

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Aplicación de materiales estructurados para celdas de combustible de alimentación directa de metanol (*)

por Ing. Yohann R.J. Thomas

Director

Dr. Horacio R. Corti

Co-director

Dr. Mariano M. Bruno

**(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología – Mención
Materiales**

República Argentina

2012

Merci Papa,

Que tu sois fier de moi ; je pense à toi.

Merci Maman,

*Pour tout ce que tu as fait et continues de faire, sans toi
je ne serais pas la même personne et je n'en serais pas
arrivé là.*

Merci Noriane,

*Toujours souriante et enthousiaste, tes visites m'ont fait
le plus grand bien. Tu es la meilleure.*

Merci Alan,

Juste pour être mon petit frère.

Merci à mes amis,

*Pour tous les encouragements au long de ma vie, pas
besoin de contact journalier, périodique ou mensuel...
Au plaisir de vous revoir bientôt.*

Sans oublier, le plus important...

Merci mon cœur,

*Tu m'as donné joie de vivre, espérance, envie, courage et
par-dessus tout la plus belle chose de la vie, un enfant,
né de notre amour. Il n'y a pas de mots assez forts pour
dire ce que je ressens. Pour toujours.*

Merci Mathys,

*Tu ne le sais pas encore, mais tu as aidé ton papa à
avancer dans sa vie, dans son objectif, en échange
seulement de quelques sourires, rires et jeux.*

Agradecimientos

Agradezco muy especialmente al Dr. Horacio Corti por aceptarme en su grupo de investigación y permitiéndome conocer un campo fantástico de la ciencia. Agradezco sus consejos e implicación en mi trabajo que permitieron lograr este resultado.

Agradezco a mi compañero el Dr. Mariano Bruno por su colaboración y dedicación que mostró durante mi estancia en el grupo, y más que nada gracias por la preparación de los carbones.

Agradezco a mi jurado por aceptar este trabajo de jurado y por sus preciosos comentarios.

Agradezco a mi amigo, Fogo, por su amistad, sinceridad y amplios consejos. Lindo conocerte. Me vas a hacer falta.

Agradezco a mis compañeros que hacen parte o hicieron parte del Grupo de Celda de Combustible. El trabajo siempre sale mejor cuando hay cooperación y participación de cada uno.

Agradezco al programa de Cooperación Bilateral MINCYT – CONACYT entre Argentina y México que me permitió realizar una fantástica estadía en el grupo del querido Prof. Omar Solorza Feria del CINVESTAV.

Agradezco a Lupe, José y los otros miembros del grupo de México por haberme recibido tan bien.

A Mariano Roberti por su colaboración e iniciativa en la construcción de los periféricos de cerámica LTCC. A Liliana Fraigi y todo el resto del grupo de Electrónica – INTI.

A Juan Bonaparte por su preciosa ayuda en las medidas de conductividad.

A Mario Tagliazucchi por su ayuda en el sputtering de oro.

A Sabrina Sartori y Kenneth D. Knudsen (IFE, Noruega) por las medidas de SANS.

A todos los compañeros de la CNEA que mostraron interés en mi trabajo y me motivaron.

Agradezco a la ANPCyT y al CONICET por la financiación de mi proyecto de tesis.

Muchas gracias a la Argentina por haberme dado tanto.

Contenidos

Publicaciones..... 4

Presentaciones a congresos 4

Resumen..... 6

Abstract..... 8

Índice de figuras 10

Índice de tablas 14

Nomenclatura 15

 Acrónimos15

 Símbolos.....17

Capítulo 1: Introducción general 21

1.1. Tipos de celdas de combustible24

 1.1.1. Celdas de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM)25

 1.1.2. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)27

 1.1.3. Otros tipos de celdas31

1.2. El metanol como combustible33

 1.2.1. Comparación con el hidrógeno: ventajas y desventajas.....33

 1.2.2. Otros combustibles líquidos para celdas de combustible PEM.....34

 1.2.3. Comparación de las DMFC con las baterías de litio.....35

1.3. Hipótesis37

1.4. Objetivos.....40

 1.4.1. Objetivo general.....40

 1.4.2. Objetivos específicos40

1.5. Organización de la tesis.....41

Capítulo 2: Antecedentes 42

2.1. Reacciones electroquímicas y catalizadores en celdas PEM y DMFC42

 2.1.1. La reacción de oxidación de metanol (ROM) y sus catalizadores42

 2.1.2. La reacción de reducción de oxígeno (RRO) y sus catalizadores43

2.2. Soportes para catalizadores44

 2.2.1. Negro de carbón (Vulcan)47

 2.2.2. Nanotubos de carbón51

 2.2.3. Carbones mesoporosos52

2.3. Fenómenos de transporte de masa en las celdas PEM57

 2.3.1. Problemática general.....57

 2.3.2. Fenómenos de transporte de metanol57

2.3.3.	Transporte de agua	61
2.3.4.	Caracterización del transporte de masa y sorción de agua.....	67
2.4.	Capas difusoras	68
2.4.1.	Propiedades para su uso en celdas PEM.....	68
2.4.2.	Tipos de capas difusoras.....	69
2.4.3.	Tratamientos y recubrimientos de las capas difusoras.....	73
2.4.4.	Morfología de las capas difusoras	77
2.4.5.	Resistencia <i>bulk</i>	79
2.4.6.	Resistencia de contacto	79
2.5.	Los otros componentes de las celdas PEM y DMFC	82
2.5.1.	Placas bipolares.....	82
2.5.2.	Diseño de los campos de flujo.....	84
2.5.3.	Membrana electrolítica	85
2.6.	Micro DMFC	87
2.6.1.	Características y aplicaciones.....	87
2.6.2.	Uso de las cerámicas LTCC	88
Capítulo 3: Teoría	89	
3.1.	Curvas de polarización	89
3.1.1.	Potencial reversible de la celda.....	90
3.1.2.	Pérdidas por activación.....	92
3.1.3.	Pérdidas óhmicas	93
3.1.4.	Pérdidas por transporte de masa	93
3.2.	Determinación del área específica y volumen de poro	94
3.2.1.	Adsorción de nitrógeno	96
3.2.2.	Determinación del tamaño de poro por SANS	107
3.3.	Caracterización del transporte y sorción de líquidos y gases en materiales mesoporosos	108
3.3.1.	Permeabilidad de gases y líquidos.....	108
3.3.2.	Sorción de agua.....	110
3.4.	Mojabilidad y penetración en materiales porosos	111
Capítulo 4: Experimental	122	
4.1.	Carbones mesoporosos.....	122
4.1.1.	Preparación de materiales con estructura jerárquica de poros	122
4.1.2.	Caracterización estructural y morfológica	124
4.1.3.	Determinación de resistividad específica	126
4.1.4.	Determinación de permeabilidad de líquidos.....	131
4.1.5.	Sorción de agua.....	132
4.1.6.	Determinación de mojado e imbibición de gotas.....	132
4.2.	Catalizadores	134
4.2.1.	Preparación de catalizadores de Pt y Pd-Ni ₂ sobre CM y CM/cC.....	134
4.2.2.	Caracterización estructural y electroquímica del PdNi ₂	137

4.2.3.	Espectroscopia diferencial de masas electroquímica (DEMS).....	137
4.3.	Celdas de combustible	139
4.3.1.	Preparación del conjunto membrana-electrodo.....	139
4.3.2.	Construcción de placas bipolares y capas difusoras.....	141
4.3.3.	Construcción de una celda transparente	144
4.3.4.	Construcción de monoceldas de combustible PEM: periféricos de LTCC	145
4.3.5.	Construcción de la estación de prueba de celdas de combustible DMFC.....	152
Capítulo 5: Resultados.....		155
5.1.	Carbones mesoporosos	155
5.1.1.	Área superficial y distribución de tamaño de poro	155
5.1.2.	Volumen total de poros y volumen de microporos por adsorción de nitrógeno	160
5.1.3.	Morfología	162
5.1.4.	Resistividad específica en el plano y a través del plano.....	164
5.1.5.	Resistencia de contacto: efecto de la presión.....	169
5.1.6.	Permeabilidad a agua y soluciones de metanol	173
5.1.7.	Mojabilidad y penetración de agua y soluciones acuosas de metanol	174
5.1.8.	Formación de agua a nivel microscópico	182
5.1.9.	Sorción de agua.....	183
5.2.	Caracterización de los catalizadores de PdNi₂	187
5.3.	Estudio del CM como soporte catalítico - Pruebas en celdas de combustible	188
5.3.1.	Pt/CM como electrodo en celdas PEM alimentadas con hidrógeno	188
5.3.2.	PdNi ₂ /CM como cátodo en DMFC	191
5.3.3.	Pt/CMcC como ánodo en celdas PEM alimentadas con hidrógeno	200
5.4.	Ensayos en microceldas de combustible alimentadas con metanol	201
5.4.1.	Formación y transporte de burbujas de CO ₂ en la microcelda.....	201
5.4.2.	Curvas de polarización: efecto de la temperatura	202
5.5.	Construcción de un prototipo – uso de los periféricos de LTCC	203
Capítulo 6: Conclusiones.....		206
Perspectivas		209
Referencias.....		211

Los trabajos de esta tesis dieron lugar a presentaciones en distintos congresos locales y regionales y publicaciones en revistas indexadas.

Publicaciones

- Nanoparticulated PdNi₂ on mesoporous carbon: a methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. G. Ramos-Sánchez, M. M. Bruno, Y. R. J. Thomas, H. R. Corti, O. Solorza-Feria. Int J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 31–40.
- Characterization of a monolithic mesoporous carbon as diffusion layer for micro fuel cells application. Y. R. J. Thomas, M. M. Bruno, H. R. Corti. Mic. Mes. Mater. 155 (2012) 47–55.
- Electrodeposited mesoporous platinum catalysts over hierarchical carbon monolithic support as anode in small PEM fuel cells. M. M. Bruno, E. A. Franceschini, F. A. Viva, Y. R. Thomas, H. R. Corti. Int. J. Hydrogen Energy, en prensa, (doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.058).

Presentaciones a congresos

- Aplicación de materiales estructurados como catalizadores, soportes y capa de difusión de gases en celdas de combustible PEM. M. Bruno, E. A. Franceschini, Y. Thomas, H. R. Corti, M. Roberti, L. Fraigi. Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cells. Ubatuba, San Pablo (Brasil), 7-10 de diciembre de 2008.
- Evaluación del conjunto membranas (PBI Y ABPBI)- catalizador en celdas de combustible alimentadas con hidrógeno o metanol. L. Diaz; Y. Thomas; G. Ramos; J. Salvador Pascual; O. Solorza Feria, H. R. Corti. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, 18-21 de Mayo de 2009.
- Transporte de masa en una nueva capa difusora para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol Y. Thomas; M. Bruno, H. R. Corti. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y

Química Inorgánica. Salta, 18-21 de Mayo de 2009.

- Evaluación del conjunto membrana (PBI-ABPBI) catalizador en celdas de combustible alimentadas con hidrógeno o metanol. L. Diaz, Y. Thomas, G. Ramos, J. Salvador Pascual, O. Solorza Fera, H. R. Corti. Tercer Congreso Nacional y Segundo Congreso Iberoamericano, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (Hyfusen 2009). 8-12 Junio de 2009. San Juan.
- Integración capa difusora- placa bipolar para celdas de combustible PEM alimentadas con metanol. Y. Thomas, M. Bruno, M. Roberti, L. Fraigi, H. R. Corti. Tercer Congreso Nacional y Segundo Congreso Iberoamericano, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (Hyfusen 2009). 8-12 Junio de 2009. San Juan.
- Integración de catalizadores mesoestructurados a C-MEMs para su aplicación en celdas de combustible PEM. Y. Thomas, E. A. Franceschini, M. Bruno, F. Viva, M. Lozano, G. Planes, H. R. Corti. IV Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno. Santiago de Chile, 8-9 de Octubre, 2009.
- Mojado y penetración de soluciones acuosas en carbón mesoporoso. Y. R. J. Thomas, M. M. Bruno, H. R. Corti. XI Encuentro Superficies y Materiales Nanoestructurados. CAC-CNEA, Buenos Aires 16-18 de Mayo 2011.
- Tolerancia al metanol de cátodos de PdNi₂ soportados sobre carbón mesoporosos para celdas de combustible DMPEM. G. Ramos-Sánchez, O. Solorza-Feria, M. M. Bruno, Y. R. J. Thomas, H. R. Corti. 4to Congreso Nacional – 3er Congreso Iberoamericano “Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía”, Mar del Plata, 6-9 de Junio de 2011.
- Caracterización de un carbón mesoporoso como capa difusora de celdas PEM de metanol directo. Y.R.J. Thomas, M. M. Bruno, H. R. Corti. 1er. Workshop sobre Celdas de Combustible, Mar del Plata, 8-9 de Junio de 2011.

