminar de delimitar el intervalo.

Tabla 18. Constante dieléctrica de solventes y mezclas de solventes utilizados.

Solvente o mezcla de solventes	Constante dieléctrica a 25 °C
Isopropanol	19.1
Etanol	24.7
IPA:H₂O 9:1	25*
EtOH:H₂O 9:1	27.9
NMP	32.2
Metanol	32.8
MeOH:H₂O 9:1	40.4
DMF	37.9
DMSO	47.1
Agua	78.6

Datos tomados de Wohlfarth [89,90].

* La constante dieléctrica de la mezcla IPA:H₂O 9:1 se aproximó basándose en la fracción másica de sus componentes [91–93].

5.4. Morfología de la capa catalítica

La Figura 61 muestra imágenes de las CL de los electrodos, obtenidas mediante el FESEM a 100 aumentos. Dichos electrodos fueron fabricados específicamente para su estudio mediante técnicas de microscopía, y no fueron utilizados en pruebas electroquímicas, no fueron humectados ni activados. Los aumentos, escala, distancia focal y la técnica y potencial utilizados en cada imagen, se muestran en la parte inferior de cada una de ellas.

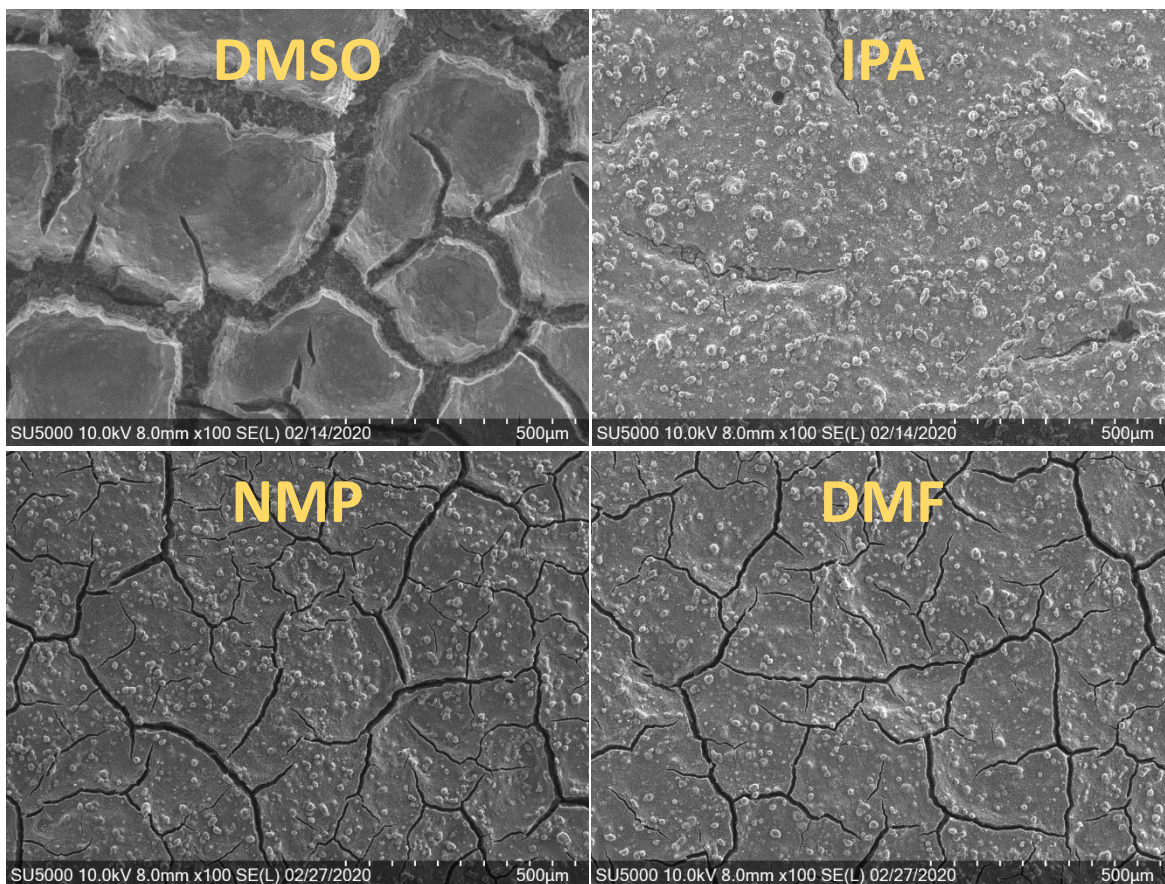
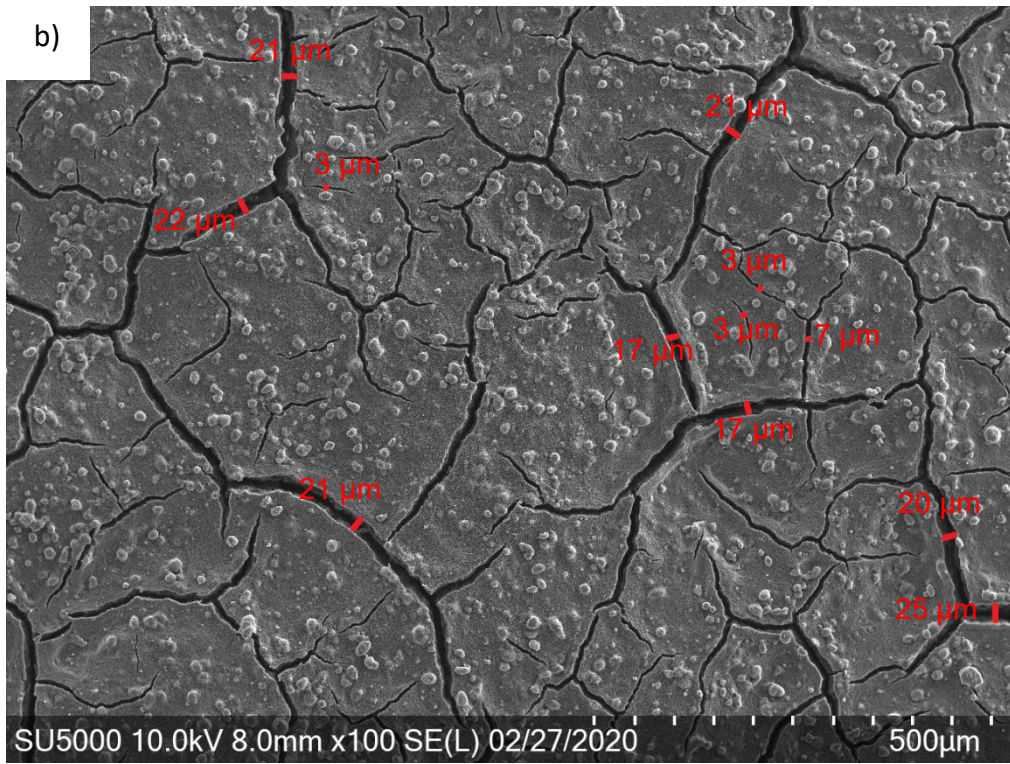
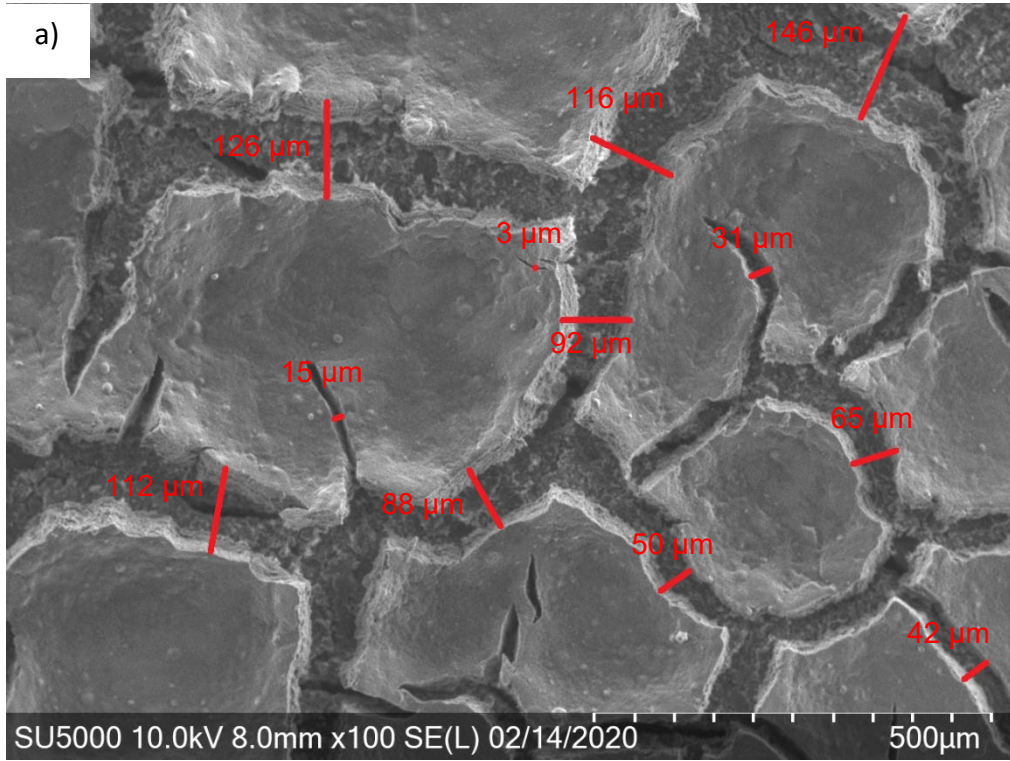


Figura 61. Imágenes de las capas catalíticas de los electrodos fabricados con los nuevos solventes obtenidas mediante FESEM.



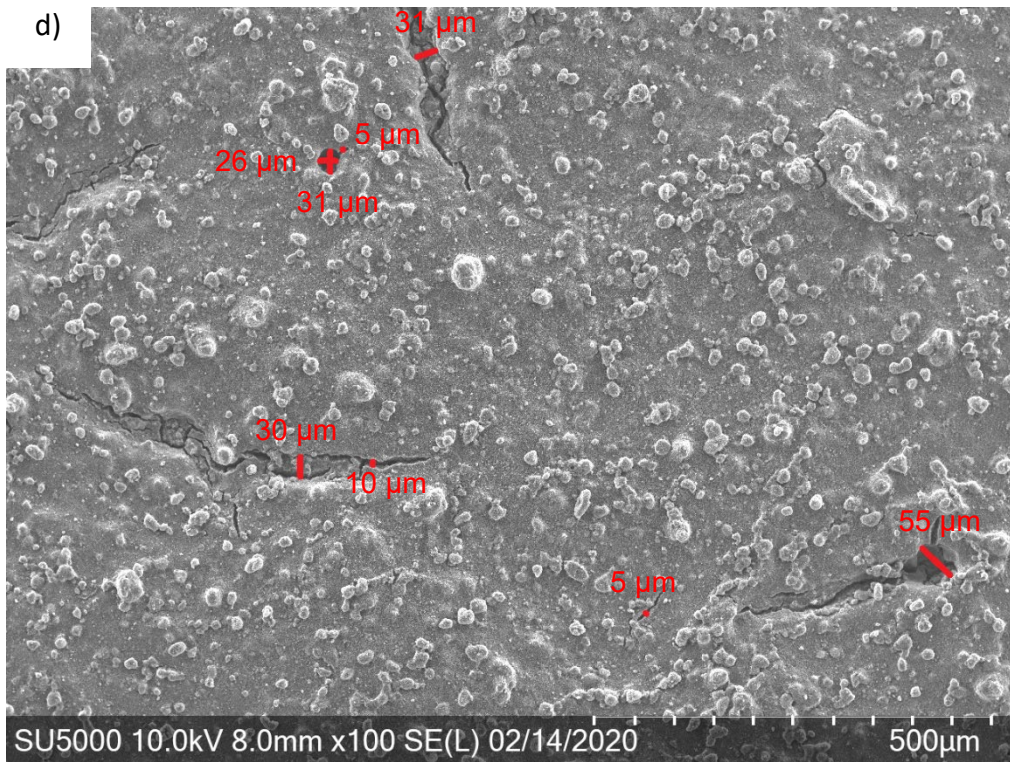
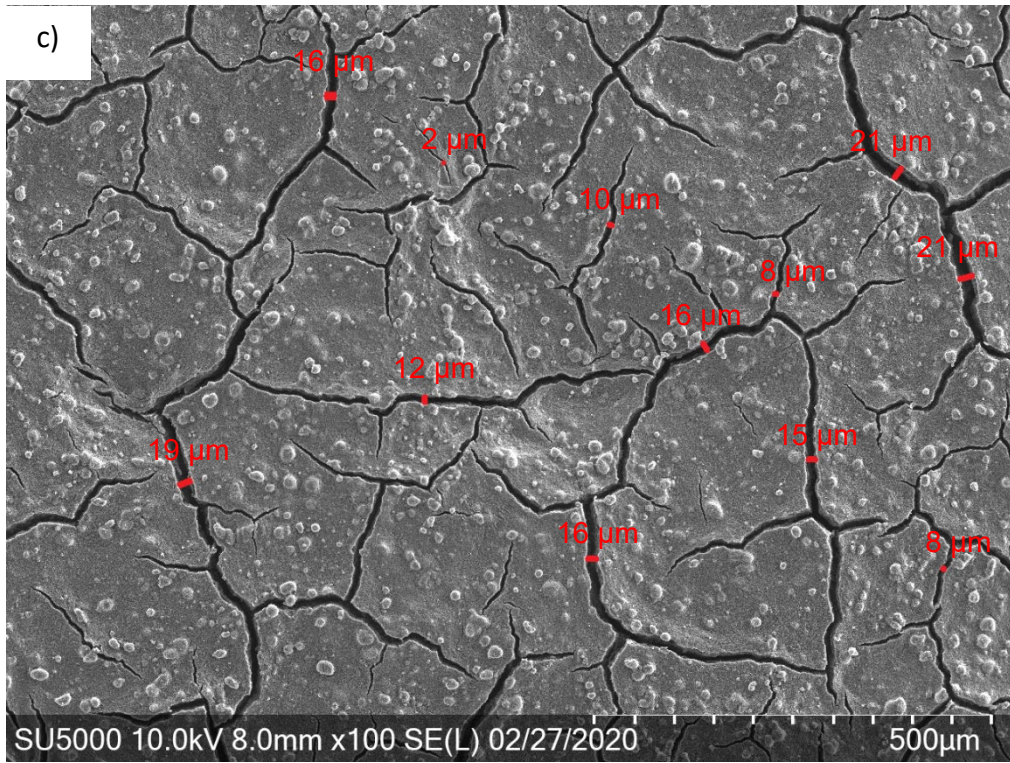
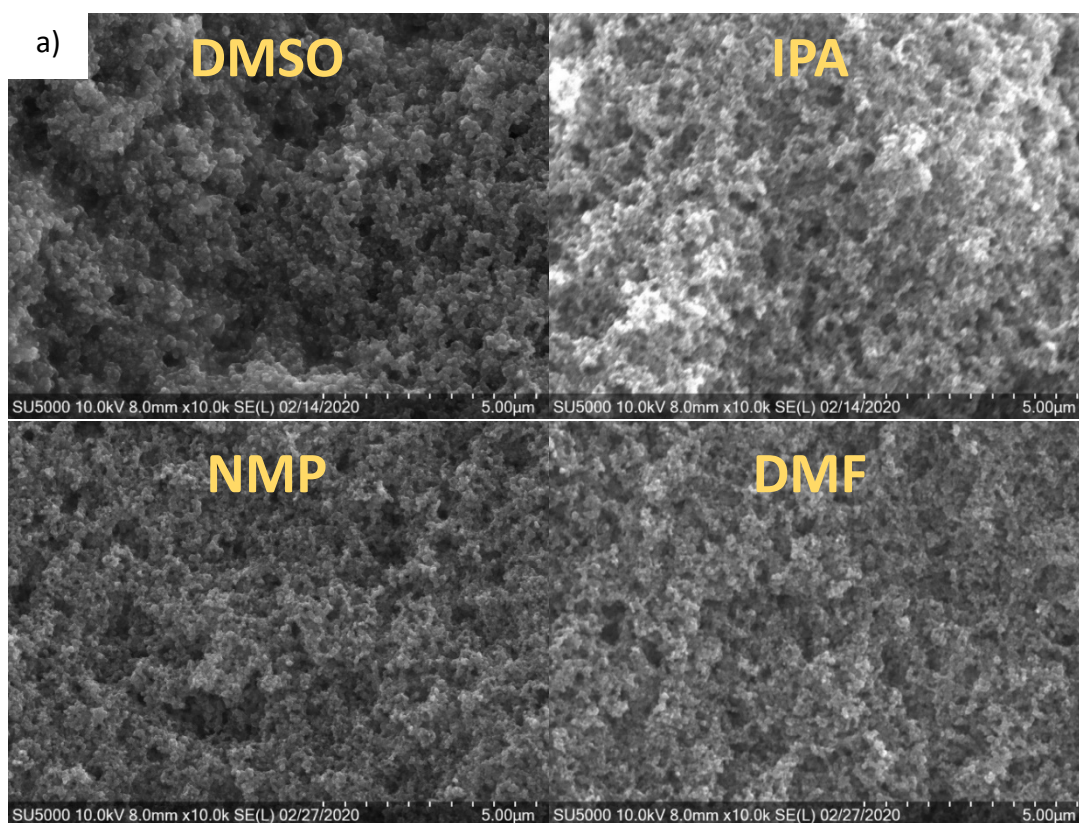


Figura 62. Imágenes de las CL con mediciones de algunas de sus grietas. a) DMSO, b) NMP, c) DMF y d) IPA.

En la Figura 61 y la Figura 62 se pueden observar las principales diferencias en la morfología de las distintas CL fabricadas con tintas con los nuevos solventes. Se puede observar que en la CL fabricada con la tinta de DMSO se observan grietas anchas, que alcanzan hasta los 146 μm de ancho, a comparación de las grietas presentes en las CL de NMP y DMF, que alcanzan un ancho de 25 μm y 21 μm , respectivamente. La CL de IPA tiene una apariencia menos agrietada, con algunas grietas aparentemente menos profundas de aproximadamente 30 μm de ancho, y otras pequeñas más profundas de 10 μm de ancho. Esta última CL presenta mayor cantidad de cúmulos, de tamaño superior a los presentes en las CL de NMP y DMF, y presenta algunos agujeros. Las CL de NMP y DMF tienen una apariencia muy similar, presentan muchas grietas poco anchas y cúmulos pequeños.

La transferencia de reactivos y productos a través del electrodo se ve favorecida debido a las grietas y los poros, por lo cual se puede esperar mejores desempeños al utilizar electrodos con mayor cantidad de grietas y poros. A pesar de esto, la literatura también habla de que las grietas proporcionan una menor durabilidad a los electrodos, por lo cual no son la estructura más deseada para la superficie de las CL [65].



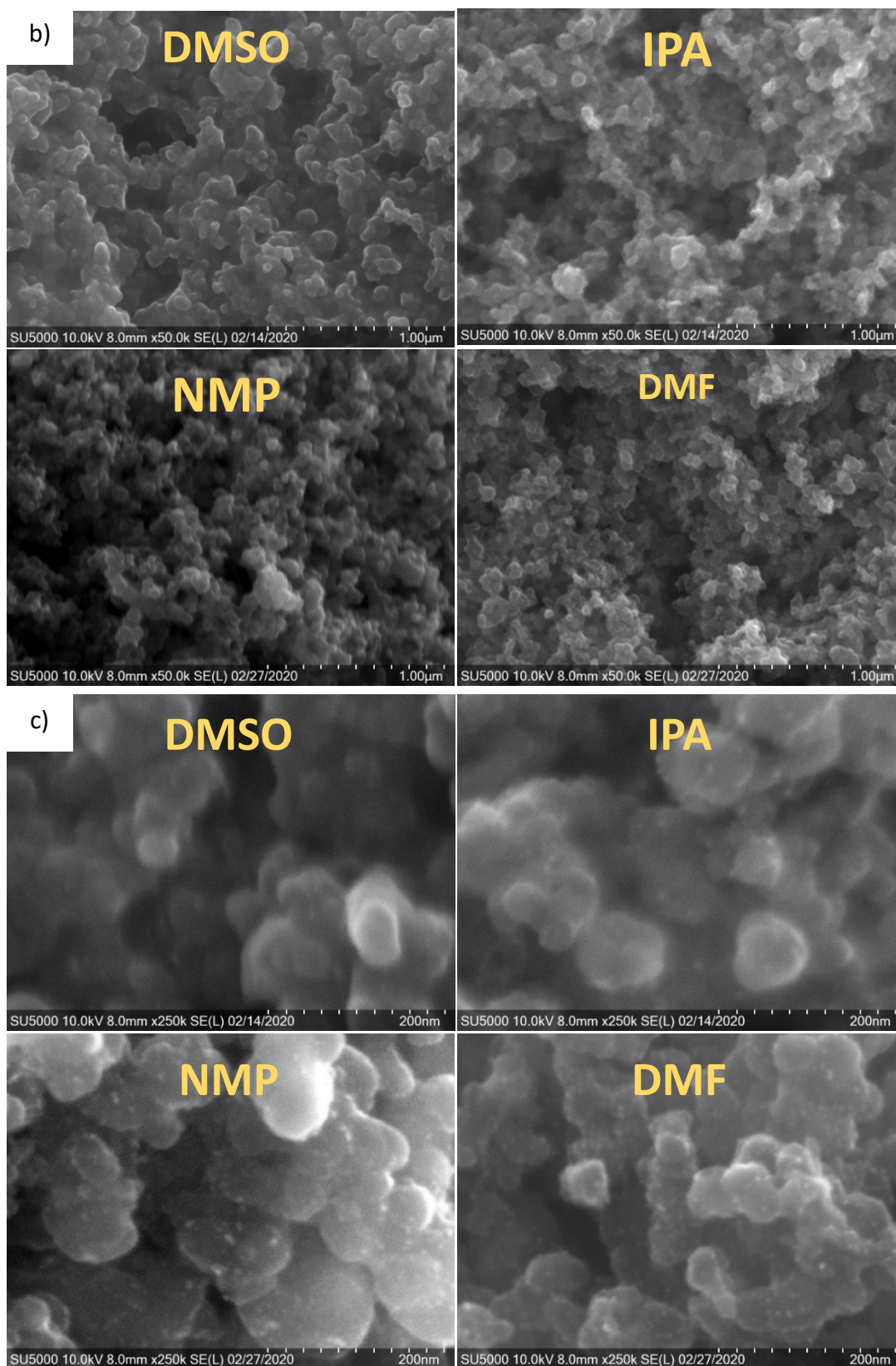


Figura 63. Imágenes obtenidas por FESEM de las 4 distintas CL a a)10000 X,b) 50000 X y c) 250000 X

En la Figura 63 a) todas las CL se ven muy similares, con la única diferencia del contraste y brillo aplicado al tomar las imágenes, ya no se observan diferencias notables entre las cuatro distintas CL como en la Figura 62. En la Figura 63 b) es posible apreciar partículas grises de forma esférica en todas las CL, de un tamaño del orden de decenas de nm. En la Figura 63 c) en las cuatro distintas capas catalíticas pueden observarse unos pequeños puntos brillantes sobre las partículas esféricas más grandes que ellos, dichos puntos son de un tamaño del orden de nanómetros.

Ngo et al. analizó imágenes de SEM de CL hechas a base de Pt/C 38 wt% (Johnson Matthey®), y describe que en sus imágenes obtenidas mediante la técnica de SE, las partículas grises con diámetros de 60 a 80 nm son partículas del soporte de carbono, y los puntos brillantes con tamaño <5 nm son partículas Pt [52,94]. Según información del proveedor del catalizador utilizado en este trabajo (Fuel Cell Store®), las partículas de carbón Vulcan tienen un tamaño de partícula promedio de 50 nm, y las de Pt de 2 a 3 nm. Por lo cual, de las observaciones anteriores se deduce que las partículas esféricas más grandes observadas en la Figura 63 son partículas del soporte de carbono del catalizador, el carbón Vulcan, y los pequeños puntos brillantes son las partículas de platino presentes en el catalizador. Se realizaron mediciones de los tamaños de las partículas de carbón Vulcan de las 4 CL obteniendo los resultados presentes en la Figura 64. Las mediciones se realizaron a partir de las imágenes de FESEM como se describe en la sección 4.2.13.

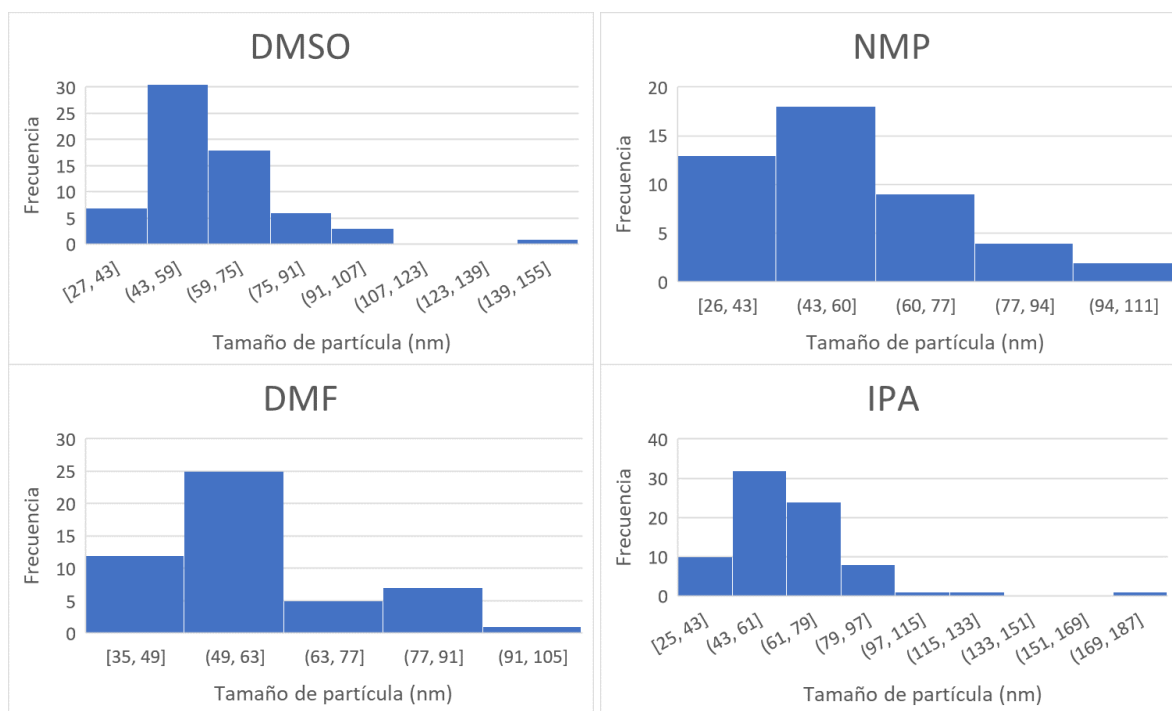
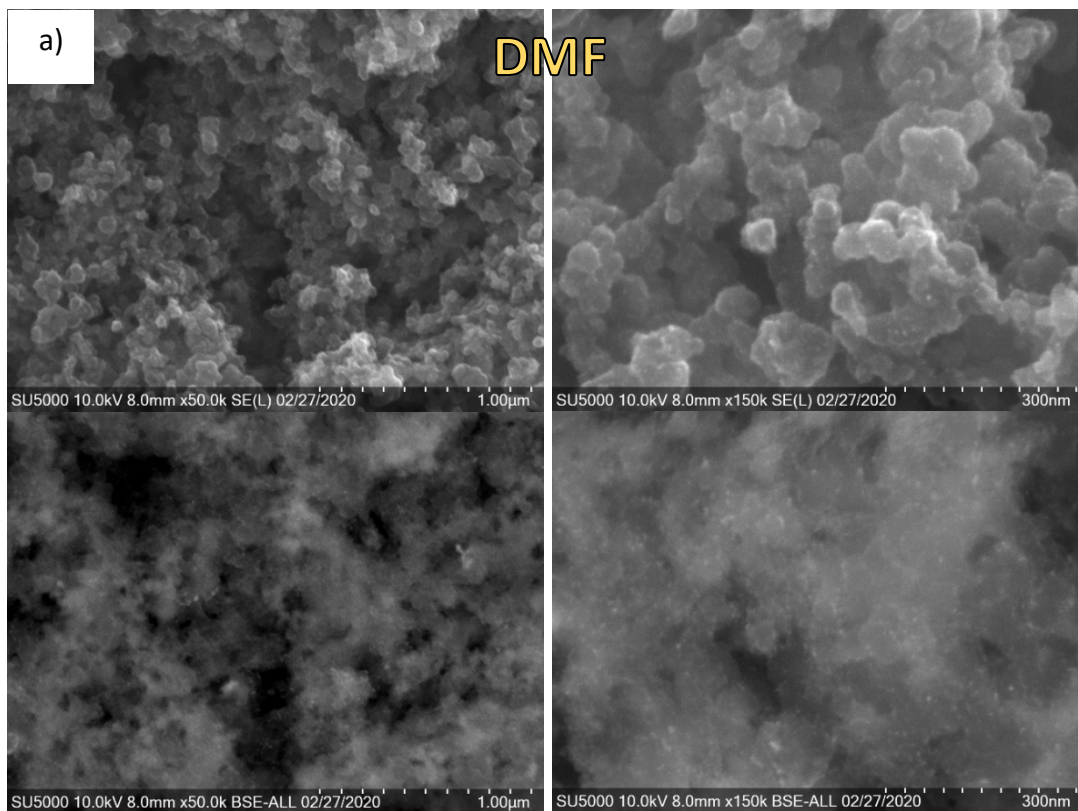


Figura 64. Distribución de tamaño de partícula obtenido mediante el análisis de las imágenes obtenidas por FESEM de las CL.