Resumen

Una creciente demanda energética a nivel mundial, sumado al empobrecimiento de los recursos naturales, conllevan a que exista gran interés en la búsqueda de nuevas fuentes alternativas de energía. De tal manera, se ha propuesto que las celdas de combustible pueden ser una solución eficiente frente a estos requerimientos energéticos. Estos dispositivos electroquímicos novedosos pueden ser muy variables y versátiles, en cuanto a su potencia desde centrales eléctricas de gran potencia hasta dispositivos electrónicos portátiles. Dicha demanda ha generado la necesidad de tener mayor eficiencia y durabilidad para que las celdas de combustible sean económicamente viables y accesibles.

En este contexto los carbones mesoporosos han sido propuestos como materiales alternativos para las celdas de combustible, en particular aquellas con electrolito polimérico (celdas PEM), ya que se ha demostrado que son capaces de sustituir a los componentes de las celdas PEM comercialmente disponibles debido a sus excelentes propiedades: altas superficies específicas y distribución de tamaño de poros controlables, buena conductividad eléctrica, estabilidad mecánica y ser químicamente inertes. El uso de tales materiales es beneficioso ya que permiten aumentar la eficiencia de los procesos de transporte de masa y carga que ocurren dentro de la celda.

Estos materiales, en forma monolítica o en polvo, poseen características adecuadas para su uso como capas difusoras de gases y como soporte de catalizadores en celdas PEM, respectivamente. Esto se debe a que la estructura del carbón mesoporoso favorece el transporte de los reactivos y a la eliminación de los productos de las reacciones dentro de la celda, garantizando una buena utilización del catalizador que soporta; ya que este último presenta una mayor dispersión en su superficie y una mayor accesibilidad de los reactivos.

Un método para producir tales carbones es la preparación de una resina de resorcinol-formaldehído (RF) con nanomoldes (blandos o duros) que garantizan la estabilidad de la estructura porosa durante el paso posterior de carbonización.

En el presente trabajo de tesis, se propuso caracterizar varios carbones mesoporosos para su aplicación a celdas de combustible PEM alimentadas con hidrógeno y celdas con alimentación directa de metanol (DMFC). Para estudiar la factibilidad de dicho material se caracterizó la

morfología del material: superficie específica, distribución de tamaño de poro, rugosidad; se determinaron las propiedades eléctricas (resistencia del material y resistencia de contacto entre este con otros componentes de la celda); se analizaron las propiedades de mojabilidad, permeabilidad. Este carbón en forma de polvo se estudió como soporte de catalizadores (Pt para hidrógeno y PdNi₂ en una DMFC) con pruebas en celda, las cuales son la etapa determinante para decidir si un material es apto para cumplir su función. Con el fin de realizar estos ensayos en celda, otro objetivo de este trabajo ha sido de construir los sistemas periféricos que permiten ensamblar las celdas de combustible.

Una parte importante del trabajo se dedicó a analizar la influencia del tamaño de poro y su distribución sobre los diversos procesos que ocurren dentro de una celda de combustible. Para mejorar el transporte de masa, se propuso estudiar dos variantes monolíticas: la primera con capilares microscópicos (obtenidos por molde duro) conectando ambas caras, la segunda con el mecanizado en su superficie de canales sirviendo a la alimentación y distribución homogénea del metanol y la eliminación del dióxido de carbono.

Los resultados son muy prometedores ya que mostraron una menor limitación por transporte de masa cuando se usan los carbones mesoporosos como capa difusora o soporte de catalizadores (distribución de tamaños de poro favorable y propiedades de mojado adecuadas), buena conductividad eléctrica (que puede ser mejorada modificando las condiciones de carbonización o el catalizador de la síntesis) y baja resistencia de contacto (baja rugosidad) cuando se conforma la celda de combustible.

Abstract

The increase of world energetic demand coupled with the impoverishment of natural resources has promoted the development of new alternative sources of energy. Fuel cells have shown they could be an efficient solution to solve these energetic requirements. These innovative electrochemical devices can be really variable and versatile, concerning their power from high power electrical plants to portable electronics. This demand generates the need of higher efficiency and durability of fuel cells, so that they could be economically viable and accessible.

In this context, mesoporous carbons have been proposed as alternative materials for fuel cells, particularly for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEM fuel cells), that have demonstrated their ability to replace existing components of PEM fuel cells commercially available, due to their excellent properties: high specific surface area, tunable pore size distribution, good electrical conductivity, mechanical stability and chemically inert. The use of such materials is beneficial for an improvement of the efficiency thanks to higher mass and charge transport inside the fuel cell.

These materials could be prepared as powders or monoliths in order to use them as catalyst supports or gas diffusion layers, respectively. This is the result of the structure of mesoporous carbons that improves the transport of reactants and products of the reaction inside the cell and guarantee a higher utilization of the catalyst they support, which has higher dispersion and better accessibility to reactants. Resorcinol-formaldehyde resins are a way to produce carbons with soft and hard templates that keeps the porous structure of the material during its carbonization process.

In this work, several mesoporous carbons have been characterized for their application in PEM fuel cells and Direct Methanol Fuel Cells (DMFC). To study their feasibility, morphological characterization has been carried out: specific surface area, pore size distribution; determination of electrical properties (bulk resistance and contact resistance with other materials of the cell), and study of wetting and permeability.

This carbon as powder has been studied as catalyst support (Pt for hydrogen and PdNi₂ for methanol fuel cells, respectively) with test in fuel cells, which are the determining step to

conclude if a material is capable to play its function. Packaging devices have been constructed with the aim to test the fuel cell.

An important part of the present work has focused in analyzing the effect of pore size and its distribution on several processes that occur in a fuel cell. To improve the mass transport, two modified monoliths of mesoporous carbons have been tested: the first one with microscopic capillaries (obtained with a hard template) that connect both sides of the material, by machining channels on its surface that would allow an homogeneous alimentation and distribution of methanol and the elimination of carbon dioxide.

Results have shown to be very promising with a lower mass transport limitation in fuel cell tests when mesoporous carbons were used as gas diffusion layers and catalysts support (favorable pore size distribution and adequate wetting properties), good electrical conductivity (that could be improved by changing the carbonization conditions or the catalyst in the synthesis) and low contact resistance (low roughness).

Índice de figuras

<i>Figura 1: Representación esquemática de los componentes de una celda de combustible del tipo de membrana conductora de protones y su relación con el stack de celdas.</i>	22
<i>Figura 2: Esquema de una celda PEM.</i>	27
<i>Figura 3: a) Reproductor audio Toshiba. CEATEC JAPAN (2005); b) Cargador Sony de dispositivos electrónicos portátiles con 2 conexiones USB y reservorio de metanol (10 cm^3) en la parte azul. Int Hydrogen Fuel Cell Expo. Tokyo, Japón (2009) [20]; c) Cargador Dynario™ de Toshiba para dispositivos portátiles electrónicos [21].</i>	28
<i>Figura 4: Representación esquemática de una DMFC.</i>	29
<i>Figura 5: Variación de la energía específica de una DMFC con la concentración de metanol.</i>	36
<i>Figura 6: Esquema del diseño propuesto para incrementar el transporte de masa.</i>	37
<i>Figura 7: Representación esquemática del carbón mesoporoso con estructura jerárquica como capa difusora anódica en una DMFC.</i>	39
<i>Figura 8: Funciones y propiedades relevantes para el uso del CM en una celda DMFC.</i>	39
<i>Figura 9: Representación esquemática del mecanismo bifuncional de la oxidación de metanol sobre catalizadores de PtRu.</i>	42
<i>Figura 10: Representación esquemática de la región de tres fases.</i>	45
<i>Figura 11: Esquema de la región de 3 fases en una DMFC mostrando la formación de CO_2.</i>	46
<i>Figura 12: Representación esquemática de la microestructura de los soportes de negro de carbón. Adaptado de [51].</i>	47
<i>Figura 13: Distribución de tamaño de poro para Ketjen Black y Vulcan XC-72. Adaptado de [51].</i>	49
<i>Figura 14: Volumen de microporo ($< 2\text{ nm}$) y volumen total de poro para los dos tipos de carbones y los polvos de Pt con carbón. Adaptado de [51].</i>	50
<i>Figura 15: Representación esquemática de la formación de A) carbón desordenado usando un moldeo con poros desconectados (MCM-41 o SBA-15 calcinados a temperaturas de 1243 K) y B) carbón CMK-3 ordenado usando un moldeo con sistema de poros interconectados (por ejemplo SBA-15 calcinada a temperaturas por debajo de los 1173 K) [89]</i>	55
<i>Figura 16: Esquema del de transporte de agua y oxígeno en una GDL hidrofóbica de una celda PEM. Adaptado de [114].</i>	63
<i>Figura 17: Condensación de vapor y percolación de agua líquida desde (a) la capa catalítica, (b) la capa microporosa y (c) la capa difusora de fibras de carbón [118].</i>	65
<i>Figura 18: Imagen SEM con gotas de agua sobre una capa catalítica [119].</i>	66
<i>Figura 19: Imagen SEM de un carbón de papel Toray [120].</i>	66
<i>Figura 20: Imagen SEM de una fibra de carbón (papel Toray TGPH-090).</i>	69
<i>Figura 21: Imágenes SEM del papel Toray TGP-H-090 a distintas magnificaciones. A la derecha, se muestra una vista transversal del material.</i>	70
<i>Figura 22: Imagen SEM de una tela de carbón.</i>	71

Figura 23: Imagen SEM de una tela de carbón (izquierda) y mapeo EDAX del C (medio) y del F (derecha). Aumento x800.	74
Figura 24: Imágenes SEM del GDS 2240 de Ballard. Izquierda: cara con las fibras de carbón. Medio: cara opuesta con capa microporosa. Derecha: Detalle de la capa microporosa.	76
Figura 25: Imagen SEM (vista de costado) de un papel de fibras de carbón con capa microporosa (Ballard GDS 2240).	76
Figura 26: Comparación de la porosidad para una tela de carbón y un papel de carbón. Adaptado de [106].	77
Figura 27: Comparación de los valores de resistencia bulk de un papel Toray (papel de carbón con o sin PTFE) y de contacto con una placa de grafito. Adaptado de [128].	79
Figura 28: Representación esquemática del contacto entre las capas difusoras y las placas bipolares en una celda PEM.	80
Figura 29: Representación esquemática de la separación promedio, d , y de los puntos de contacto para una superficie suave (negro) y una superficie rugosa (gris). Adaptado de [147].	81
Figura 30: Representación 2D del contacto interfacial entre una placa bipolar (tipo grafito) y una capa difusora (tipo papel de carbón). No a la escala. Adaptado de [147].	81
Figura 31: Campo de flujo con diseño tipo paralelo, serpentina e interdigital [160].	84
Figura 32: Izquierda: MEA formado por una sola membrana y tres pares de electrodos. Derecha: Imagen de la DMFC segmentada en tres partes.	88
Figura 33: Curva de polarización.	89
Figura 34: Representación esquemática del sistema poro de un material poroso y clasificación de los poros según su tamaño.	95
Figura 35: Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.	97
Figura 36: Clasificación de las histéresis de isothermas de adsorción según la IUPAC [180].	98
Figura 37: Esquema del mojado e imbibición de una gota sobre un sustrato poroso fino.	113
Figura 38: Evolución del ángulo de contacto (---) y del radio de la gota (—) en función del tiempo en el caso del mojado completo.	113
Figura 39: Evolución del ángulo de contacto (---) y del radio de la gota (—) en función del tiempo en el caso del mojado parcial.	116
Figura 40: Las tres etapas definidas por Hilpert et al. [210].	119
Figura 41: Analizador de área específica y porosimetría Micromeritics ASAP 2020 basado en la técnica de adsorción de gases.	124
Figura 42: Dispositivo experimental de la técnica SANS.	125
Figura 43: Esquema de los contactos sobre la muestra según el protocolo de medición	127
Figura 44: Equipo de 4 puntas manual con su cabezal SP4 (Signatone Corporation)	128
Figura 45: Esquema del dispositivo experimental de medición de la resistencia de contacto	130
Figura 46: Medidor de ángulo de contacto KSV Cam 200.	133
Figura 47: Dispositivo experimental DEMS.	138
Figura 48: Diseño CAD de los canales de flujo para ser mecanizado sobre grafito POCO para una celda de 5cm^2 . Medidas en mm.	141