En la Figura 64 se puede observar la distribución de tamaño de partícula de carbón Vulcan. De esta forma se comprobó que el tamaño promedio de partícula de carbón Vulcan es cercano a los 50 nm, ya que para las 4 CL; DMSO, NMP, DMF, e IPA, las mayores frecuencias de tamaño de partícula se presentaron en los rangos 43-59, 43-60, 49-63 y 43-61 nm, respectivamente.

Para corroborar que las pequeñas partículas que se aprecian sobre el soporte de carbono son partículas de Pt y también poder observarlas mejor, se utilizó la técnica de BSE. En la Figura 65 y la Figura 66 se presentan imágenes de SE y BSE de las CL a distintos aumentos, donde se pueden apreciar las nanopartículas de Pt.



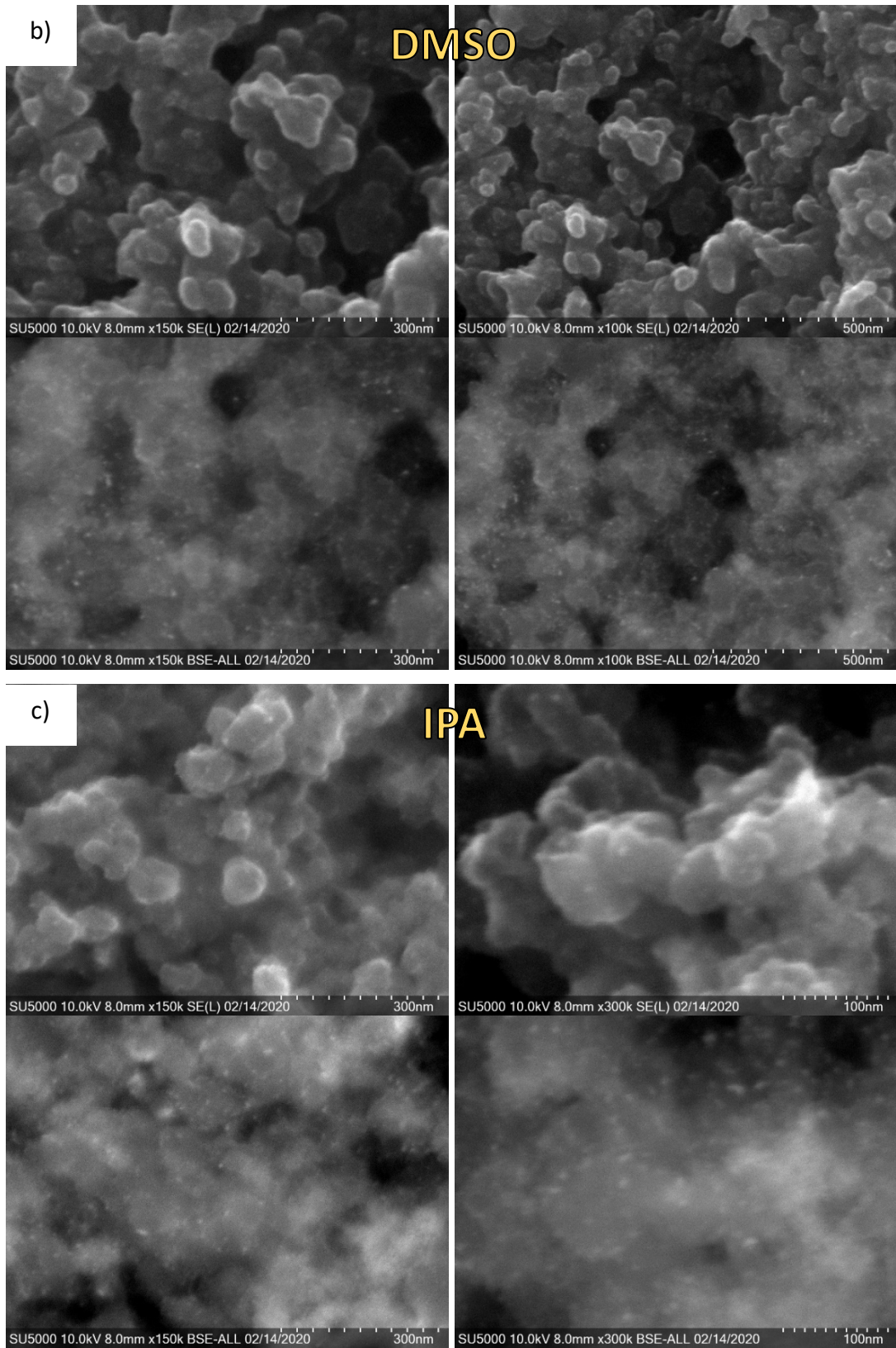


Figura 65. Imágenes obtenidas por FESEM de las CL fabricadas con a) DMF, b) DMSO y c) IPA a distintos aumentos, utilizando las técnicas SE y BSE.

Se seleccionaron las imágenes de la CL de NMP para realizar un análisis de la distribución de tamaño de partículas de Pt, ya que dichas imágenes presentaron el mayor enfoque y nitidez. Utilizando ImageJ y Excel se obtuvieron los resultados de distribución de tamaño de partículas de Pt presentes en la Figura 66 y Figura 67, tal como se explicó en la sección 4.2.13.

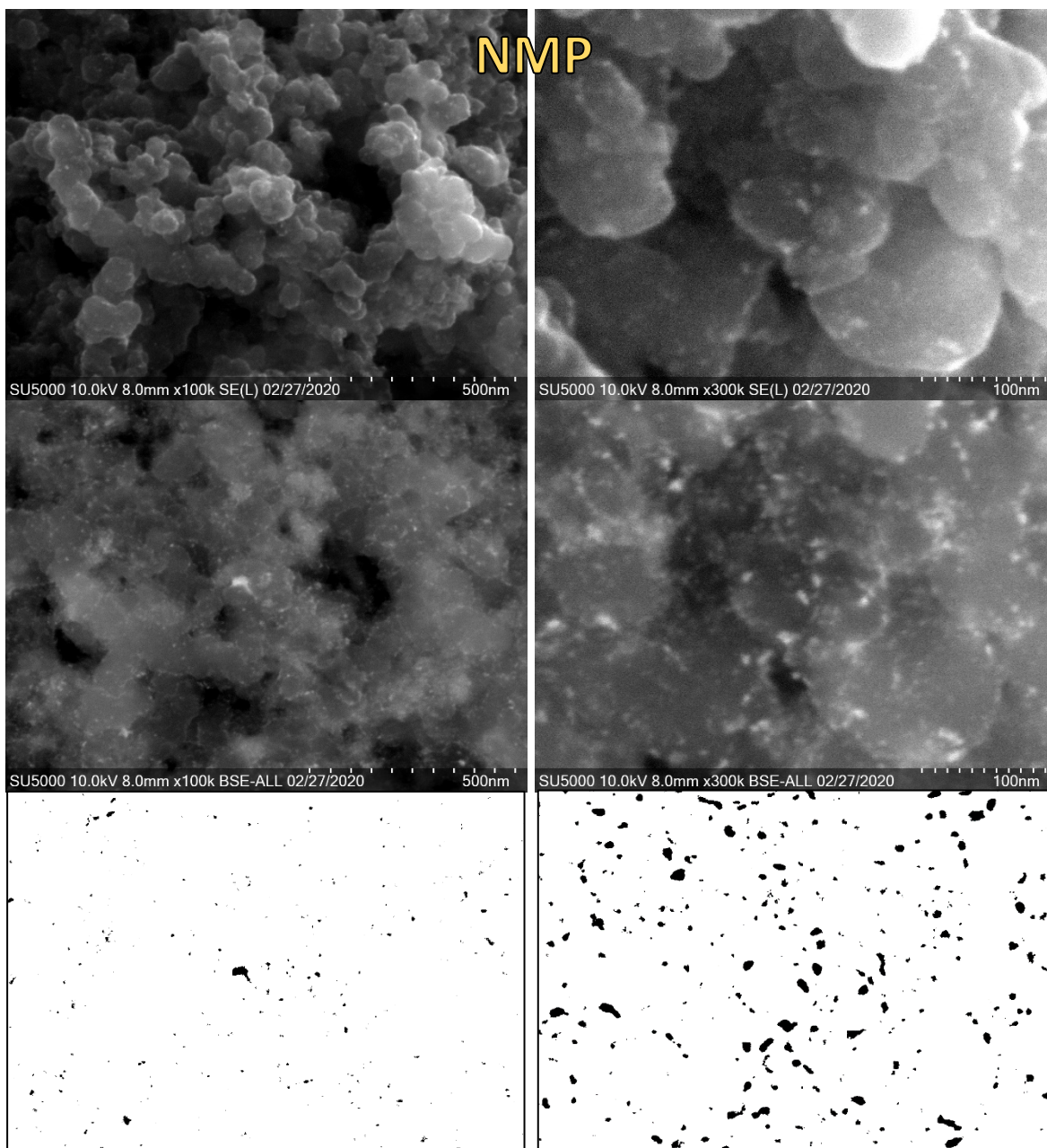


Figura 66. Imágenes obtenidas por FESEM de la CL fabricada con NMP a 100000 X y 300000 X utilizando las técnicas SE y BSE, e imágenes obtenidas mediante el análisis de las imágenes de FESEM utilizando ImageJ.

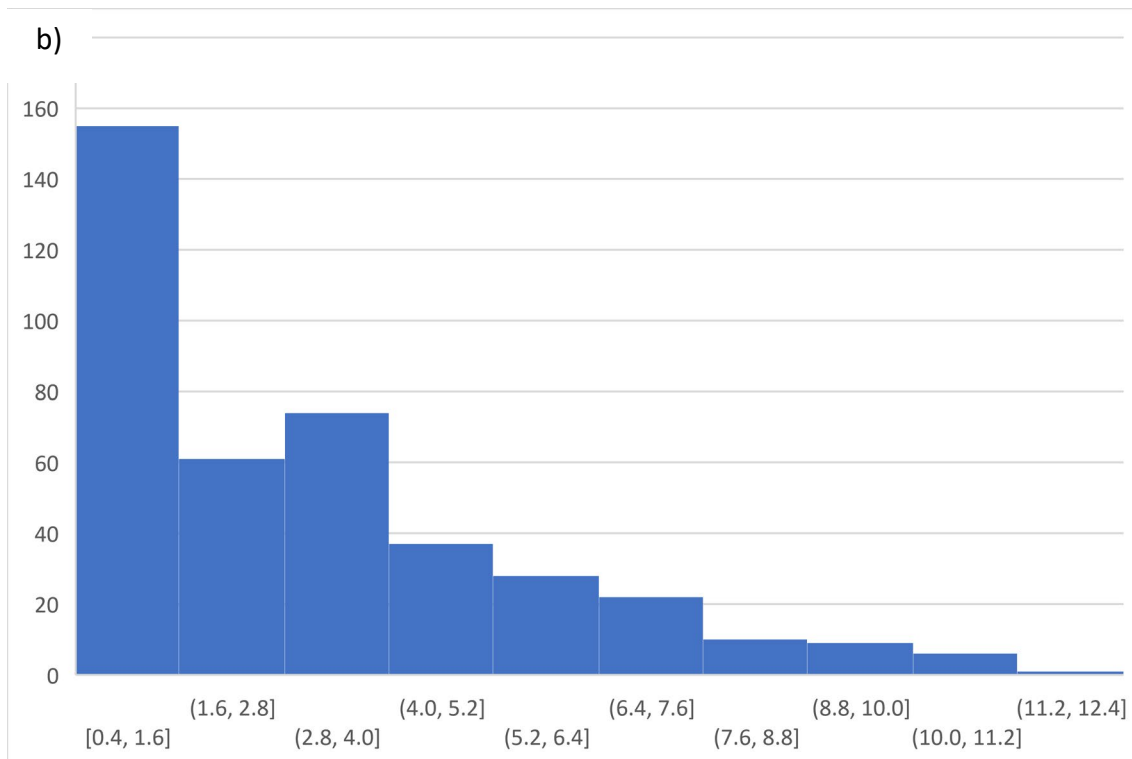
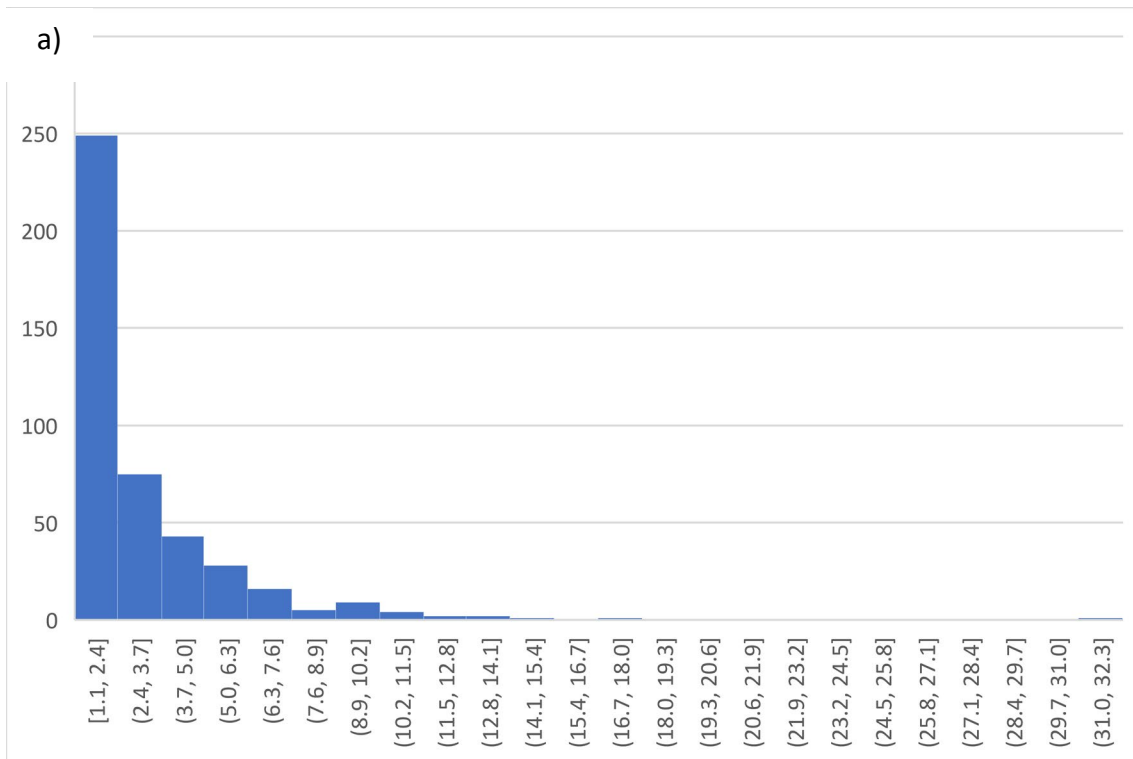