<i>Figura 49: Vistas del polímero mecanizado sobre ambas caras con el CNC. Izquierda: canales de alimentación del metanol. Derecha: canales y agujeros frontales para la salida del CO₂.</i>	142
<i>Figura 50: Vistas del carbón, mecanizado de ambas caras, obtenido después de la carbonización a 800°C.</i>	143
<i>Figura 51: Imágenes SEM mostrando detalles del mecanizado.</i>	144
<i>Figura 52: Placa de PCB mecanizada con ventana para la visualización de la placa difusora. Izquierda: cara en contacto con el carbón. Derecha: cara exterior de la celda donde se conectan los tubos para la entrada y salida del metanol.</i>	145
<i>Figura 53: Diagrama de flujo del proceso de fabricación de LTCC.</i>	145
<i>Figura 54: Imágenes SEM a distintos aumentos de la cerámica cruda y de la cerámica cocida.</i>	146
<i>Figura 55: Espectros EDAX de la cerámica cruda y cocida.</i>	147
<i>Figura 56: Sistema 3D de los canales de alimentación del metanol. El verde representa la entrada del combustible que se divide en forma paralela, el azul representa la parte en contacto con la capa difusora y el rojo muestra la salida del combustible.</i>	148
<i>Figura 57: Periférico anódico fabricado en LTCC.</i>	148
<i>Figura 58: Máquina CNC y capa de LTCC cruda mecanizada.</i>	149
<i>Figura 59: Izquierda: Equipo de sputtering. Derecha: Colocación de la mitad anódica de LTCC.</i>	150
<i>Figura 60: Izquierda: Mitad anódica de LTCC después del depósito de oro. Derecha: Imagen AFM del depósito de oro y su espesor.</i>	151
<i>Figura 61: Parte anódica final e imagen SEM de los canales 3D en la cerámica cocida (X30 imagen de 5mm x 4mm).</i>	152
<i>Figura 62: Parte catódica de los periféricos de LTCC.</i>	152
<i>Figura 63: Representación esquemática del dispositivo de testeo de celdas de combustible.</i>	153
<i>Figura 64: Isotherma de adsorción de nitrógeno del CM800: ramás de adsorción (□) y desorción (•).</i>	155
<i>Figura 65: Distribución de tamaño de poro para el CM800 establecida con los modelos BJH (•) y DFT (□) a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N₂.</i>	157
<i>Figura 66: Distribución de tamaño de poro de CM por transformación indirecta de Fourier de los datos del SANS.</i>	159
<i>Figura 67: Volumen total de poro y volumen de poro atribuido a los microporos (< 2 nm).</i>	161
<i>Figura 68: Imagen SEM del CM800.</i>	162
<i>Figura 69: Imagen obtenida con AFM del CM800.</i>	163
<i>Figura 70: Imagen SEM del CM800/cC. Capilares de 15 µm conectan ambas caras del material.</i>	163
<i>Figura 71: Resistencia de contacto como función de la presión para CM1000/cC (■), CM800 (▲), tela de carbón (○) y Toray TGP-H-090 (◊).</i>	170
<i>Figura 72: Comparación de la resistencia de contacto del papel Toray TGP-H-090 y otros materiales similares publicados en la literatura.</i>	172
<i>Figura 73: Evolución en el tiempo de una segunda gota depositada sobre el sustrato CM800.</i>	175
<i>Figura 74: Angulo de contacto dinámico para agua y soluciones acuosas de metanol sobre CM1000: (■) agua, (▽) metanol 1M, (▲) metanol 2M, (□) metanol 3M.</i>	177
<i>Figura 75: Tensión superficial a 25 °C para mezclas agua/metanol. Adaptado de [260].</i>	178

Figura 76: Angulo de contacto dinámico ($\square$) y radio de la base ($\bullet$) de una gota de glicerol sobre el CM1000.	179
Figura 77: Resultados experimentales de Clarke et al. [208].	181
Figura 78: Imagen SEM ambiental de la condensación de gotas sobre el CM800.	183
Figura 79: Sorción de agua en CM800.	184
Figura 80: Dinámica de la sorción de agua (actividad = 1) para el CM800.	185
Figura 81: Sorción de agua para el CM y datos de Soboleva et al. [195] para carbones comerciales (Vulcan XC-72 y Ketjen Black) con y sin Pt.	186
Figura 82: Evolución en el tiempo de la corriente iónica del DEMS correspondiente al CO_2 ($m/z = 44$) para una solución 0.5 M CH_3OH / 0.5 M SO_4H_2 solución para los catalizadores de Pt/CV y PdNi_2/CV .	188
Figura 83: Imagen TEM del catalizador de Pt sobre CM con la distribución del diámetro de partícula basado en la observación de 944 partículas.	189
Figura 84: Curva de polarización para 3 configuraciones diferentes: Triángulos: A = Pt/CV, C = Pt/CV; Cuadros: A = Pt/CM, C = Pt/CV; Círculos: A = Pt/CV, C = Pt/CM. A = Ánodo; C = Cátodo.	190
Figura 85: Curva de polarización del $\text{PdNi}_2/\text{CV} - [\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$.	192
Figura 86: Comparación del máximo de densidad de potencia para PdNi_2/CV en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75°C) con O_2 y aire.	193
Figura 87: Curva de polarización del Pt/CV - $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$.	194
Figura 88: Comparación del máximo de densidad de potencia para Pt/CV en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75°C) con O_2 y aire.	195
Figura 89: Curva de polarización del $\text{PdNi}_2/\text{CM} - [\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$.	196
Figura 90: Comparación del máximo de densidad de potencia para PdNi_2/CM en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75°C) con O_2 y aire.	197
Figura 91: Comparación del máximo de densidad de potencia para los 3 catalizadores en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 and 75°C) con O_2 .	198
Figura 92: Comparación del máximo de densidad de potencia para los 3 catalizadores en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75°C) con aire.	198
Figura 93: Curva de polarización de Pt/CM/cC, Pt/TC y GDE como ánodo. Cátodo: GDE. $T = 60^\circ\text{C}$, H_2 y O_2 a $50\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.	200
Figura 94: Dispositivo de celda transparente para el estudio de la formación y eliminación de burbujas de CO_2 sobre las capas difusoras. Ejemplo mostrado con el CM mecanizado.	202
Figura 95: Efecto de la temperatura sobre el desempeño de una celda con PdNi_2/CM , $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1\text{M}$ y O_2 a $30\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.	203
Figura 96: Prototipo de DMFC pasiva con periféricos de LTCC. Lado anódico (izquierda) y catódico (derecha).	204
Figura 97: Curva de polarización obtenida con la DMFC semi-pasiva de LTCC.	205
Figura 98: Esquema de la representación de una GDL con mojabilidad controlada. Adaptado de [124].	209

Índice de tablas

Tabla 1: Clasificación de las celdas de combustible. _____	25
Tabla 2: Densidad de potencia y otras características de algunas DMFC para uso portátil. _____	28
Tabla 3: Comparación de la densidad energética de varios combustibles _____	34
Tabla 4: Superficie específica y volúmenes de poros (micro, meso y total) del carbón Vulcan. _____	48
Tabla 5: Características morfológicas de dos soportes carbonosos (CV y Ketjen Black). Adaptado de [51]. _____	49
Tabla 6: Lista de las capas difusoras a base de tela de carbón. _____	72
Tabla 7: Valores de rugosidad medidas para distintos tipos de capa difusora y una placa bipolar de grafito. _____	78
Tabla 8: Algunas propiedades de materiales usados como placa bipolar de grafito y base de grafito. _____	83
Tabla 9: Valores termodinámicos para condiciones estándar a 25 °C para las DMFC y las celdas PEM alimentadas con H ₂ . _____	91
Tabla 10: Clasificación de la porosidad según la IUPAC [178]. _____	94
Tabla 11: Nomenclatura y concentración de los CM preparados con un catalizador de acetato de níquel y sodio (para obtener misma relación molar de acetato). _____	123
Tabla 12: Valores de actividad de agua soluciones acuosas saturadas a 25 °C. _____	132
Tabla 13: Dimensiones características de la resina y carbón obtenido con carbonización a 800 °C. _____	143
Tabla 14: Composiciones atómicas de la cerámica cruda y cocida determinadas por EDAX. _____	147
Tabla 15: Área específica de las muestras de carbón mesoporoso y del CV. _____	156
Tabla 16: Volumen de poro total y volumen de microporo de las muestras de carbón mesoporoso y del CV. _____	160
Tabla 17: Resistividad eléctrica en el plano de varios materiales carbonosos usados como capa difusora. _____	164
Tabla 18: Resistividad eléctrica en el plano de varias capas difusoras comerciales medidas por la técnica de 4 puntas alineadas. _____	166
Tabla 19: Resistividad eléctrica en el plano de varios CM con variantes en su síntesis (temperatura de carbonización de 800 °C). _____	167
Tabla 20: Resistividad eléctrica a través del plano de varios materiales carbonosos usados como capa difusora. _____	168
Tabla 21: Angulo de contacto para agua y metanol 1 M sobre diferentes superficies carbonosas. _____	175
Tabla 22: Valores calculados de τ_{CDA} para distintos valores de radio de poro usando el valor de permeabilidad k experimental o obtenido con el modelo de Denesuk. _____	180
Tabla 23: Máximas densidades de potencia obtenidas para los 3 catalizadores, con oxígeno o aire y a 3 temperaturas distintas. _____	199

Nomenclatura

Acrónimos

AFC:	Alkaline Fuel Cell
AFM:	Atomic Force Microscope
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH:	Barret-Joyner-Halenda
CDA:	Constant Drawing Area
CM:	Carbón Mesoporoso
CM800:	Carbón Mesoporoso carbonizado a 800 °C
CM1000:	Carbón Mesoporoso carbonizado a 1000 °C
CM800/cC:	Carbón Mesoporoso con Capilares carbonizado a 800 °C
CM1000/cC:	Carbón Mesoporoso con Capilares carbonizado a 1000 °C
CMO:	Carbón Mesoporoso Ordenado
CNC:	Control Numérico Computarizado
CV:	Carbón Vulcan
DAFC:	Direct Alcohol Fuel Cells
DEFC:	Direct Ethanol Fuel Cells
DEMS:	Espectroscopia diferencial de masas electroquímica
DDA:	Decreasing Drawing Area
DFT:	Density Functional Theory
DMFC:	Direct Methanol Fuel Cells

EDS:	Espectroscopia de Energía Dispersiva
ENH:	Electrodo Normal de Hidrógeno
GDE:	Gas Diffusion Electrode
GDL:	Gas Diffusion Layer
HOPG:	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
IDA:	Increasing Drawing Area
LTCC:	Low Temperature Cofired Ceramic
MEA:	Membrane Electrode Assembly
MCFC:	Molten Carbonate Fuel Cell
MCM:	Mobil Composition of Matter
PAFC:	Phosphoric Acid Fuel Cell
PB:	Placa Bipolar
PDMS:	Polidimetilsiloxano
PEM:	Proton Exchange Membrane
POCO:	Pure Oil Company
PTFE:	Politetrafluoroetileno
RRO:	Reacción de Reducción de Oxígeno
SANS:	Small Angle Neutrons Scattering
SBA:	Santa Barbara Amorphous
SEA:	Strong Electrostatic Adsorption
SEM:	Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope)
SOFC:	Solid Oxide Fuel Cell