Figura 67. Gráficos de la distribución de tamaño de partícula de Pt correspondientes al análisis de las imágenes presentes la Figura 50 a) a 100000 X y b) a 300000 X.

En la Figura 67 a) puede observarse que la mayor frecuencia de tamaño de partícula se encuentra en un rango de entre 1.1 y 2.4 nm. En la Figura 67 b) se observa que la mayor frecuencia se encuentra entre 0.4 y 1.6 nm. Por lo cual podemos decir que la mayor frecuencia de tamaño de partícula de Pt está entre 0.4 y 2.4 nm, lo cual es cercano a lo reportado en la literatura. Se encontró también una partícula de 31.7 nm, la cual posiblemente se originó debido al desprendimiento de partículas de Pt del soporte de carbón y su posterior aglomeración, probablemente debido al procedimiento de mezclado ultrasónico de la tinta. Considerando a las partículas de Pt como esferas podría suponerse que se prefieren partículas pequeñas, debido a que la relación superficie/volumen de una esfera incrementa a medida que las esferas son más pequeñas, así, al tener partículas de Pt más pequeñas, incrementa su área superficial. Además, con una misma masa de Pt se obtendría una mayor cantidad de partículas y así posiblemente una mayor cantidad de sitios activos. Sobre este tema Perez et al. [95] y Xu et al. [96] encontraron que la ECSA disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula. Sin embargo, según Xu et al., debido a las condiciones de operación de las celdas las partículas pequeñas de Pt son más susceptibles de aglomerarse y crecer, afectando la durabilidad [96]. Por lo cual sería recomendable en un futuro realizar pruebas con ensambles de la misma composición, pero distinto tamaño de partículas de Pt y evaluar su desempeño y durabilidad.

Para distinguir mejor las diferencias en la morfología de las distintas CL, se observó la superficie de los electrodos y se hizo uso de un microscopio óptico.

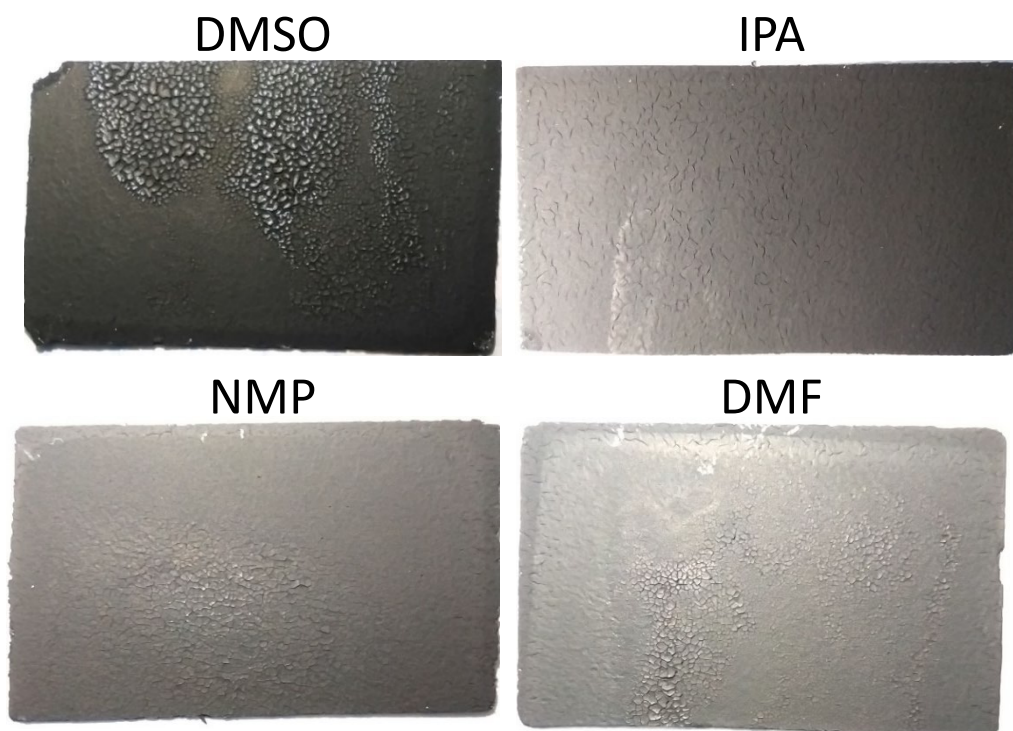


Figura 68. Vista de la CL de los electrodos fabricados con tinta a base de los nuevos solventes.

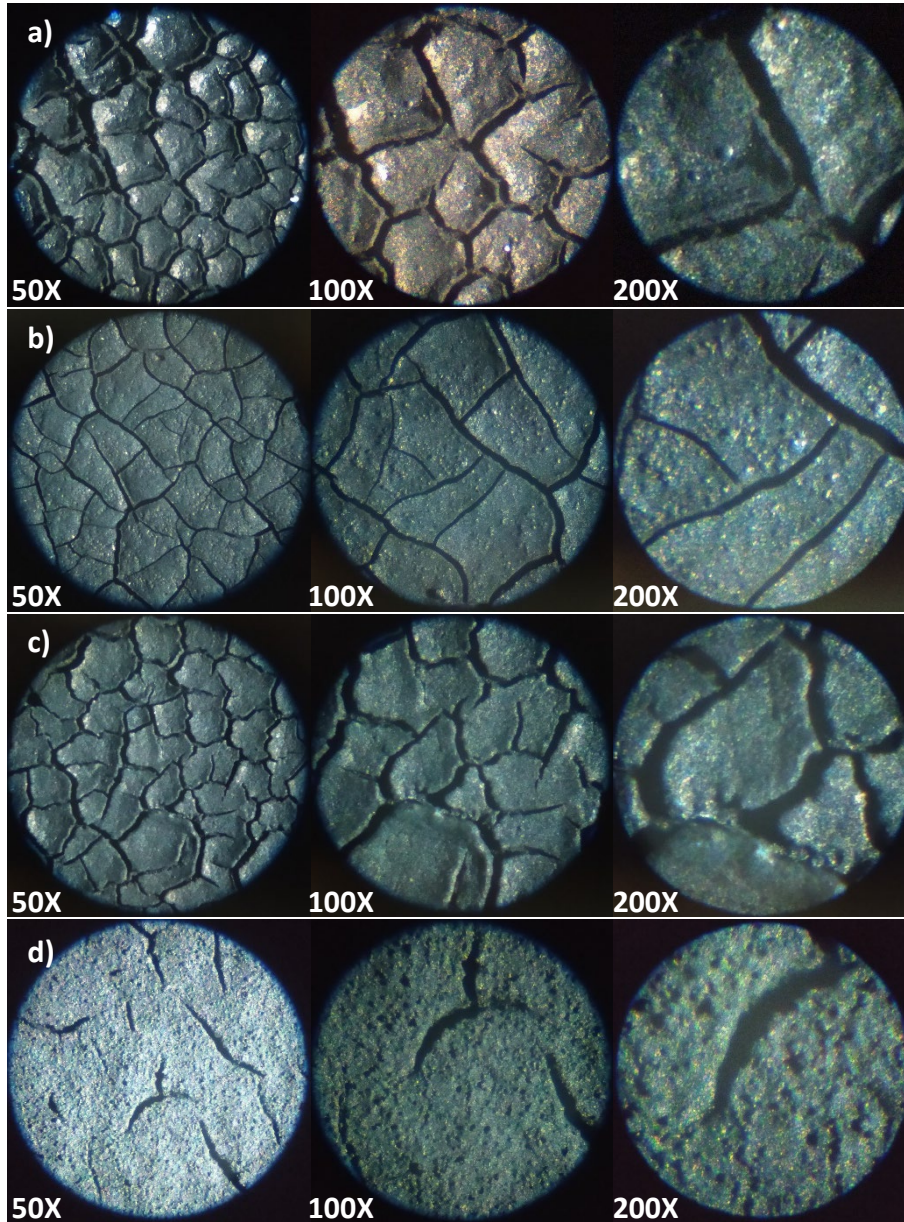


Figura 69. Imágenes de las distintas CL, obtenidas utilizando el microscopio óptico; se muestran las CL fabricadas con tinta a base de a) DMSO, b) NMP, c) DMF y d) IPA; a 50, 100 y 200 aumentos. Es importante destacar que: el haz de la iluminación del microscopio incide en las muestras de forma lateral, en la sección 4.1.9. se presenta una imagen de cómo luce el microscopio y ahí puede apreciarse esto; y las distintas coloraciones que presentan las imágenes son debidas a los filtros que utiliza de forma automática la IA de la cámara para obtener mejores tomas.

Al analizar las imágenes de la Figura 69, se identificó que las imágenes del microscopio óptico presentaban un problema de perspectiva, debido a que la fuente de luz proviene del lado derecho de las muestras de CL como se observa en la imagen, así que los que aparentan ser poros, si se gira la imagen 180 °, aparentan ser cúmulos. Pero tomando en cuenta los resultados obtenidos anteriormente en las imágenes de FESEM, se realizaron las siguientes observaciones:

Puede observarse en la Figura 68 y la Figura 69 que la CL fabricada usando tinta con DMSO presenta grietas continuas que dividen a la CL en varios trozos, de los cuales algunos presentan una estructura cóncava que da la apariencia de cierto grado de desprendimiento. Además de mostrar algunos cúmulos en su superficie. En la CL fabricada con tinta de NMP pueden observarse grietas continuas que dividen la superficie de la CL en varios trozos. Dichas grietas son más estrechas que las presentes en la CL de DMSO. La CL de NMP tiene una apariencia más plana que la CL de DMSO, pero a su vez posee una mayor cantidad cúmulos. La CL fabricada con tinta de DMF posee una estructura similar a la de la CL de DMSO, ya que los trozos formados por sus grietas presentan una forma cóncava también, pero las grietas presentes en la CL de DMF son menor dimensión a las de la CL de DMSO, además de que la superficie de la CL de DMF tiene una apariencia más lisa, sin poros ni cúmulos visibles. La CL fabricada con tinta de IPA presenta la mayor cantidad de poros visibles de las cuatro CL, y posee algunas grietas discontinuas. En la Figura 68 puede observarse que las CL de DMSO, NMP y DMF poseen grietas, y además que no poseen una superficie uniforme, ya que en algunas partes poseen mayor cantidad de grietas que en otras, esto es debido principalmente a acumulación o “encharcamiento” de tinta en el proceso de atomización, lo cual ocurre como consecuencia de los altos puntos de ebullición que poseen esos 3 solventes, a comparación del IPA, cuya CL posee una superficie más uniforme.

Es tal vez debido a esta no uniformidad, que en las imágenes de FESEM presentes en la Figura 61, las CL de DMF y NMP son tan similares, pero en las imágenes del microscopio óptico en la Figura 69 se observan más diferencias entre ellas.

Por lo cual se recomienda a futuro realizar el análisis mediante FESEM de las CL en distintas secciones, tantas como sea posible, para poder observar mejor las diferencias y similitudes entre las distintas CL. Se recomienda también realizar pruebas de conductividad iónica y eléctrica a electrodos y ensambles fabricados con los distintos solventes para determinar los efectos de la fabricación con cada solvente diferente en dichas propiedades. También un análisis de la porosidad de cada electrodo para determinar con qué solvente se genera una mejor estructura para la transferencia de masa. Se recomienda también analizar el tamaño de partícula de ionómero, de catalizador y de su mezcla en cada distinto solvente, para así identificar el efecto que esto tiene en la morfología de las distintas CL.

5.5. Caracterización de desempeño electroquímico

Los resultados observados en las pruebas de estabilidad con los nuevos solventes y el punto de ebullición que poseen algunos de ellos, los hacen buenos candidatos debido a que tienen la capacidad de hacer que la tinta conserve su homogeneidad y composición. Pero una de las pruebas más importantes para definir qué solvente puede ser la mejor opción, es la caracterización electroquímica, en la cual se puede observar y comparar el desempeño de las celdas con electrodos fabricados con distintos solventes. Ya que uno de los objetivos más importantes en el área de las AEMFC es determinar la composición de las tintas que permita obtener el mejor desempeño posible.