TC:	Tela de carbón
WAXS:	Wide angle X-ray scattering

Símbolos

α_a	Coeficiente de transferencia anódico
α_c	Coeficiente de transferencia catódico
ΔG	Variación de la energía libre de Gibbs
ΔG^0	Variación de la energía libre de Gibbs bajo condiciones normales de presión y temperatura
Δh	Diferencia de altura
ΔH	Variación de la entalpia
ΔS	Variación de la entropía
ϵ	Porosidad
ρ	Densidad
ρ_e	Resistividad eléctrica
ρ_{GDL}	Resistividad eléctrica de una capa difusora
η_{act}	Sobrepotencial de activación
η_{conc}	Sobrepotencial de concentración
$\eta_{conversion}$	Eficiencia de conversión
η_{ohm}	Sobrepotencial óhmico
η_{th}	Eficiencia térmica
γ	Tensión superficial
θ	Ángulo de contacto

θ_0	Ángulo de contacto
θ_d	Ángulo dinámico de contacto
τ	Tortuosidad
τ_{CDA}	Tiempo durante el cual el radio de una gota depositada sobre una superficie permanece constante
ν_i	Coeficiente estequiométrico de la especie i
μ	Viscosidad dinámica
a_i	Actividad de la especie i
A_{GDL}	Area de una capa difusora
a_p	Densidad superficial de poro
a_w	Actividad de agua
C_k	Constante de Kozeny
c_s	Concentración de reactivos en la superficie
c_b	Concentración de reactivos en el <i>bulk</i>
$D_{ponderado}$	Diametro de poro ponderado
E^0	Potencial normal reversible de una reacción electroquímica
E_{celda}	Potencial de la celda
E_{comb}	Energía específica
e_{GDL}	Espesor de una capa difusora
E_t	Potencial de equilibrio de la celda
F	Constante de Faraday (96487 C mol ⁻¹)
H	Curvatura de un menisco
i	Densidad de corriente

i_{celda}	Densidad de corriente de la celda
i_{lim}	Densidad de corriente limite
i_0	Densidad de corriente de intercambio
k	Permeabilidad intrínseca
K	Permeabilidad hidráulica
K_n	Número de Knudsen
L_p	Longitud de un poro (m)
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
P	Presión
P^*	Presión critica de condensación
P_0	Presión de saturación
P_c	Presión capilar
P_X	Presión parcial del gas X
r_d	Radio de una gota depositada sobre una superficie
r_m	Radio de curvatura del menisco de líquido
r_p	Radio de poro
R	Constante universal de los gases ideales ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
$R_{b,DL}$	Resistencia <i>bulk</i> a través del plano de la capa difusora
$R_{c,DL/BP}$	Resistencia de contacto entre una capa difusora y una placa bipolar
$R'_{c,DL/BP}$	Resistencia de contacto entre una capa difusora y una placa bipolar
R_m	Resistencia medida
R_s	Resistencia del sistema

S_{BET}	Superficie específica determinada por el método BET
S_t	Superficie específica determinada por el método <i>t</i> -plot
t	Espesor de un film adsorbido
t_m	Espesor de una monocapa adsorbida
T	Temperatura
u	Velocidad de un líquido
V_a	Volumen gaseoso adsorbido
v_a	Volumen líquido adsorbido
V_c	Volumen específico del material compacto
V_m	Volumen de una monocapa adsorbida
v_m	Volumen molar normal
V_{meso}	Volumen de los mesoporos
V_{micro}	Volumen de los microporos
V_p	Volumen específico de poro
V_{p_i}	Volumen de poro incremental
V_{total}	Volumen total de los poros
z	Número de electrones

Capítulo 1: Introducción general

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos de conversión de energía, mediante los cuales una reacción química genera electricidad en forma directa. Dentro de los dispositivos más comúnmente encontrados para este propósito se encuentran: las celdas de combustible PEM (Proton Exchange Membrane), las cuales pueden ser alimentadas por hidrógeno o metanol. Se conforman por una membrana de intercambio de protones, teniendo excelentes características para ser empleadas como nueva y eficaz fuente energética [1].

A diferencia de las pilas eléctricas o baterías, una celda de combustible no se agota ni necesita ser recargada, siempre y cuando se sigan suministrando los reactivos desde el exterior esta funcionará de forma esperada. Una de sus principales ventajas, es producir electricidad con alta eficiencia como asimismo bajas emisiones contaminantes. Se puede afirmar desde la teoría que tienen una eficiencia de hasta un 83 y un 97 % para las celdas alimentadas con hidrógeno y metanol respectivamente [2].

Asimismo los sistemas de celdas de combustible están siendo considerados últimamente para una amplia gama de aplicaciones; estas pueden ir desde grandes estaciones de potencia y generadores para edificios y residencias de áreas urbanas, como así mismo en pequeños sistemas localizados en zonas remotas. Dicha tendencia hacia estas centrales de potencia basadas en los sistemas de celdas de combustible, se debe a la necesidad de mejorar la eficiencia y durabilidad de las mismas; debido a que las celdas de combustible están compuestas por pocas partes móviles, sumado la capacidad que tienen de disminuir las emisiones. Por lo tanto el aumento de estos sistemas con mayor eficiencia energética conduciría por sí misma a una reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO_2).

También otra de las aplicabilidades de las celdas de combustible, se ha dirigido a los dispositivos electrónicos portátiles, puesto a que en los últimos años su alta demanda ha tenido grandes alcances [3]. Esto se debe a que dichos dispositivos, al poseer numerosas funcionalidades requieren un mayor gasto de energía, por ejemplo: los teléfonos celulares al tener incluidos otros aditamentos como cámara fotográfica, procesador de textos, reproductor de audio y video [4].

El avance tecnológico implica una mayor demanda energética, lo que conlleva a que se busquen soluciones para la creación y almacenamiento de energía, siendo las celdas de combustible una manera eficaz de obtener resultados óptimos frente a este problema. Por ejemplo, las DMFC (Direct Methanol Fuel Cells), que al funcionar a base de metanol (elemento líquido a temperatura ambiente); facilita su manipulación y permite el uso de la celda de forma portátil contando con la ventaja de tener una alta densidad energética del orden de 6 kWh kg^{-1} y 5 kWh L^{-1} [5].

Sin embargo, uno de los desafíos más importante en la implementación de estos dispositivos energéticos portátiles, es la generación de materiales que permitan la miniaturización del sistema y su correspondiente ensamblado para la conformación de la celda de combustible [6,7] que posea un tamaño óptimo para llevar a cabo esta función.

Para obtener mayor potencia, las celdas de combustible se pueden configurar en grandes módulos por medio de una conexión serial o apilamiento (stacking) de unidades de monoceldas (Figura 1), las cuales se caracterizan por tener una misma estructura, forma y función.

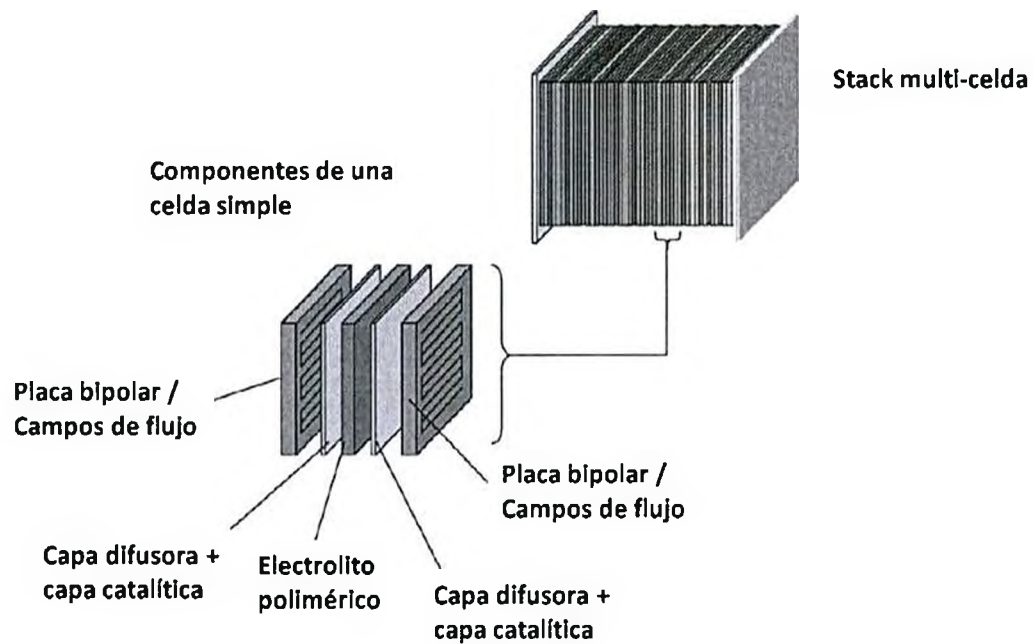


Figura 1: Representación esquemática de los componentes de una celda de combustible del tipo de membrana conductora de protones y su relación con el stack de celdas. Adaptado de [8].

Como se muestra en la Figura 1, los principales componentes de una celda de combustible son: placas bipolares (PB) que permiten el contacto eléctrico con sus campos de flujo para la distribución del combustible y eliminación de los productos de reacción, capas difusoras (Gas Diffusion Layer, GDL), capas catalíticas y finalmente el corazón de la celda que se encuentra constituido de un electrolito polimérico.

De los componentes enumerados previamente, la mayoría se encuentran constituidos en base a carbón (placa bipolar, placa difusora y capa catalítica); situación que ha sido seleccionada de forma intencional; es decir, en la actualidad los materiales carbonosos son ampliamente utilizados en el campo científico e industrial debido a la diversidad de aplicaciones que se les puede dar, teniendo en cuenta sus amplias y variadas propiedades, tanto químicas como físicas.

Al presente, se proponen materiales carbonosos estructuralmente diseñados (morfología, distribución de poro, superficie específica) como GDL con el fin de facilitar la integración de los componentes de la celda de combustible [9] o también para ser utilizados como soporte de catalizador.

Debido a que dichos materiales pueden cumplir varias funciones dentro de la celda es pertinente caracterizar varios aspectos de los mismos, en particular es necesario para el presente trabajo explicar el transporte de masa en una celda de combustible; siendo entendido como el resultado de un complejo sistema compuesto de dos fases (líquido-gas).

Las características que influyen sobre este transporte son las propiedades superficiales de los materiales utilizados como componentes de la celda tales como mojabilidad, permeación al metanol, hidrofobicidad e hidrofiliidad, entre otros. Estas propiedades tienen una influencia sobre la microfluídica dentro de la celda, lo que significa que se puede optimizar la alimentación de los reactivos (solución acuosa de metanol al ánodo y aire u oxígeno al cátodo), la llegada del combustible a la capa catalítica, la eliminación de los productos de reacción electroquímica (CO_2 y H_2O) y la humidificación de la membrana adaptando las características de los materiales empleados.

Se ha demostrado que el control en las características hidrofóbicas e hidrofílicas de los materiales utilizados permiten mejorar el desempeño de manera pasiva de la celda de combustible [10-12]. Esto sugiere que se podría evitar el bombeo del combustible y el consumo energético extra para el transporte de masa.

Por otro lado, el producto gaseoso generado que no se disuelve completamente en la fase líquida, da lugar a la generación de burbujas (sistema líquido-gas). Su formación y lenta eliminación de la superficie catalítica puede llegar al caso extremo del bloqueo total de la misma y como consecuencia se obtendría una caída extrema del rendimiento de la celda [13-16].

Aunque el uso de este tipo de celdas de combustible, resulta relativamente novedoso, su implementación a nivel mundial se encuentra en una fase inicial, quedando numerosos aspectos a investigar y optimizar, en particular para lograr una amplia distribución y acceso al público en general. Una de las trabas para dicha comercialización sigue siendo el alto costo de estos dispositivos, causado principalmente por el costo del catalizador de metal noble (platino). Actualmente, se trata de reducir la cantidad de este catalizador sin perjudicar la eficiencia del mismo, o buscar alternativas a este. Para ello se realizan investigaciones que tienen en cuenta el uso de metales no nobles para la reducción del oxígeno, así como también la oxidación del metanol.

1.1. Tipos de celdas de combustible

Se distinguen varios tipos de celdas de combustible, las cuales dependen del tipo de electrolito o del combustible que utilizan. Según el tipo de electrolito, se habla de cinco tipos de celdas, que incluyen las celdas de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), las de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), las de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), las alcalinas (Alkaline Fuel Cell, AFC) y las de electrolito polimérico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). En la Tabla 1 se detalla brevemente las características de cada una de ellas.