Los ensambles membrana electrodos fabricados con las dispersiones preparadas se compararon según los diferentes solventes utilizados, mediante caracterización en celda de combustible. Las curvas de polarización y perfiles de densidad de potencia en la Figura 70 mostraron que la celda con el cátodo fabricado con la tinta de DMSO tuvo un mejor desempeño que las celdas con los cátodos fabricados con los otros nuevos solventes. Seguida por la celda con el cátodo de NMP, después por la celda con el cátodo de DMF y finalmente la celda que dio un menor desempeño, la del cátodo hecho con la tinta a base de IPA.

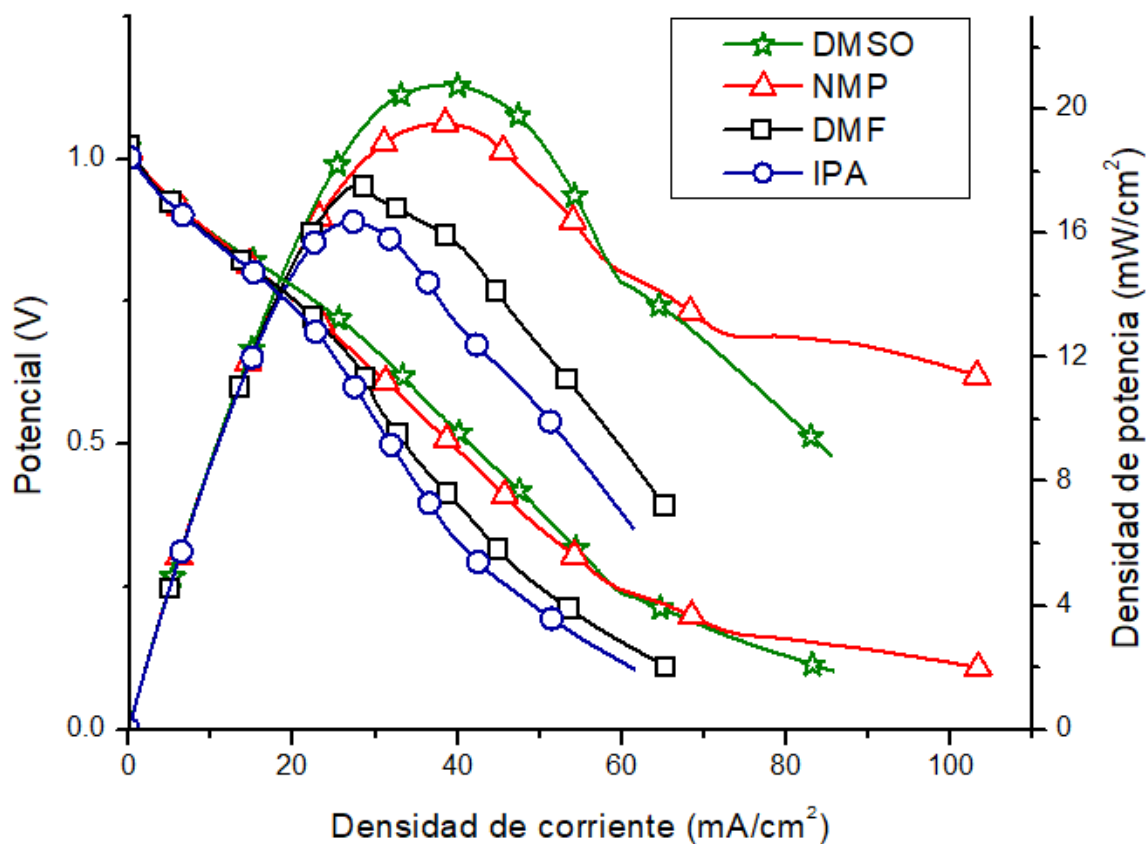


Figura 70. Curvas de polarización y perfiles de densidad de potencia de las celdas fabricadas con los cátodos a base de los nuevos solventes.

Debido a que la celda con el cátodo fabricado con tinta a base de DMSO obtuvo el mejor desempeño, se fabricó otro electrodo con la misma composición para corroborar los datos de la primera prueba y otros 2 con una carga menor de ionómero, 18.8 y 10 wt% para así determinar la carga óptima de ionómero dentro de esas 3 opciones.

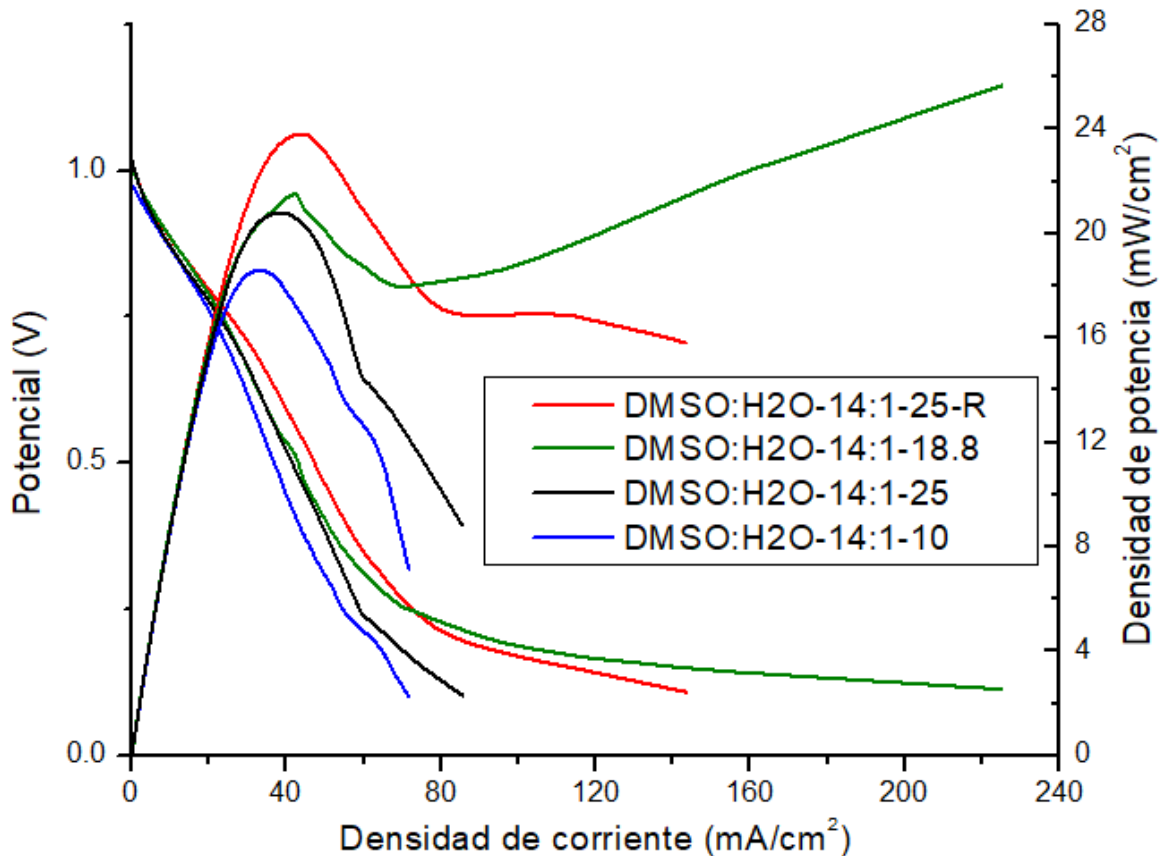


Figura 71. Curvas de polarización y perfiles de densidad de potencia de las celdas fabricadas con los cátodos a base de DMSO con diferentes contenidos de ionómero.

En la Figura 71, se observa que al repetir la prueba con un nuevo electrodo a base de DMSO con la misma composición que el anterior a 25 wt% de ionómero, mostró un desempeño mejor que en la prueba anterior, alcanzando una densidad de potencia máxima de $23.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$, mayor a las que se obtuvieron con concentraciones de DMSO a 10 y 18.8 wt%.

Los perfiles de densidad de potencia que se muestran en la Figura 71, corresponden a la tercera medición consecutiva que se obtiene en las pruebas realizadas a las distintas celdas de combustible haciendo purgas de agua manualmente durante la

medición. En el caso de la prueba del ensamble con DMSO al 18.8 wt%, se observó un comportamiento atípico en la tercera medición, por lo que se realizó una comparación entre los perfiles de densidad de potencia obtenidos en la segunda y tercera medición, como se observa en la Figura 72.

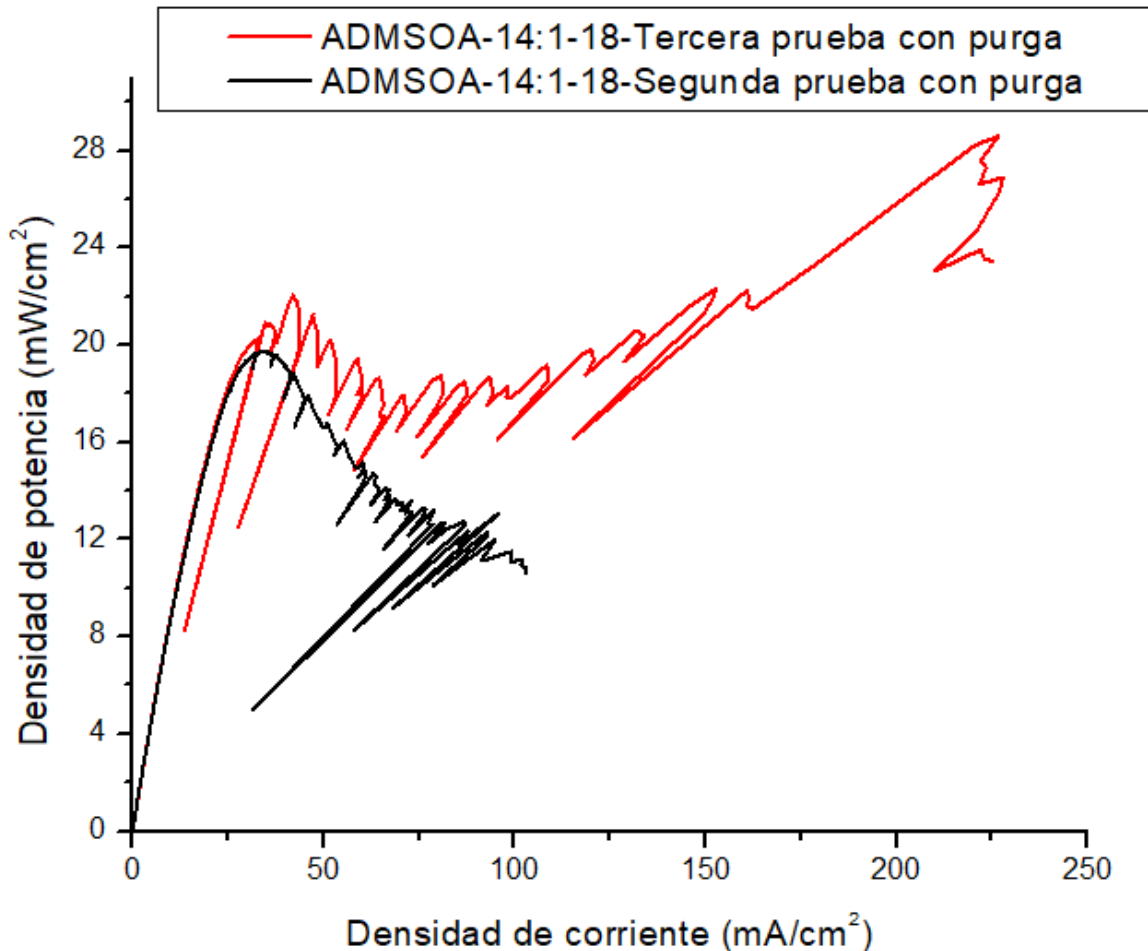


Figura 72. Comparación entre segunda y tercera prueba con purga de la celda con cátodo fabricado con tinta a base de DMSO con 18.8 wt% de ionómero.

En la Figura 72, se observan las curvas de densidad de potencia de la celda con cátodo de tinta a base de DMSO con 18.8 wt% de ionómero, las curvas se presentan sin el tratamiento de suavizado que se les da generalmente, por lo cual se observa en ellas algunos picos, los cuales son debidos al manejo de agua, es decir, a las purgas realizadas, cada pico observado es una purga realizada. El manejo de agua es el que ocasiona el comportamiento atípico de la tercera prueba, ya que existe una correlación entre el aumento de la densidad de corriente y la generación de

agua, por lo cual a mayores densidades de corriente existe una mayor cantidad de agua en el ánodo, y al realizar purgas en los compartimientos de la celda se observa un incremento en la densidad de corriente derivado de la liberación de los sitios activos que estaban bloqueados con el exceso de agua. La gráfica muestra que en el tercer experimento se obtiene un mejor desempeño en la celda que en el segundo experimento, lo cual se debe a que las condiciones de inicio de cada prueba no son las mismas. Al inicio de la tercera prueba ya se ha acumulado una mayor cantidad de agua en la celda que al inicio de la segunda prueba. A pesar de que una mayor cantidad de agua puede representar un mayor grado de inundación, el tiempo existente entre el final de la segunda prueba y el inicio de la tercera prueba permite que el agua se redistribuya en la celda presentándose un estado de mayor hidratación en la tercera prueba y por lo tanto obteniéndose un mejor desempeño.

Con el objetivo de posicionar los resultados de este trabajo, se compararon los resultados de los nuevos ensambles con los de ensambles de etanol y metanol fabricados anteriormente por el INEEL, y con los resultados de Wright et al. [1]. Es importante destacar que en cada uno de estos tres ensambles su ánodo y cátodo poseen la misma composición. Es decir, el ánodo y cátodo de cada uno de estos ensambles se fabricaron con la misma tinta.