Tabla 1: Clasificación de las celdas de combustible.

Tipo	Alcalinas	Membrana de intercambio Protónico			
		Ácido Fosfórico	Carbonato Fundido	Óxido Sólido	
Acrónimo	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operación	65 - 100	80 - 100	175 - 220	600 - 650	600 - 1000
Material de electrolito	Hidróxido de Potasio KOH	Membrana de Intercambio Protónico (Nafion®)	Ácido Fosfórico líquido disperso en teflón y silicio	Carbonato de sodio o potasio en una matriz de óxido de aluminio y litio	Circonia (ZrO ₂) dopada con ytria (Y ₂ O ₃) estabilizada
Ánodo	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Ni-Cr o Ni-Al	Ni/ZrO ₂
Cátodo	Pt/C	Pt/C	Pt/C	NiO	LaMnO ₃
Potencia	Hasta 250 KW	hasta 250 KW	hasta 11 MW	hasta 2 MW	hasta 50 MW
Tolerancia al CO	< 0,3%	< 10 ppm	1%	Sin efecto	Sin efecto

Adaptado de [1] y [17].

Algunas celdas se diferencian por el tipo de combustible que usan; en particular, las celdas PEM pueden ser alimentadas con H₂ o con alcohol (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC) de las cuales las dos más conocidas son las celdas de combustible de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC) y las celdas de combustible de etanol directo (Direct Ethanol Fuel Cells, DEFC).

1.1.1. Celdas de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM)

Las celdas de combustible PEM utilizan como electrolito una membrana intercambiadora de protones, como el ácido poliperfluorosulfónico; su temperatura de operación se encuentra cerca de los 80 °C y el combustible utilizado usualmente es el hidrógeno.

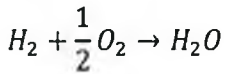
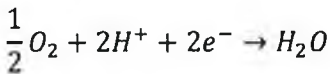
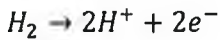
Mientras que las celdas de combustible de altas temperaturas, como las MCFC y SOFC, están siendo evaluadas para plantas estacionarias de potencia, las celdas PEM predominan entre los

generadores de potencia más pequeños, desarrolladas para unidades residenciales y propulsores en automóviles eléctricos. Su baja temperatura de operación permite a las celdas PEM arrancar y proveer potencia eléctrica muy rápidamente, lo que es un requerimiento esencial para su uso en automóviles, siendo la principal razón por la que es seleccionada para la propulsión de los mismos.

Las celdas PEM trabajan mejor con H_2 puro como combustible y solo admiten muy bajo contenido de ciertas impurezas; una de las más perjudiciales encontradas es el monóxido de carbón (CO), el que a bajas temperaturas envenena el catalizador reversiblemente, aún en concentraciones tan pequeñas como 10 ppm. Otras impurezas que afectan el funcionamiento del catalizador son el azufre (irreversiblemente) y el amoníaco. Si el gas rico de H_2 que alimenta a la celda proviene del reformado de combustibles, éste tiene que estar libre de esos contaminantes que puedan envenenar la celda.

Como se muestra en la Figura 2, las celdas PEM funcionan con H_2 que se oxida en el ánodo y con O_2 que se reduce en el cátodo. Ambas reacciones ocurren sobre un catalizador de Pt soportado sobre nanopartículas de carbón; los reactivos atraviesan la capa difusora llegando hasta los sitios activos de la capa catalítica. Los iones H^+ producidos durante la oxidación del H_2 son transportados a través de la membrana hasta llegar al lado anódico donde se combinan con el oxígeno para formar agua. Los electrones son colectados gracias a un circuito eléctrico cuando se le impone una carga.

Las reacciones en el ánodo, en el cátodo y global son las siguientes:



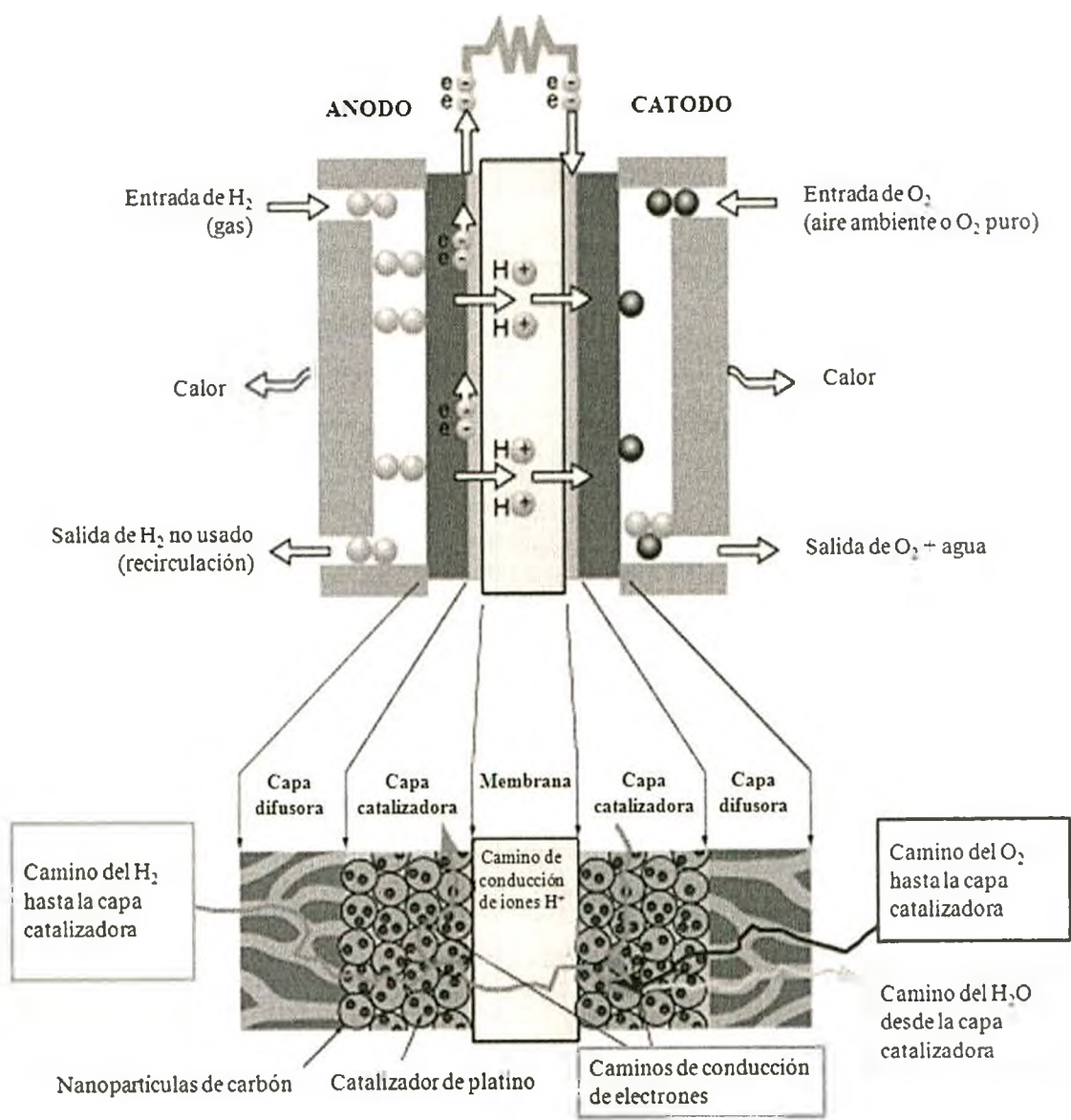


Figura 2: Esquema de una celda PEM.

1.1.2. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)

Durante los últimos 20 años, las investigaciones relacionadas con las celdas de metanol directo, han crecido en forma exponencial. Las DMFC han generado un gran interés para los equipos electrónicos portátiles con la ventaja potencial de ofrecer densidades de potencia hasta diez veces más que las actuales baterías de litio-ion recargables [18]. Por esta razón, un gran esfuerzo se enfoca en miniaturizar y mejorar el desempeño de dichas celdas. Algunos ejemplos se muestran en la Figura 3.

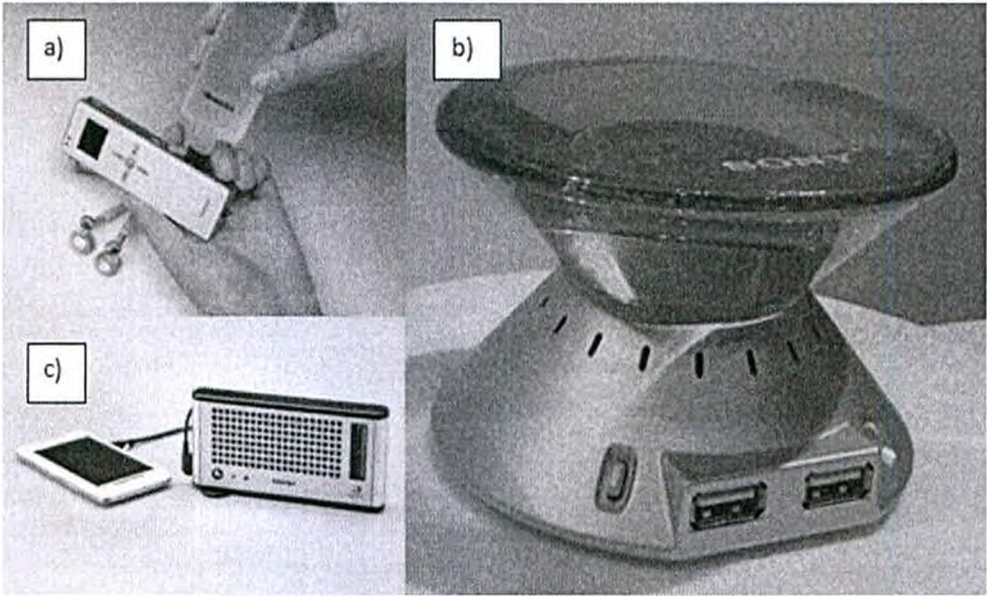


Figura 3: a) Reproductor audio Toshiba. *CEATEC JAPAN* (2005); b) Cargador Sony de dispositivos electrónicos portátiles con 2 conexiones USB y reservorio de metanol (10 cm³) en la parte azul. *Int Hydrogen Fuel Cell Expo*. Tokyo, Japón (2009) [20]; c) Cargador Dynario™ de Toshiba para dispositivos portátiles electrónicos [21].

Recientemente, un gran número de compañías tales como Fujitsu, Hitachi, IBM, LG, NEC, Samsung, Sanyo, Sharp, Sony y Toshiba, entre otras, han desarrollado prototipos de laptops, celulares y otros pequeños dispositivos electrónicos portátiles alimentados con DMFC [19-21]. En la Tabla 2 se indican los resultados obtenidos de prototipos de algunos laboratorios de investigación.

Tabla 2: Densidad de potencia y otras características de algunas DMFC para uso portátil. Adaptado de [22].

Fabricante	Potencia (mW cm ⁻²)	Tempe- ratura (°C)	Oxidante	[CH ₃ OH] (M)	Catalizador anódico	Membrana	Catalizador catódico
Motorola Labs	12-27	21	Aire ambiente	1 (0,45 mL/min)	Pt/Ru 6-10 mg cm ⁻²	Nafion 117	Pt 6-10 mg cm ⁻²
Jet Propulsion Lab	6-10	20-25	Aire ambiente	1	Pt/Ru 4-6 mg cm ⁻²	Nafion 117	Pt 4-6 mg cm ⁻²
Forschungs- zentrum Julich GmbH	45-55	50-70	O ₂ 3 atm	1	Pt/Ru 2 mg cm ⁻²	Nafion 115	Pt 2 mg cm ⁻²

Samsung Advanced Institute of Technology	10-50	25	Aire ambiente	2-5	Pt/Ru/C (carga no reportada)	Membrana hibrida	Pt (carga no reportada)
Korea Institute of Energy Research	121-207	25-50	O ₂ 1 atm	2,5	No reportado	Nafion 115 y 117	Pt (carga no reportada)

En una DMFC (Figura 4), se genera energía eléctrica cuando el metanol líquido es directamente oxidado catalíticamente en el ánodo produciendo protones, electrones y dióxido de carbono. Los protones difunden a través de la membrana polimérica hasta el cátodo donde se combinan con oxígeno para producir agua. La circulación de electrones por el circuito externo produce energía eléctrica cuando se interpone una carga.

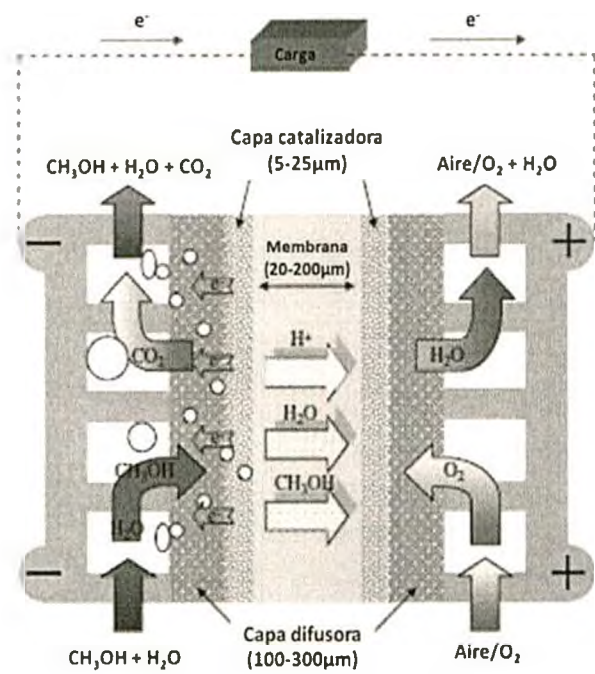
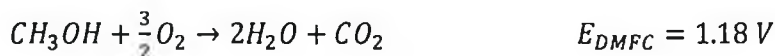
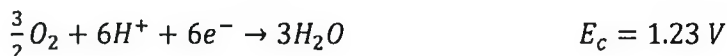
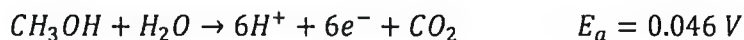


Figura 4: Representación esquemática de una DMFC. Adaptado de [23].

Las reacciones al ánodo, cátodo y global son respectivamente:



Una DMFC tiene un potencial máximo termodinámico de 1.18 V a 25 °C, aunque raramente supera los 0.3 – 0.4 V debido a las distintas pérdidas que se explicarán en la Sección 3.1. Esta celda suele ser dividida en varias partes, el centro de la celda está compuesto del MEA (Membrane Electrode Assembly), además de dos capas difusoras ubicadas a cada uno de los lados del mismo, y de dos placas bipolares que incluyen los campos de flujo.

En general el catalizador anódico es una aleación de platino/rutenio porque tiene selectividad y actividad mayor que el Pt solo para la oxidación del metanol mientras que el catalizador catódico es de platino como en el caso de las PEM alimentadas con H₂.

Varios factores afectan el desempeño de las celdas de metanol tales como: la cinética lenta de la reacción anódica de oxidación del metanol, la permeación (*crossover*) de metanol a través de la membrana, reducción del oxígeno en el cátodo y también, limitaciones por transporte de masa de los reactivos.

La permeación de metanol contribuye al decaimiento global del desempeño de la celda y de su durabilidad [24-26]. La reacción del metanol que llega al cátodo resulta en una pérdida de combustible y de voltaje catódico. Típicamente, se usan bajas concentraciones de metanol (1-2M) en las DMFC para evitar este problema. De acuerdo con lo anterior, si el *crossover* de metanol pudiera minimizarse, se podrían usar concentraciones más altas de metanol sin afectar el potencial de la celda.

Una desventaja de las celdas PEM es el costo elevado de sus catalizadores. En particular el platino es un metal noble que necesita ser reemplazado por otro catalizador o utilizado en menores cantidades por ejemplo en aleaciones. En la Sección 2.1, se darán más detalles de las posibilidades que se encuentran actualmente en estudio.

1.1.3. Otros tipos de celdas

Celdas alcalinas

Las celdas de combustible alcalinas han sido utilizadas en misiones de la NASA [27], y se basan en gran parte en los trabajos iniciados por Bacon [28]. Operan cerca de los 100 °C; y su electrolito está compuesto de una matriz empapada de una solución acuosa de hidróxido de potasio, de ahí la denominación “Alcalina”. Las reacciones electroquímicas que se producen en su interior son las siguientes:

En el ánodo: $H_2(g) + 2(OH)^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$

En el cátodo: $\frac{1}{2} O_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-_{(aq)}$

Reacción global: $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

Una de las ventajas de las celdas alcalinas respecto a las PEM, es que sus materiales de fabricación son más baratos que el resto de generadores electroquímicos; este tipo de dispositivo admite tanto metales preciosos como otros que no lo son (níquel, por ejemplo). Sin embargo, existe un grave problema ya que las celdas AFC no toleran impurezas en su electrolito, como el CO₂ proveniente de la atmósfera, que produce la formación de carbonatos al contacto con el KOH. Este problema conlleva a que en la actualidad la vida útil de estas celdas no supera las 8000 horas, pero se requieren tiempos de vida de al menos 40000 horas para que sean económicamente viables, lo que resulta en un gran obstáculo para la comercialización de las AFC como generadores de energía estacionarios [29].

Celdas de Ácido Fosfórico

La PAFC funciona a temperaturas entre 150 °C y 220 °C, debido a que a temperaturas inferiores el electrolito: ácido fosfórico muy concentrado, no es un buen conductor eléctrico. Estas celdas utilizan platino como catalizador en el ánodo, compartiendo con las PEM el

problema de las impurezas de CO. Sin embargo este efecto se va reduciendo a medida que aumenta la temperatura, a partir de 190 °C las PAFC toleran concentraciones de CO de hasta 0.7 % en volumen [30].

El material utilizado en el ánodo, hace que el precio de estos generadores sea elevado. Pero este es el tipo de celda de combustible más desarrollado a nivel comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas y hospitales, escuelas y una terminal aeroportuaria. La aplicación más común sigue siendo en las instalaciones militares en EEUU. La mayoría de las centrales eléctricas que las utilizan, generan potencias de entre 50 y 250 kW, pero también existen estaciones que operan con potencias de entre 1 MW y 5 MW [31]. La mayor planta generadora de potencia es actualmente una unidad de 11 MW que está en funcionamiento en Tokio – Japón desde 1991 [31,32]. Las reacciones electroquímicas son las mismas que para las celdas PEM.

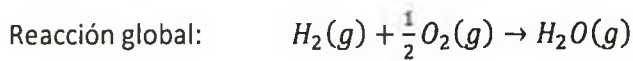
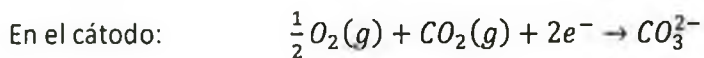
Celdas de óxidos sólidos

Las SOFC pueden ser bastante provechosas para las aplicaciones industriales y de generación de potencia a gran escala. Este tipo de celda consiste en un electrolito sólido no poroso (circonia ZrO_2 dopada con ytria Y_2O_3) que permite la circulación de iones O^{2-} . El ánodo está compuesto de óxidos de níquel o cobalto, aleados con circonio, mientras que el cátodo está formado de estroncio dopado con óxidos de manganeso. La temperatura de funcionamiento es de unos 1000 °C. Este rango de temperaturas ofrece la ventaja de condiciones de alta eficacia, otorgando así flexibilidad a la hora de utilizar el combustible (hidrógeno, monóxido de carbono, propano, gas natural; etc...). Las reacciones que ocurren en su interior son iguales a las de las celdas PEM.

Sin embargo, las altas temperaturas de funcionamiento son el causante de que los materiales de fabricación se deterioren con una mayor facilidad y sus costos de fabricación sean elevados.

Celdas de carbonatos fundidos

Las MCFC se componen en su matriz de una mezcla líquida de carbonatos de litio, sodio o potasio. Este electrolito permite el transporte del oxígeno del cátodo al ánodo (en forma de CO_3^{2-}). Su temperatura de funcionamiento ronda entre 620 °C y 660 °C. Como en el caso de las SOFC, las altas temperaturas de funcionamiento de la celda permiten una mayor flexibilidad en cuanto al combustible usado (a la diferencia de las celdas PEM, el CO no es un contaminante y sirve como combustible). Además, esta temperatura es necesaria para permitir una buena conducción iónica en el electrolito pero produce un problema de corrosión de los materiales de fabricación, ya que estos se oxidan con mayor facilidad y se producen fallas por sobrecalentamiento. Las reacciones que tienen lugar en el interior de las MCFC son las siguientes:



1.2. El metanol como combustible

La elección del combustible depende de factores tales como costos, disponibilidad, también como facilidad en el transporte y almacenamiento del mismo. La temperatura de operación de la celda de combustible determina el tipo de combustible que se usa y, consecuentemente, el tipo de electrolito además de otros componentes utilizados en la celda o “stack” de celdas de combustible. Dentro de los combustibles más comunes para las celdas PEM se encuentran el hidrógeno, el metanol y el etanol.

1.2.1. Comparación con el hidrógeno: ventajas y desventajas

El metanol a temperatura y presión ambiente, es un líquido incoloro e inflamable, siendo un solvente disponible comercialmente, con una densidad energética que es apenas la mitad de la

gasolina y casi el doble que la del hidrógeno líquido, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3: Comparación de la densidad energética de varios combustibles

Combustible	Hidrógeno líquido	Hidrógeno 150 bares	Metanol	Etanol	Gasolina
Densidad energética (Wh L ⁻¹)	2600	405	4900	6100	9700

Además de ser líquido a temperatura ambiente, su almacenamiento es sencillo, lo que lo hace una alternativa interesante al H₂ en particular para equipos electrónicos portátiles y de bajas potencias.

La máxima eficiencia de un sistema electroquímico es dada por su eficiencia térmica, η_{th} , la cual se define como el cociente entre la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG , y la variación de la entalpía de la reacción, ΔH .

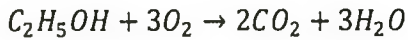
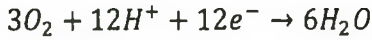
Para una celda PEM alimentada con H₂ esta máxima eficiencia es 83% mientras que en el caso de una DMFC este valor alcanza 97%. Sin embargo, estos valores son inferiores en la práctica debido a la cinética de las reacciones electroquímicas, la caída óhmica y el transporte de masa.

1.2.2. Otros combustibles líquidos para celdas de combustible PEM

Las celdas PEM pueden funcionar con otros combustibles líquidos. Los dos más comúnmente usados son el etanol y el ácido fórmico.

La ventaja de las DEFC comparadas con las DMFC es la disponibilidad mundial del etanol no tóxico y fácil de manipular. Además, presenta una densidad energética superior a la del metanol (ver Tabla 3). No obstante, tiene algunos inconvenientes asociados a la cinética de la electro-oxidación del etanol y a la dificultad de oxidar totalmente el etanol en CO₂ ya que esta reacción involucra a 12 electrones y se debe romper un enlace C-C para que la conversión sea completa. La oxidación incompleta da lugar a la formación de compuestos intermediarios como el ácido acético y acetaldehído. Este proceso multietapas no es suficiente para la generación de energía ya que las especies intermedias pueden envenenar el catalizador dando lugar a bajas actividades catalíticas.

Las reacciones en el ánodo, cátodo y global que ocurren en una DEFC con electrolito ácido son las siguientes:



En las DMFC y DEFC, la cinética de la reacción de reducción de O_2 es más rápida en medio alcalino que en medio ácido. Además, un medio alcalino permite el uso de metales no preciosos como catalizadores en lugar de Pt. Otro aspecto positivo, es que los iones hidroxilos son transportados desde el cátodo hacia el ánodo, así que no hay arrastre electro-osmótico de agua, que se produce en el ánodo. A pesar de estas ventajas comparadas con las celdas PEM, el principal problema es la interacción del electrolito alcalino con los productos de la oxidación del alcohol, se produce una reacción entre KOH y CO_2 para formar K_2CO_3 que puede precipitar y bloquear los electrodos.