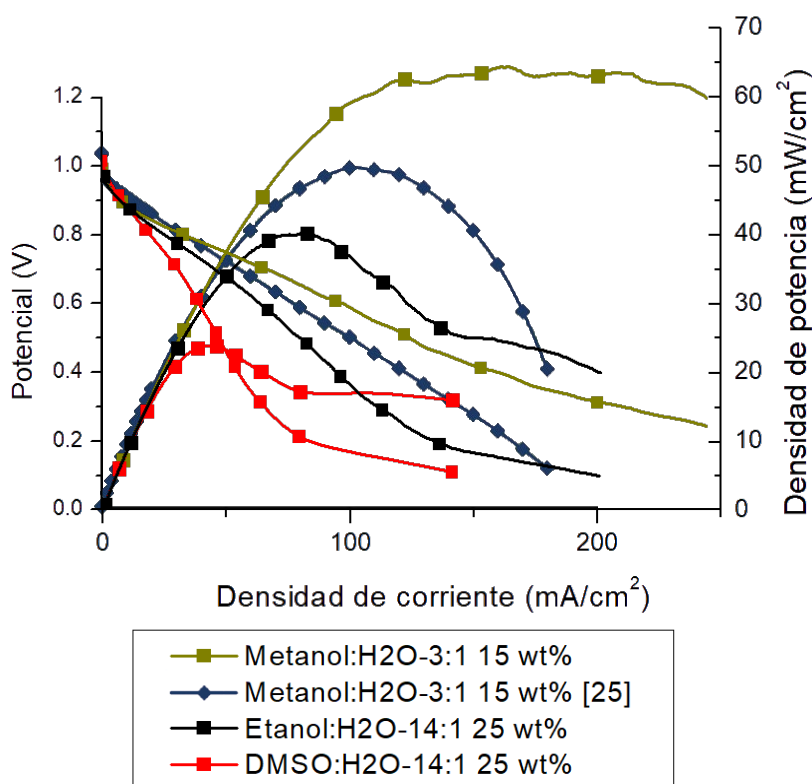


Figura 73. Comparación del desempeño del MEA de DMSO con los MEA de etanol y metanol del INEEL, y el MEA metanol de Wright et al.

Tabla 19. Resumen de datos relevantes de las pruebas electroquímicas en celda de combustible de los distintos MEA estudiados.

Solvente	Catalizador	Ionómero wt%	Densidad de potencia máxima (mW/cm ²)	Densidad de potencia a 0.5 V (mW/cm ²)
IPA:H2O 14:1	50 wt% Pt/C	25	16.4	15.9
DMF:H2O 14:1	20 wt% Pt/C	25	17.6	16.7
NMP:H2O 14:1	20 wt% Pt/C	25	19.5	19.5
DMSO:H2O 14:1	20 wt% Pt/C	25	20.8	20.7
DMSO:H2O 14:1 R	20 wt% Pt/C	25	23.8	23.6
EtOH:H2O 14:1	20 wt% Pt/C	25	40.2	40.2
MeOH:H2O 3:1	50 wt% Pt/C	15	64.2	62.2
MeOH:H2O 3:1 [1]	46.4 wt% Pt/C	15	49.2	x

En la Figura 73 se observa que las celdas con electrodos a base de tinta de metanol presentaron un mejor desempeño que las otras dos celdas. Esto es tal vez debido a la diferencia que tienen los electrodos de tinta de metanol con respecto a los otros 2 ensambles, estos electrodos utilizaron catalizador con mayor proporción de Pt, en el ensamble de metanol del INEEL se utilizó 50 wt% Pt/C y en el de Wright et al. ellos utilizaron 46.4 wt%. Y es por esto último que el ensamble del INEEL fue superior al de Wright et al., debido a que el ensamble del INEEL posee un catalizador con un porcentaje mayor de Pt.

Pero como ya se mencionó en la sección 4.2.3. debido a varios factores se decidió preparar los nuevos electrodos con catalizador 20 wt% Pt/C.

Los resultados de las pruebas de Jung et al. [97] mostraron que al utilizar 40 wt% Pt/C se obtienen mejores desempeños que al utilizar 20 wt% Pt/C y se requiere menos ionómero, lo cual puede ser conveniente en cuanto a costos. Por lo cual se recomienda realizar estudios utilizando electrodos con las mismas composiciones, pero con catalizador de 40 wt% y 20 wt% Pt/C y evaluar sus desempeños y también evaluar los costos.

La diferencia entre los desempeños de las celdas fabricadas usando los nuevos solventes puede atribuirse a la morfología de sus CL. La transferencia de reactivos y productos a través del electrodo se ve favorecida debido a las grietas y los poros. En la sección 5.4 se pudo observar que el electrodo de DMSO es el que posee grietas más amplias; los electrodos de NMP y DMF poseen grietas muy similares entre ellas, pero más pequeñas que las de el de DMSO; y el electrodo de IPA, el cual posee algunos poros, pero una menor cantidad de grietas y de menor dimensión, lo cual coincide con los resultados observados en la Figura 70.

En la Figura 73 puede observarse cómo la curva de polarización y el perfil de densidad de potencia del ensamble de etanol, logra alcanzar al ensamble de Wright et al. debido al comportamiento por las purgas realizadas, lo cual habla de la

importancia que tiene el manejo de agua en el desempeño de las celdas, y que un buen manejo de agua puede mejorar dicho desempeño. Esto también puede observarse en el trabajo de Wright et al. en el cual, mediante el control de la presión de retorno en la celda, y alimentando los gases con un 100% RH, se logra obtener una densidad de potencia máxima de 370 mW/cm².

El equipo de trabajo de celdas de combustible del INEEL ya tiene planeado investigar los efectos de la humectación de los gases en un futuro próximo.

5.6. Pruebas de viscosidad

Se realizaron pruebas de viscosidad a tintas con 2 composiciones diferentes:

- DMSO:H₂O 14:1 25 wt% de ionómero
- EtOH:H₂O 14:1 18.8 wt% de ionómero

Dichas pruebas se realizan para determinar la viscosidad de la tinta generalmente utilizada en el atomizador automático y compararla con la de la nueva tinta de la cual su ensamble obtuvo un mejor desempeño electroquímico, y también analizar si es posible observar diferencias en la viscosidad de tintas con composiciones muy similares. Todo esto con el objetivo de establecer un método de control de calidad de las tintas, determinando qué viscosidad debe tener cada tinta según su composición, y estableciendo un rango de viscosidad dentro del cual las tintas deben de estar para poder utilizarlas en el atomizador automático.

Para el cálculo de la viscosidad dinámica de las tintas con el viscosímetro Zeitfuchs, fue necesario determinar la densidad de cada tinta. En la Tabla 20 se muestran los resultados obtenidos utilizando el matraz aforado de 1 mL.

Tabla 20. Densidad de las tintas analizadas.

Tinta	Densidad (g/mL)
DMSOA 14:1-25	1.1202
EA 14:1-18.8	0.8038
EA 14:1-18.8 Repetición	0.8198

Las mediciones de viscosidad de tintas se realizaron utilizando el viscosímetro Zeitfuchs y el ViscoLab 3000 debido a que ambos son capaces de trabajar con volúmenes de tinta pequeños de hasta 1 mL. Los resultados se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Viscosidad de tintas.

Tinta	Viscosidad obtenida con Viscosímetro Zeitfuchs a 25 °C (cP)	Viscosidad obtenida con ViscoLab 3000 a 25 °C (cP)
EA 14:1-18.8	3.66	X
EA 14:1-18.8 repetición	3.57	3.76
DMSOA 14:1-25	11.01	11.43

Puede observarse en la Tabla 21 también que los valores de viscosidad obtenidos utilizando el viscosímetro ViscoLab son mayores a los del viscosímetro Zeitfuchs. Tal como sucedió con las mediciones de viscosidad de los solventes en la sección 5.1. A pesar de ello los valores obtenidos en el viscosímetro ViscoLab son cercanos a los del viscosímetro Zeitfuchs. Por lo cual dichos valores nos sirven para corroborar que las mediciones del viscosímetro Zeitfuchs son correctas, y también tomando en cuenta las distintas velocidades de corte en cada viscosímetro nos permiten comprobar que el comportamiento de las 2 tintas se aproxima al de un fluido Newtoniano (mencionado en la sección 2.1.3.) como se puede observar en la Tabla 22 y en la Figura 74.

Tabla 22. Viscosidad y velocidad de corte de las diferentes tintas en los viscosímetros utilizados.

Tinta	Viscosímetro utilizado	Velocidad de corte (s^{-1})	Viscosidad (Pa.s)
DMSOA 14:1-25	Zeitfuchs	62.98	0.0110
	ViscoLab 3000	683.10	0.0114
EA 14:1-18.8	Zeitfuchs	135.86	0.0037
	Zeitfuchs (repetición)	142.01	0.0036
	ViscoLab 3000	930.90	0.0038

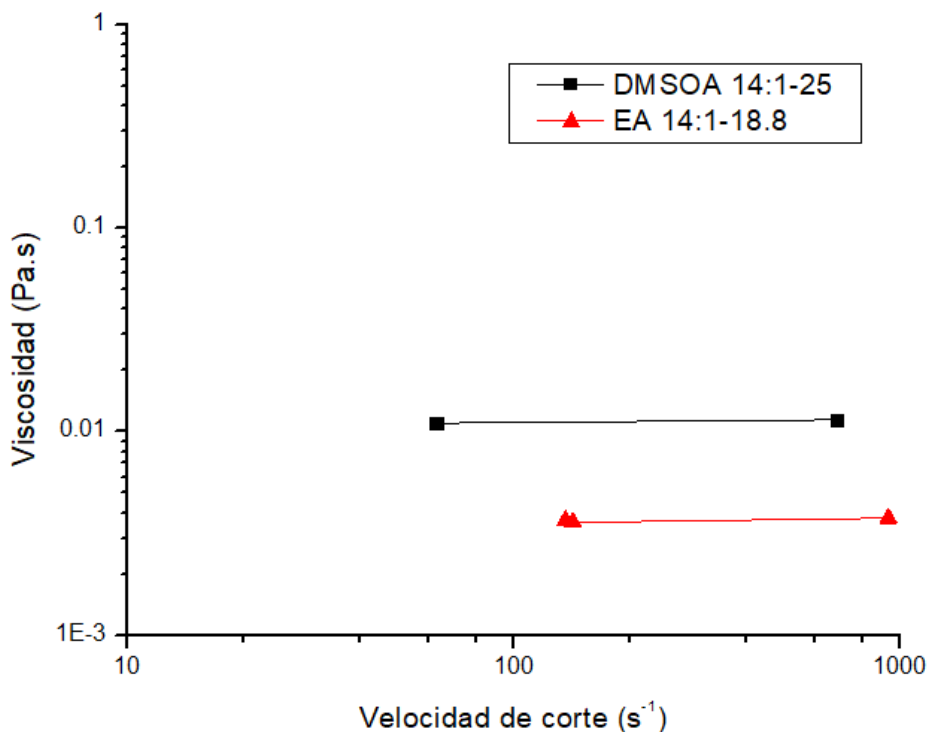


Figura 74. Comportamiento de la viscosidad de las tintas a diferentes velocidades de corte.

Se puede observar también en la Figura 74 que la viscosidad de la tinta DMSOA 14:1-25 es superior a la de la tinta EA 14:1-18.8, por lo cual para poder utilizarla en el atomizador automático tendría que agregársele algún solvente de baja viscosidad y/o reducir la proporción de sólidos en la tinta. Además, el reducir la viscosidad de la tinta de DMSO permitiría reducir también tiempo de duración de las pruebas en el viscosímetro Zeifuchs. Una ventaja del viscosímetro ViscoLab es precisamente el tiempo en el que se efectúa la medición. Al haber establecido ya la temperatura adecuada para la medición, esta tarda menos de 1 min. Pero a pesar de que en el viscosímetro Zeifuchs la medición tarda más (entre 200 y 1000 segundos), es el tiempo el que permite diferenciar las distintas muestras que se analizan en él.

A partir de los valores medidos de la viscosidad de la tinta EA 14:1-18.8 puede establecerse un método de control de calidad de tinta, considerando como valor estándar de viscosidad al valor promedio de las mediciones realizadas. De esta forma puede establecerse un rango de viscosidad en torno al valor óptimo, y basarse en dicho rango para determinar si una tinta cumple o no con la calidad deseada. Para mejorar estadísticamente el método de control de calidad se recomienda realizar un mayor número mediciones de viscosidad de la tinta EA 14:1-18.8, para lograr una mejor estandarización de la viscosidad, ya sea en el viscosímetro Zeifuchs o en el ViscoLab, y establecer un rango de viscosidad. Si la

viscosidad de una tinta de EA 14:1-18.8 preparada no está dentro de ese rango, esto indicaría que hubo algún error o problema en su preparación y no cuenta con la calidad adecuada. Dicho rango podría ampliarse o reducirse según sea la calidad necesaria determinada.

6. Conclusiones

- Se observó que las propiedades de viscosidad y densidad de los solventes utilizados en este trabajo coincidían con las reportadas en literatura, por lo cual se determinó que dichos solventes eran puros.
- Se analizó la estabilidad de las dispersiones de ionómero: 5 wt% en EtOH; 10 wt% en MeOH; 5 wt% en EtOH:H₂O 9:1; 5 wt% en MeOH:H₂O 9:1; 5 wt% en DMF; 5 wt% en NMP; 5 wt% en IPA:H₂O 9:1; y 5 wt% en DMSO.
 - La dispersión de ionómero hecha a base de DMSO fue la que presentó una mayor estabilidad, manteniéndose sin mostrar sedimentación alguna tras haber transcurrido 3 días
 - Las dispersiones de IPA y NMP mostraron sedimentación tras 46 horas
 - La dispersión de DMF mostró sedimentación tras 30 horas
 - Las primeras dispersiones en mostrar sedimentación fueron la de DMF y la de etanol, a los 3 días ambas mostraban sedimentación mientras que en ese momento las demás dispersiones no mostraban sedimentación aún
 - A los 6 días todas las dispersiones mostraban sedimentación, aunque en la dispersión de DMSO la sedimentación era casi imperceptible
- Todas las dispersiones de ionómero analizadas presentaron el efecto Tyndall.
- Se propuso el intervalo de constante dieléctrica $25 \leq \epsilon \leq 47.1$ dentro del cual es probable que se disperse el ionómero AF1-HNN8-X.
- Se estableció un método sencillo para el control de calidad de las tintas mediante la medición de su viscosidad utilizando el viscosímetro de Zeitfuchs y el ViscoLab 3000.
- Se analizó la morfología de las capas catalíticas mediante el uso de FESEM y microscopio óptico

- La sección analizada de la CL fabricada con tinta de DMSO presentó grietas continuas más grandes que las otras CL, de hasta 146 μm de ancho, lo cual le otorga buena transferencia de masa, pero probablemente poca durabilidad
- La sección analizada de la CL de NMP presenta grietas continuas de hasta 25 μm de ancho.
- La sección analizada de la CL de DMF presenta grietas continuas de hasta 21 μm de ancho
- La sección analizada de la CL de IPA presenta grietas aparentemente de profundidad similar a las de las otras CL con hasta 10 μm de ancho, y grietas con menor profundidad de hasta 30 μm de ancho. Presenta también poros y cúmulos.
- Se analizó la distribución de tamaño de partícula de carbón Vulcan utilizando las imágenes CL obtenidas por FESEM
 - Se observó que la mayor frecuencia de tamaño de partícula de carbón Vulcan se encuentra cercana a los 50 nm como lo establece la literatura
- Se analizó la distribución de tamaño de partícula de platino utilizando las imágenes de la CL de NMP obtenidas por FESEM
 - Se observó que la mayor frecuencia de tamaño de partícula se encuentra en un rango de entre 0.4 y 2.4 nm, lo cual es cercano al valor de 2-3 nm reportado en la literatura.
- Se analizó el desempeño de los MEA fabricados con los nuevos solventes mediante pruebas electroquímicas en celda de combustible, alimentando hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo a 10 psi cada uno, y operando la celda a 60 °C; dichos resultados se compararon con los presentes en la literatura
 - Dentro de los ensambles fabricados utilizando los nuevos solventes, fue el ensamble hecho con DMSO el que presentó el mejor desempeño en celda alcanzando una densidad de potencia máxima de 23.8 mW/cm^2 , aunque por debajo del desempeño de los ensambles de etanol 40.2 mW/cm^2 y metanol 64.2 mW/cm^2 anteriormente estudiados por el INEEL, y también por debajo del ensamble de Wright et al. [1] 49.2 mW/cm^2 .
 - El ensamble de NMP presentó una densidad de potencia máxima de 19.5 mW/cm^2
 - El ensamble de DMF presentó una densidad de potencia máxima de 17.6 mW/cm^2

- El ensamble de IPA presentó una densidad de potencia máxima de 16.4 mW/cm²
- Se analizó el desempeño en pruebas electroquímicas en celda de combustible de ensambles con cátodos de DMSO con distintas cargas de ionómero: 10, 18.8 y 25 wt%
 - La carga óptima de ionómero fue de 25 wt%

Tomando en cuenta los resultados de las distintas pruebas realizadas se determinó que la mejor formulación de tinta dentro de las distintas nuevas composiciones estudiadas fue la hecha con DMSO: la tinta DMSO:H₂O 14:1 con un 4 wt% de sólidos, de los cuales 25 wt% es ionómero y 75 wt% catalizador 20 wt% Pt/C (Vulcan XC-72R).

A pesar de que el ensamble fabricado con la tinta de DMSO no presentó un mejor desempeño que los ensambles de tinta de etanol y metanol en las pruebas electroquímicas en celda, fue el ensamble de DMSO el que presentó el mejor desempeño de los ensambles fabricados con los nuevos solventes. Además, el solvente DMSO como parte del medio de dispersión presenta algunas ventajas sobre el etanol y el metanol. La dispersión de ionómero en DMSO presentó la mejor estabilidad de todas las dispersiones analizadas debido a su viscosidad y constante dieléctrica. También, el DMSO al tener un punto de ebullición elevado de 189 °C, a temperatura ambiente se evapora en menor cantidad que los solventes con menor punto de ebullición, como el caso de los alcoholes utilizados, y permite que las tintas fabricadas con él conserven su composición por más tiempo. Sus propiedades físicas, le permiten a la tinta fabricada con él, adherirse en menor proporción que la tinta de etanol a las superficies de polietileno de las pipetas utilizadas, pudiendo reducir así las pérdidas de tinta durante el proceso de fabricación, lo cual también puede ayudar a reducir costos. A diferencia del metanol, DMF, IPA y NMP, el DMSO no es considerado tóxico ni cancerígeno. Por lo cual puede ser una buena opción utilizar el solvente DMSO como parte del medio de dispersión de las tintas catalíticas fabricadas con el ionómero Aemion AF1-HNN8-X y Pt/C Vulcan XC-72R, ya sea en relación 14:1 con agua, esperando desempeños similares a los obtenidos en este trabajo, o tal vez en conjunto con otros solventes como el etanol, lo cual podría brindarle una mayor estabilidad y duración a la tinta y posiblemente conservar un buen desempeño en los ensambles fabricados con dicha tinta o incluso mejorarlo.

7. Referencias

- [1] A.G. Wright, J. Fan, B. Britton, T. Weissbach, H.F. Lee, E.A. Kitching, T.J. Peckham, S. Holdcroft, Hexamethyl- P -terphenyl poly(benzimidazolium): A universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2130–2142. <https://doi.org/10.1039/c6ee00656f>.
- [2] A.B. Stambouli, Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4507–4520. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.100>.
- [3] P. Grimes, Fuel Cells: Energy Conversion for the Next Century, *Phys. Today.* 47 (1994) 54–61. <https://doi.org/10.1063/1.881426>.
- [4] S. Maurya, S.H. Shin, Y. Kim, S.H. Moon, A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 37206–37230. <https://doi.org/10.1039/c5ra04741b>.
- [5] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043>.
- [6] Z.F. Pan, L. An, T.S. Zhao, Z.K. Tang, Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells, *Prog. Energy Combust. Sci.* 66 (2018) 141–175. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.001>.
- [7] D. Shekhawat, J.J. Spivey, D.A. Berry, Fuel Cells: Technologies for fuel processing, 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [8] S. Basu, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, 1st ed., Springer, New York, NY, 2007. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-0-387-68815-2>.
- [9] C.G. Arges, V. Ramani, P.N. Pintauro, Anion exchange membrane fuel cells, 2010. <https://doi.org/10.1149/2.F03102if>.
- [10] A. Kumar, T. Singh, S. Singh, A Comprehensive Review of Fuel Cell and its Types, *Int. J. Res. Mech. Eng. Technol.* 5762 (2013) 13–21.
- [11] R. O'Hayre, W.G. Colella, S.-W. Cha, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals* Suk-Won Cha, n.d.
- [12] L. An, T.S. Zhao, *Anion Exchange Membrane Fuel Cells: Principles, Materials and Systems*, 2018. <https://doi.org/10.1149/2.F03102if>.
- [13] I. EG&G Technical Services, U. S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*, (n.d.). [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)82398-5](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)82398-5).
- [14] G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*, 2003.

- [15] L. Goldstein, B. Hedman, D. Knowles, S.I. Freedman, R. Woods, Gas-Fired Distributed Energy Resource Technology Characterizations, Gas Res. Inst. Natl. Renew. Energy Lab. (2003) 226. <https://doi.org/10.2172/15005819>.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained: Second edition, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118878330>.
- [17] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, Comparative study of different fuel cell technologies, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 981–989. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>.
- [18] G. P. Panayiotou, S. A. Kalogirou, S. A. Tassou, PEM Fuel Cells for Energy Production in Solar Hydrogen Systems, Recent Patents Mech. Eng. 3 (2012) 226–235. <https://doi.org/10.2174/2212797611003030226>.
- [19] L. Stroyov, S. Patel, R. Ali, Innovative fuel cell deployment in telstra’s network and key learnings from the field, INTELEC, Int. Telecommun. Energy Conf. 2017-October (2017) 47–53. <https://doi.org/10.1109/INTLEC.2017.8211677>.
- [20] K.R. Williams, Francis Thomas Bacon, 21 December 1904 - 24 May 1992, Biogr. Mem. Fellows R. Soc. 39 (1994) 1–18.
- [21] D.R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, J. Power Sources. 375 (2018) 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117>.
- [22] X. Huang, Z. Zhang, S. Member, J. Jiang, S. Member, Fuel Cell Technology for Distributed Generation : An Overview, IEEE Int. Symp. Ind. Electron. 2 (2006) 1613–1618. <https://doi.org/10.1109/ISIE.2006.295713>.
- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2 nd, Wiley, 2001.
- [24] P. Song, Y. Zhang, J. Pan, L. Zhuang, W. Xu, Cheap carbon black-based high-performance electrocatalysts for oxygen reduction reaction, Chem. Commun. 51 (2015) 1972–1975. <https://doi.org/10.1039/c4cc07677j>.
- [25] X. Li, B.N. Popov, T. Kawahara, H. Yanagi, Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, J. Power Sources. 196 (2011) 1717–1722. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.018>.
- [26] R.P. O’Hayre, Fuel cells for electrochemical energy conversion, EPJ Web Conf. 148 (2017) 1–16. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201714800013>.
- [27] S. Gottesfeld, D.R. Dekel, M. Page, C. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, Y.S. Kim, Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges, J. Power Sources. 375 (2018) 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.010>.
- [28] G. Squadrito, Preparation of MEA, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811459-9.00006-2>.

- [29] B. Xing, O. Savadogo, Hydrogen r oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells ž PEMFCs / based on alkaline-doped polybenzimidazole ž PBI /, (2000) 697–702.
- [30] E.M. Schibli, A.G. Wright, S. Holdcroft, B.J. Frisken, Morphology of Anion-Conducting Ionenets Investigated by X - ray Scattering and Simulation, *J. Phys. Chem. B.* (2018) 1730–1737. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b10177>.
- [31] A. Baricci, A. Bisello, A. Serov, M. Odgaard, P. Atanassov, A. Casalegno, Analysis of the effect of catalyst layer thickness on the performance and durability of platinum group metal-free catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Sustain. Energy Fuels.* 3 (2019) 3375–3386. <https://doi.org/10.1039/c9se00252a>.
- [32] D. Yang, H. Yu, G. Li, Y. Zhao, Y. Liu, C. Zhang, W. Song, Z. Shao, Fine microstructure of high performance electrode in alkaline anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 267 (2014) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.053>.
- [33] A. Manthiram, X. Zhao, W. Li, Developments in membranes, catalysts and membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells (DMFCs), *Funct. Mater. Sustain. Energy Appl.* (2012) 312–369. <https://doi.org/10.1533/9780857096371.3.312>.
- [34] F.Y. Zhang, S.G. Advani, A.K. Prasad, *Advanced High Resolution Characterization Techniques for Degradation Studies in Fuel Cells*, Elsevier Inc., 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386936-4.10008-9>.
- [35] D. Yang, H. Yu, G. Li, Y. Zhao, Y. Liu, C. Zhang, W. Song, Z. Shao, Fine microstructure of high performance electrode in alkaline anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 267 (2014) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.053>.
- [36] C.J. Jacobs, Influence of catalyst ink mixing procedures on catalyst layer properties and in-situ PEMFC performance, 2016.
- [37] D.C. Huang, P.J. Yu, F.J. Liu, S.L. Huang, K.L. Hsueh, Y.C. Chen, C.H. Wu, W.C. Chang, F.H. Tsau, Effect of dispersion solvent in catalyst ink on proton exchange membrane fuel cell performance, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2551–2565.
- [38] S. Holdcroft, Fuel cell catalyst layers: A polymer science perspective, *Chem. Mater.* 26 (2014) 381–393. <https://doi.org/10.1021/cm401445h>.
- [39] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Production and Reference Material, *Act. Carbon.* (2006) 454–508. <https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50023-6>.
- [40] Negro de carbón - Wikipedia, la enciclopedia libre, (n.d.). https://es.wikipedia.org/wiki/Negro_de_carbón (accessed March 13, 2020).
- [41] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, On the micro-, meso-, and macroporous structures of polymer electrolyte membrane

- fuel cell catalyst layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 375–384. <https://doi.org/10.1021/am900600y>.
- [42] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: Effects on structure and performance, *Electrochim. Acta*. 46 (2001) 799–805. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00679-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00679-4).
- [43] S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun, I.-H. Oh, Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 106 (2002) 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.040>.
- [44] M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohora, A. Ohta, Improved preparation process of very-low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3708–3713. <https://doi.org/10.1149/1.1838863>.
- [45] Relative permittivity - Wikipedia, (n.d.). https://en.wikipedia.org/wiki/Relative_permittivity (accessed March 25, 2020).
- [46] Permittivity - Wikipedia, (n.d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Permittivity> (accessed March 25, 2020).
- [47] J. Mewis, N.J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*, 2012.
- [48] Adsorción - Wikipedia, la enciclopedia libre, (n.d.). <https://es.wikipedia.org/wiki/Adsorción> (accessed March 25, 2020).
- [49] H.C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Doverpolar Publications, 1981.
- [50] R.H. Petrucci, F.G. Herring, J.D. Madura, C. Bissonnette, *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 11th ed., Pearson, 2016.
- [51] (1) Scattering of light & Tyndall effect - YouTube, (n.d.). <https://www.youtube.com/watch?v=OXoKZPLb6Qo&t=459s> (accessed April 3, 2021).
- [52] T.T. Ngo, T.L. Yu, H.L. Lin, Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance, *J. Power Sources*. 225 (2013) 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.055>.
- [53] K. Malek, M. Eikerling, Q. Wang, T. Navessin, Self-Organization in Catalyst Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 13627–13634.
- [54] M. So, T. Ohnishi, K. Park, M. Ono, Y. Tsuge, G. Inoue, The effect of solvent and ionomer on agglomeration in fuel cell catalyst inks: Simulation by the Discrete Element Method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 28984–28995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.012>.