1.2.3. Comparación de las DMFC con las baterías de litio

Cuando una DMFC opera con soluciones concentradas de metanol, puede alcanzar una alta eficiencia. La elevada energía específica del combustible líquido puro de 4900 Wh L^{-1} [33], se ve muy disminuida cuando se usan soluciones diluidas. En la Figura 5, se compara la energía específica de las baterías de Li-ion con las DMFC operando a diferentes concentraciones de metanol.

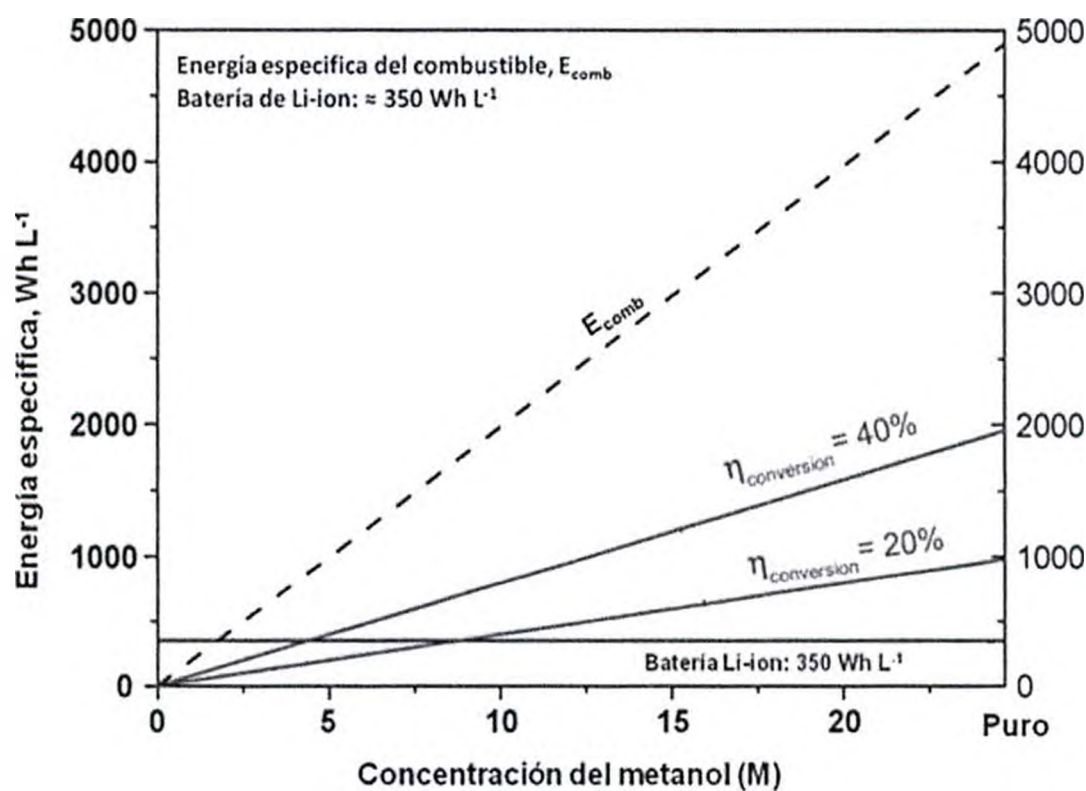


Figura 5: Variación de la energía específica de una DMFC con la concentración de metanol. Adaptado de [34].

La variación de la energía específica, E_{comb} , de soluciones de metanol en función de su concentración está representada por la línea de trazos. Esta indica que con solo una concentración 2 M, la energía específica sería mayor a la de las baterías de Li-ion existentes ($\approx 350\ Wh\ L^{-1}$ [35]). La energía específica del metanol es de unos $4900\ Wh\ L^{-1}$ o sea 14 veces más altas que las baterías de Li-ion. Sin embargo, los datos también muestran el efecto de la eficiencia de conversión que tiene que ser tomada en cuenta porque solamente una parte del combustible puede ser convertido en energía. Tomando por ejemplo una eficiencia de conversión, $\eta_{conversion}$, del 20%, se necesitaría una concentración de metanol de 9 M para que la energía específica de la DMFC sea mayor al de la batería de Li-ion, aunque como se mencionó anteriormente, el efecto de *crossover* se vuelve más importante a altas concentraciones de metanol. A medida que la eficiencia de la celda aumenta, esta concentración límite disminuye lo cual representa una ventaja muy grande. Finalmente, la gran superioridad de las DMFC es que no necesitan ser recargadas para seguir funcionando, solo hay que seguir suministrando combustible o recargar el reservorio conteniendo el alcohol. Es por ello que las celdas de combustible alimentadas con metanol representan una muy buena alternativa para reemplazar a las baterías de Li-ion. El campo de investigación no ha terminado

todavía y se pueden esperar muchas mejoras en los próximos años.

1.3. Hipótesis

A partir de los requerimientos de una minicelda de combustible para su aplicación en dispositivos portátiles, resulta de gran interés tecnológico el análisis y evaluación de las propiedades estructurales, superficiales y la microfluídica de aquellos materiales nanoestructurados que se proponen como sus posibles componentes. Es por ello que se propone desarrollar sistemas periféricos para estudiar las condiciones de funcionamiento de la celda (temperatura, concentración en metanol, etc.) y su microfluídica. Esto aseguraría la optimización del área electroactiva, reduciendo cantidad de material noble utilizado en la capa catalítica y disminuyendo el costo de fabricación.

Para mejorar aspectos, tales como el transporte de masa y la conductividad eléctrica, de una celda PEM, se propuso, en este trabajo, realizar un sistema carbonoso micro-electro-mecanizado (C-MEMS) como lo muestra la Figura 6. El dibujo indica la idea de cómo incrementar el transporte de masa dentro de la celda mecanizando la capa difusora.

La integración de los componentes de capa difusora y los campos de flujo se realiza por la necesidad de disminuir o suprimir algunas resistencias de contacto que existen cuando varios componentes se apilan. La idea novedosa fue construir una capa difusora que integró los canales de flujo.

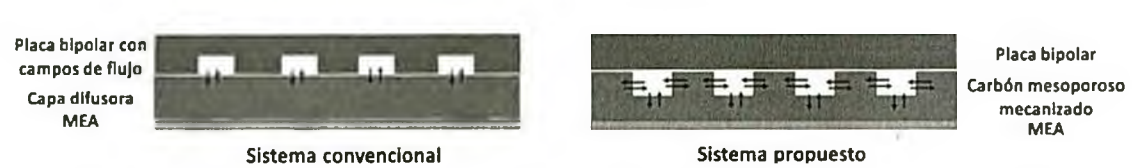


Figura 6: Esquema del diseño propuesto para incrementar el transporte de masa.

En la búsqueda bibliográfica realizada para este trabajo, no se encontraron suficientes estudios que documenten de este tema; se halló una única patente [36] y una publicación al respecto [37]. Éste último, estudió una estructura anódica preparada a partir de materiales grafíticos flexibles, que no solamente permiten una doble función de capa difusora y campos de flujo,

sino que también sirven de bloqueador de metanol, haciendo decrecer el flujo de metanol en la interfaz de la capa catalítica con la membrana.

El mecanizado de campos de flujo sobre un carbón poroso, podría ser pertinente para las celdas alimentadas con combustible líquido debido, a que una estructura que integre la capa difusora con campos de flujo deberá incrementar la densidad de potencia y eliminar las resistencias de contacto entre la capa difusora y la capa con campos de flujo. Esta capa mecanizada podrá también reemplazar el colector de corriente, lo que el esquema de la derecha de la Figura 6 tendría una única capa de un carbón poroso mecanizado que actúe realizando tres funciones juntas: capa difusora, campos de flujo y colector de corriente.

En el diseño propuesto, el objetivo es minimizar el costo de usar las capas tradicionales de papel de carbón o fibras de carbón como así mismo reducir las resistencias internas de la celda eliminando las resistencias de contacto presentes cuando se usan distintos materiales.

En la Sección 4.3.2 se mostrará el diseño adoptado para el mecanizado de un carbón mesoporoso monolítico a fin de mejorar el transporte de masa; como así mismo se propone mejorar la eliminación de las burbujas de CO_2 .

Se sintetizó un carbón mesoporoso con estructura jerárquica de poro; como se muestra en la Figura 7, se supone que esta estructura compuesta de poros de dos tamaños distintos favorecerá la alimentación de metanol y la eliminación del dióxido de carbono. Se plantea la hipótesis de que el metanol entrará por los nanoporos mientras que el gas saldrá por los macroporos.

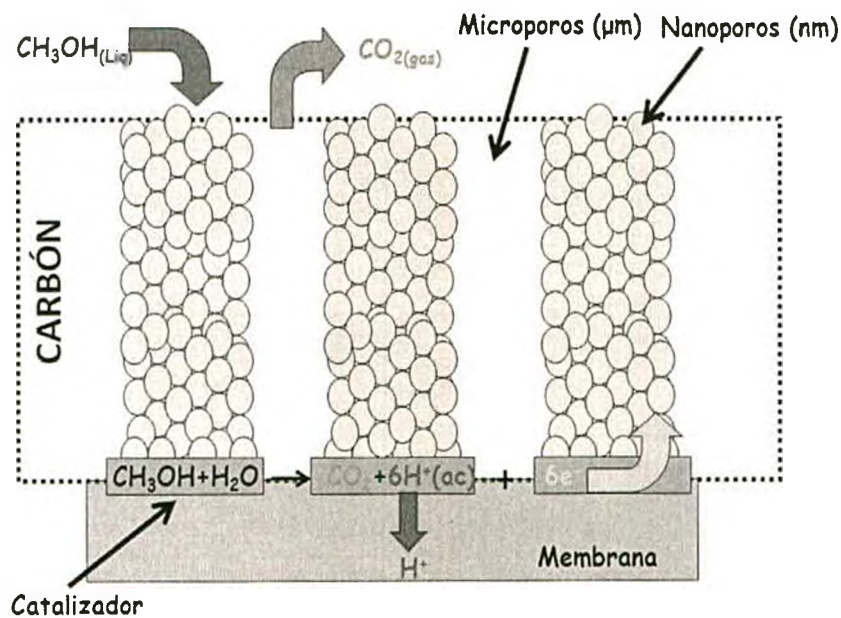


Figura 7: Representación esquemática del carbón mesoporoso con estructura jerárquica como capa difusora anódica en una DMFC.

Resumen de las hipótesis

En resumen, se ha decidido estudiar las propiedades relevantes del CM para su uso como componente de una DMFC; haciendo sugerencia a que el CM puede tener varias funciones. El diagrama siguiente muestra las propiedades del CM, además de las características más relevantes para cumplir con sus objetivos.

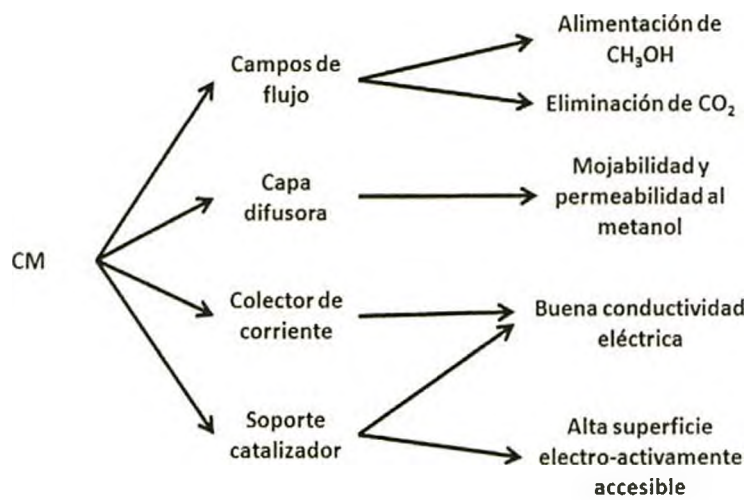


Figura 8: Funciones y propiedades relevantes para el uso del CM en una celda DMFC.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es la aplicación de materiales estructurados para celdas de combustible PEM con la caracterización de carbones mesoporosos (con y sin estructura jerárquica de poro) y la preparación de cerámicas LTCC como sistemas periféricos para DMFC, así como también los dispositivos que permitan la evaluación del desempeño de cada sistema como celda de combustible.