- [55] M. So, T. Ohnishi, K. Park, M. Ono, Y. Tsuge, G. Inoue, The effect of solvent and ionomer on agglomeration in fuel cell catalyst inks: Simulation by the Discrete Element Method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 28984–28995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.012>.
- [56] R.S. Yeo, Dual cohesive energy densities of perfluorosulphonic acid (Nafion) membrane, *Polymer (Guildf)*. 21 (1980) 432–435. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90015-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90015-4).
- [57] C.H. Ma, T.L. Yu, H.L. Lin, Y.T. Huang, Y.L. Chen, U.S. Jeng, Y.H. Lai, Y. Sen Sun, Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 1764–1777. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.060>.
- [58] R. Fernández, P. Ferreira-Aparicio, L. Daza, PEMFC electrode preparation: Influence of the solvent composition and evaporation rate on the catalytic layer microstructure, *J. Power Sources*. 151 (2005) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.048>.
- [59] S. Khandavalli, J.H. Park, N.N. Kariuki, D.J. Myers, J.J. Stickel, K. Hurst, K.C. Neyerlin, M. Ulsh, S.A. Mauger, Rheological Investigation on the Microstructure of Fuel Cell Catalyst Inks, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 43610–43622. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15039>.
- [60] T. Tardos, H. Ohshima, Electrostatic and Steric Stabilization of, in: *Electr. Phenom. Interfaces Biointerfaces Fundam. Appl. Nano-, Bio-, Environ. Sci.*, 2012: pp. 153–172. <https://doi.org/10.1002/9781118135440.ch10>.
- [61] T. Suzuki, S. Okada, S. Tsushima, Characterization of Catalyst Inks by Rheology and Microscopic Particle Properties, *ECS Trans*. 86 (2018) 193–198. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [62] Z.-M. Inc., Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos, Zeta-m. Inc. (2008) 1–22. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PotencialZeta_1246.pdf.
- [63] Lenntech, Potencial Zeta - Lenntech Potencial Zeta - Lenntech, (2009) 1–2. <https://www.lenntech.es/potential-zeta.htm>.
- [64] Malvern Panalytical, Malvern Panalytical, Laser Diffr. (2018). <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/measurement-type/zeta-potential>.
- [65] C.H. Song, J.S. Park, Effect of dispersion solvents in catalyst inks on the performance and durability of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, *Energies*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12030549>.
- [66] K.A. Sung, H.Y. Jung, W.K. Kim, K.Y. Cho, J.K. Park, Influence of dispersion solvent for catalyst ink containing sulfonated poly(ether ether ketone) on cathode behaviour in a direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*. 169 (2007) 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.056>.

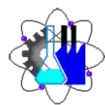
- [67] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells, 142 (1995) 463–468.
- [68] S.J. Lee, S. Mukerjee, J. Mcbreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho, T.H. Lee, Effects of Na⁺ on impregnation on performances of PEMFC electrodes, 43 (1998) 3693–3701.
- [69] J. Xie, K.L. More, T.A. Zawodzinski, Porosimetry of MEAs Made by “ Thin Film Decal ” Method and Its Effect on Performance of PEFCs Porosimetry of MEAs Made by “ Thin Film Decal ” Method and Its Effect on Performance of PEFCs, (2016). <https://doi.org/10.1149/1.1796991>.
- [70] M. Chisaka, H. Daiguji, Effect of glycerol on micro / nano structures of catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells, 51 (2006) 4828–4833. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.018>.
- [71] H. Park, Y. Cho, Y. Cho, C. Ryul, J. Hyuk, Y. Sung, Performance enhancement of PEMFC through temperature control in catalyst layer fabrication, 53 (2007) 763–767. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.046>.
- [72] A.M. Chaparro, P. Ferreira-aparicio, Properties of Catalyst Layers for PEMFC Electrodes Prepared by Electro spray Deposition, (2010). <https://doi.org/10.1149/1.3425740>.
- [73] T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Effects of Nafion[®] ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 12361–12369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.090>.
- [74] T. Suzuki, H. Tanaka, M. Hayase, S. Tsushima, S. Hirai, Investigation of porous structure formation of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells and their effect on cell performance, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 20326–20335. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.078>.
- [75] M. Wang, J.H. Park, S. Kabir, K.C. Neyerlin, N.N. Kariuki, H. Lv, V.R. Stamenkovic, D.J. Myers, M. Ulsh, S.A. Mauger, Impact of Catalyst Ink Dispersing Methodology on Fuel Cell Performance Using in-Situ X-ray Scattering, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 6417–6427. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01037>.
- [76] B.G. Pollet, J.T.E. Goh, The importance of ultrasonic parameters in the preparation of fuel cell catalyst inks, *Electrochim. Acta*. 128 (2014) 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.160>.
- [77] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1144–F1158. <https://doi.org/10.1149/2.1071509jes>.
- [78] CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Systemic Agent: METHANOL - NIOSH, (n.d.).

https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750029.html (accessed October 18, 2020).

- [79] J.M. Stellman, D. Osinsky, P. Markkanen, Guía de productos químicos Alcoholes, in: Encicl. Salud y Segur. En El Trab., 1998.
- [80] N-Methylpyrrolidone N-Methylpyrrolidone (NMP) (NMP) HAZARD EVALUATION SYSTEM & INFORMATION SERVICE, 2014. www.cdph.ca.gov/programs/hesis (accessed October 18, 2020).
- [81] Request for assistance in preventing adverse health effects from exposure to dimethylformamide (DMF)., 1990. <https://doi.org/10.26616/NIOSH PUB90105>.
- [82] DMSO Health & Safety | Gaylord Chemical, (n.d.). <https://www.gaylordchemical.com/literature/dms-health-safety/> (accessed October 18, 2020).
- [83] Fisher Scientific, Material Safety Data Sheet 1-Methyl-2-pyrrolidinone, (2008). <https://fscimage.fishersci.com/msds/08690.htm> (accessed April 1, 2021).
- [84] Fisher Scientific, Material Safety Data Sheet Isopropanol, (2008). <https://fscimage.fishersci.com/msds/95533.htm> (accessed April 1, 2021).
- [85] Fisher Scientific, Material Safety Data Sheet Methanol, (2008). <https://fscimage.fishersci.com/msds/14280.htm> (accessed April 1, 2021).
- [86] Fisher Scientific, Material Safety Data Sheet Ethanol, Absolute, (2003). <https://fscimage.fishersci.com/msds/89308.htm> (accessed April 1, 2021).
- [87] Fisher Scientific, Material Safety Data Sheet Dimethyl sulfoxide, (2007). <https://fscimage.fishersci.com/msds/07770.htm> (accessed April 1, 2021).
- [88] Dispersión de luz dinámica DLS | Malvern Panalytical, (n.d.). <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering> (accessed March 29, 2021).
- [89] C. Wohlfarth, Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-48168-4>.
- [90] C. Wohlfarth, Static Dielectric Constant of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures Supplement to IV/6 Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-75506-7>.
- [91] G. Cavé, F. Puisieux, J.T. Carstensen, Dielectric constants of solid-liquid and liquid-liquid systems as a function of composition, J. Pharm. Sci. 68 (1979) 424–426. <https://doi.org/10.1002/jps.2600680408>.
- [92] D.L. Sorby, R.G. Bitter, J.G. Webb, Dielectric Constants of Complex Pharmaceutical Solvent Systems I, J. Pharm. Sci. 52 (1963) 1149–1153. <https://doi.org/10.1002/jps.2600521211>.
- [93] A. Jouyban, S. Soltanpour, H.K. Chan, A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature, Int. J.

Pharm. 269 (2004) 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.09.010>.

- [94] T.T. Ngo, T.L. Yu, H.L. Lin, Nafion-based membrane electrode assemblies prepared from catalyst inks containing alcohol/water solvent mixtures, *J. Power Sources*. 238 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.055>.
- [95] J. Perez, V.A. Paganin, E. Antolini, Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell, *J. Electroanal. Chem.* 654 (2011) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.013>.
- [96] Z. Xu, H. Zhang, H. Zhong, Q. Lu, Y. Wang, D. Su, Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 111–112 (2012) 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.007>.
- [97] J.-H. Jung, D.-W. Jung, J.-B. Kim, Optimum Ratio between Nafion and 20, 40 wt% Pt/C Catalysts for MEAs, *J. Korean Electrochem. Soc.* 14 (2011) 50–55. <https://doi.org/10.5229/jkes.2011.14.1.050>.



Cuernavaca, Mor., a 12 de MAYO de 2021

DR. JOSÉ RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO
ING. BORIS JIMÉNEZ BARRERA
DRA. TATIANA ROMERO CASTAÑÓN
DR. RODRIGO MORALES CUETO
DR. VÍCTOR MANUEL VELÁZQUEZ FLORES

P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

Estudios de la interacción de los componentes de la tinta catalítica para celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico

Que presenta (el) o (la) **C. ÁNGEL TORRES SALAS**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DR. JOSÉ RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO	
	ING. BORIS JIMÉNEZ BARRERA	
	DRA. TATIANA ROMERO CASTAÑÓN	
	DR. RODRIGO MORALES CUETO	
	DR. VÍCTOR MANUEL VELÁZQUEZ FLORES	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2021-05-13 16:36:38 | Firmante

lc+PTJrzJXGtjan4cov2ll1w3Q0Vrid0788M6eq5xDfAAa2k16kQjZBgDJWILMqjWwd6gTAJDdBXJoMDeMY1117SdoBdeS630l6pVTC5hdt74sVo6K1cJjszYpRTeHrZ6dY1jWEpni9FWJ9NmjU0XAZL4BXk+9AvZnxBQedPllfHsy7CyWzXU8ho7FPLey62kztruDnfw8NYC7bjlljYExbn4AQ96XyYoLiXZDHLzh6rx+lboXBWdTK/jbbo1p/f1ihNOGvW6+AD7Ty/FHVLjppdAjANbcBx6Av5OUOMub5q0cwLpRW9/Eyl+uoVL09lQs4ylhrt7z2Sl/wg/BkCW3Q==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



DturvJ

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/Fhh2RfaRZUrMRQbYpF9PqqQIR49N2opX>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

BORIS JIMENEZ BARRERA | Fecha:2021-05-14 00:33:49 | Firmante

URKwDcKSIDEv4zD0tAFemNCsq3qv15grYKt1zqoglpFLY/s2uqmkFs/YkaCZp45E3mn02kp+hsJpnkXEaqLL0arVn/SnIT4ntm1pHvSi7kYZenhMH8RSu5GxxAZP+5MdKAFr08yB4BGxK0pcRZIRaIBfy1oroU6a/pSVz0R3zVX40YhoVY64npsq/5PzM6OZJlkpd1B83x4BRzry3VzauFhbYeLks0msYyR+cFxfv5A+AmFe269yHTC2gGOKv3kB1PXey0Ci+JFUyHfhw4GQpcRXQPzY2mOz/qxZEvcfabVuTHQEa4WSJEtoW0r73KEp5YgIKntEqado2VnGMziOQ==

JOSE RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO | Fecha:2021-05-14 08:38:10 | Firmante

E7HwLXC9Om0axCEkAGI20e6NkkozVgZcMrFtJomaGURg5NirEmwz9hO7kq+JSyLI5p3PadEP9R7ANzPSgtdf7bG00tnja8OUEPOxkuCq5pCyYfNOYgSJCAufgXfq/3MQOTHTSo6RmKmxMyiHe4m2RVXjBEmUtBPWe+vXX0N/a3guYsKz6f3Yuszs4S6/XXRH4ZtScS0fnpDvyKHTlwbUjDfd2ZHKME3Ft6DtyzQV9B/WHtagJ9Fy9HMUwqd4A2pz0u6o/WlokDc+JqUjJLZeij8fHm/Zca89RrWRPXXmhSfPYYdd0I/PVYDKuYIw5jPlqwwBD8uyUoiaDsMHC8fA==

VICTOR MANUEL VELAZQUEZ FLORES | Fecha:2021-05-14 13:27:51 | Firmante

iM60iqYEFtE7NC0r/OIZd3NSaSKwmN9Li5i4ttTPDgVN9gZsbHiOGkmfmyMWSIGpHdTI/ss5bQix2klOI6XhZ5KnlxKyaUVaDy4LM4QYLDtz6cwf7xCGV9eDLN4s6utzdlXQB8IbIm+gX27Xm+wZh0ICRxxMdfU8D3AZBktzURxv0WF+dXSTThfAuiHB8JtknmXV+gB7vZCpzzvALNPDYIwTYT98a+gqche9e2VJgAWM9lyyN+2Rjy2hOqAtsrnzaGT1Yc6lvUtwX+cy0oT0T89Tnh3Qa3um8WXsvxyNEQMfTdfNHlzlI0nA/bmcwmgqyK+nbO0t0xnqBeDqz/wg==

RODRIGO MORALES CUETO | Fecha:2021-05-14 20:48:25 | Firmante

04tj9OGGWebrdxZmdfEi/VR/i+uZBEaS/31wR1td47gq7cM++cqMs0Jq5k86TRd98+11cpE3Lr2521uVyacl2pVRf9oxug6uuH1bd8XPFKQk2Cr/CsX9kVqksfXSSGM8vQZkogseNEIsJxpzqbeJoaq17dMEep2KK/5DQtv9YJhjnJmqJEWSo+Zu/jnRvFEIJMSqK2SIS5uEWRQnR/CS1fyzfndFuGEPDZjokf/qNteDyYkLphBnS9TYLVJiHGc/VoTbrUOSa5j/9zhwyJnYjy7leflq7UcZxfMMMV/nfwbt1LuNQCf2BmR7Xq4jJalnPi7r7TwxLY9hXww==

TATIANA ROMERO CASTAÑÓN | Fecha:2021-05-15 14:15:55 | Firmante

MgB31pAyV1bn8wPsgR6zt1WuMGVmd6WokFU6V1a5znObk4n2lrNHLS4Di/UeR7ItjgquMbOjQrDXb0Xv43w/Q1IZ3Af/2kyLeQY83BL16QYmUpM7cfq7u/EcJbHnZEcyaAVIecEfj9C1194g7Hn0R3yegiYiSEYn69fHcVQleeYf7fO7Z35rMkkPltIsvlSI5+/6UTEYrYK0n/zWvD4d0gPgeCFvycJCCwRuvCf/OPf4wofjOTfn2MezX3EYBe3WASwklfHATnSk/Q3V2mHHQVU7qcyw9usYLnRuib27LQ1FVManYJMoWnItM9YB/KBxzHqzidSZuqgksTBQNXl6zA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



BXdVRv

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/hhTgRaPUF6FsrEoKytEil4dcYHbEvr>