1.4.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este trabajo de tesis son:

- Caracterización de las propiedades estructurales, superficiales y eléctricas de los carbones mesoporosos fabricados dentro del grupo de trabajo para su uso como capa difusora y soporte de catalizador:
 - Determinación de la morfología (distribución de tamaño de poro, área específica, rugosidad).
 - Evaluación de la mojabilidad y permeabilidad al metanol.
 - Determinación de las resistividades eléctricas (en el plano, transversalmente y de contacto con placas bipolares).
- Elaboración de sistemas periféricos; incluyendo un banco de prueba integrando sistemas de control de temperatura y de medición (corriente, voltaje, temperaturas).
- Evaluación de la influencia sobre la eficiencia de la celda de las condiciones operativas:
 - temperatura de funcionamiento.
 - concentración de la solución acuosa de metanol.
 - alimentación con aire u oxígeno.
- Determinación del efecto de los diferentes materiales usados como componentes (catalizadores, soportes catalíticos) en celda PEM y DMFC.
- Integración de los materiales: campos de flujo sobre la capa difusora.
- Evaluación de la microfluídica del sistema: análisis de los procesos de transporte que

se producen dentro de una DMFC mediante el diseño de sistemas periféricos transparentes que permitirían evaluar el comportamiento del CO_2 , entre su formación y su eliminación, mediante el monitoreo usando una cámara video.

1.5. Organización de la tesis

En este trabajo de tesis se presentan los resultados de la caracterización de materiales carbonosos mesoporosos así como también su desempeño en DMFC y celda de combustible PEM alimentadas con hidrógeno.

En el Capítulo 1, se presentaron los aspectos generales relacionados con el funcionamiento de las celdas de combustible y los distintos tipos de celdas que existen, que se encuentran a nivel mundial. Así también, se indicó las ventajas de las celdas alimentadas con metanol.

El Capítulo 2 hace un resumen de las reacciones electroquímicas que ocurren dentro de estas celdas, así como también, cuales son los diferentes componentes de dicha celda, sus requerimientos, propiedades y ventajas sobre la función que cumplen. Se indicará en que aspectos los carbones mesoporosos son aptos para su uso como capas difusoras y soporte de catalizador.

En el Capítulo 3, se indicarán las teorías de las celdas de combustible a través de su curva de polarización y teorías de algunas caracterizaciones que se utilizaron para determinar propiedades relevantes de los materiales carbonosos estructurados.

El Capítulo 4 describe la parte experimental de las caracterizaciones que se han realizado sobre los carbones mesoporosos, así como también la construcción de los componentes de la celda y la preparación de los periféricos de cerámica.

El Capítulo 5 muestra todos los resultados de las caracterizaciones de los carbones mesoporosos, los desempeños en celda de estos materiales como soportes de catalizadores y como capa difusora. Se mostrará también el prototipo de celda DMFC conformada con periféricos de cerámica LTCC para su uso pasivo y semi pasivo.

Capitulo 2: Antecedentes

2.1. Reacciones electroquímicas y catalizadores en celdas PEM y DMFC

2.1.1. La reacción de oxidación de metanol (ROM) y sus catalizadores

La electro-oxidación del metanol en dióxido de carbono es una reacción que ocurre con la transferencia de seis electrones. Pero debido a la lenta cinética de esta reacción y el envenenamiento por intermediarios adsorbidos, ocurre la oxidación parcial a productos tales como: formaldehído, ácido fórmico y metilformato [22]. Únicamente electrocatalizadores a base de platino han mostrado la reactividad y estabilidad necesaria para ser de uso práctico [2] en un medio ácido como el de las DMFC.

El sistema bimetalico Pt-Ru fue identificado como uno de los más eficientes para la oxidación del metanol. Esta adición aumenta la reactividad del metanol de celdas de bajas temperaturas [38].

El mecanismo general de oxidación de metanol sobre Pt y PtRu se ha descrito como: primero una adsorción del metanol y sucesivos pasos de deshidrogenación para dar CO adsorbido; segundo, el CO adsorbido es oxidado por especies de OH para producir H₂O y CO₂. Este es un paso cuya velocidad está determinada por el potencial, ya que la formación de OH no ocurre hasta potenciales altos. La adición de Ru favorece la reacción ya que es capaz de producir especies OH a potenciales más bajos. Este efecto es conocido como un mecanismo bifuncional y se muestra en la Figura 9.

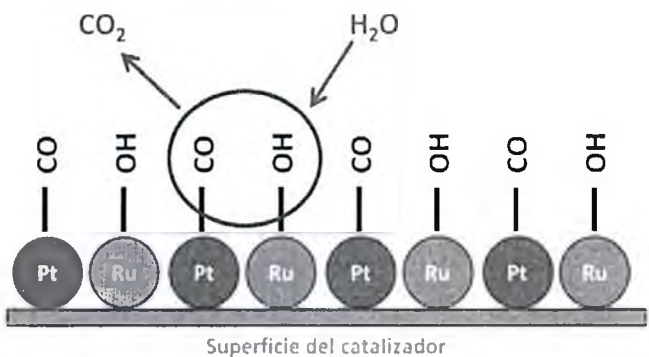
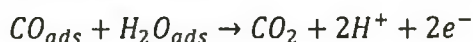
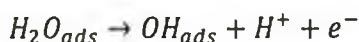
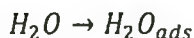
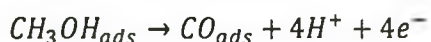
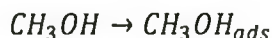


Figura 9: Representación esquemática del mecanismo bifuncional de la oxidación de metanol sobre catalizadores de PtRu.

Los pasos de la reacción pueden escribirse como sigue:



El CO, fuertemente adsorbido, envenena el catalizador, bloqueando los sitios del electrodo para la formación de intermediarios durante la oxidación del metanol. El rutenio aumenta la resistencia de la superficie anódica al envenenamiento [39,40]. Un aumento de la temperatura produce un incremento significativo del desempeño de una celda DMFC. Este efecto está directamente relacionado con la rápida remoción de CO desde la superficie electrocatalítica.

Las técnicas para preparar catalizadores se enfocan en reducir la carga de metales nobles de los electrodos y los costos asociados sin hacer decrecer la eficiencia. Para aumentar la eficacia de un electrodo (área electroquímicamente activa de un catalizador) se necesita aumentar el espesor de la capa activa, para una dada carga catalítica, o aumentar la cantidad de catalizador en el polvo de esta capa catalítica. Sin embargo esto tiene algunas consecuencias como:

- Aumentar el espesor de la capa catalítica hace decrecer el coeficiente de difusión de los reactivos hacia los sitios catalíticos y aumenta la resistencia de la capa.
- Aumentar la carga de catalizador generalmente conlleva a un aumento del tamaño de partículas de catalizador, lo que implica un decaimiento de la eficiencia.

La otra vía de estudios se enfoca en buscar aleaciones de Pt con metales de transición. En particular fueron estudiados catalizadores de Pt-Co y Pt-Ni [41].

2.1.2. La reacción de reducción de oxígeno (RRO) y sus catalizadores

Los catalizadores tanto catódicos como anódicos son soportados sobre un material carbonoso. El catalizador más común para los cátodos de las celdas PEM es el platino, en forma de nano partículas soportadas sobre materiales carbonosos de baja, media y alta superficie específica.

Es el metal puro que presenta la máxima actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno (RRO) [42]. El mecanismo de esta reacción es bastante complejo e involucra varios compuestos intermediarios, que dependen de la naturaleza de la superficie del electrodo y de los catalizadores.

Los cátodos de las DMFC usan catalizadores de Pt, como las celdas PEM. Sin embargo, el Pt tiene la capacidad de reducir el oxígeno y de oxidar el metanol. Cuando hay permeación de metanol, oxígeno y metanol se encuentran ambos en el cátodo de la DMFC y la falta de selectividad del catalizador hace que se produce una gran pérdida de eficiencia.

El *crossover* de metanol, como se ha mencionado anteriormente, tiene un efecto despolarizante y reduce el desempeño de la celda. Para solucionar este problema, muchos esfuerzos han sido enfocados en identificar y seleccionar catalizadores selectivos para la RRO que no sean afectados por la presencia de metanol.

En la actualidad se buscan soluciones a los actuales catalizadores catódicos como las aleaciones de Pt soportadas sobre carbón con la primera columna de los metales de transición [43].

El uso de catalizadores a base de Pd es una buena alternativa al uso del Pt. El Pd cuesta el 20% del Pt. Además, aleaciones de Pd con metales tipo Fe, Co y Ni han mostrado un aumento de la actividad comparado al Pd puro, los mejores materiales mostraron actividades similares a la del Pt (Pd_2Co , Pd_3Fe , PdCoAu , PdCoMo) [44-47].

2.2. Soportes para catalizadores

El soporte con su catalizador forma el electrodo; el cual es básicamente una delgada capa catalítica comprimida entre un ionómero conductor de protones (por ejemplo Nafion) y un sustrato poroso y eléctricamente conductor (capa difusora); donde ocurren las reacciones electroquímicas. Más precisamente las reacciones tienen lugar en la región de tres fases, donde se encuentran los reactivos líquidos o gaseosos con el catalizador y el polímero conductor de protones (Figura 10). Con el fin de aumentar la región de tres fases se suele usar una mezcla de catalizador soportado y un aglutinante de ionómero conductor de protones

para la preparación de las tintas catalíticas que se depositan sobre las capas difusoras o sobre la membrana, en este caso se habla de la conformación del MEA.

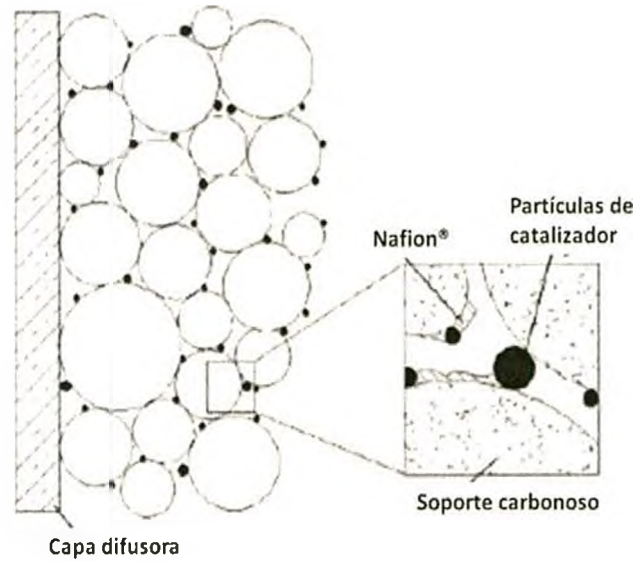


Figura 10: Representación esquemática de la región de tres fases. Adaptado de [48].

Los reactivos viajan a través de los poros, razón por la cual el electrodo tiene que tener esta característica para permitir a los reactivos llegar a los sitios activos. Los electrones se mueven a través de sólidos eléctricamente conductores, o sea las partículas de catalizador mismas que están conectadas eléctricamente al sustrato de carbón. Los protones viajan, a través del ionómero, a la zona catódica para completar la RRO. Por esta razón el catalizador debe estar en contacto íntimo con el ionómero. Al mismo tiempo el agua, producto de reacción, tiene que ser eliminada para evitar la inundación de la región catódica, que impediría el acceso del oxígeno.

El electrodo consiste generalmente de un catalizador soportado sobre un material carbonoso mezclado con PTFE (Politetrafluoroetileno) y/o con ionómero. Existe el riesgo de tener un mal contacto eléctrico entre la capa difusora y la capa catalítica debido a que el tamaño de los poros es muy diferente entre sí; el tamaño de poro de la primera capa se encuentra entre 1 y 100 μm y para la catalítica tiene tamaños alrededor de 100 nm [49], por esto se suele usar una capa microporosa para mejorar este aspecto.

En el ánodo, el hidrógeno o el metanol fluyen a través de los campos de flujo por convección y difunden a través de la capa difusora para acceder a los sitios catalíticos anódicos. En la capa catalítica anódica, las moléculas de hidrógeno se disuelven en la superficie del ionómero y

difunden a través de este para llegar a la región de tres fases. En este punto, el hidrógeno se oxida a protón y se liberan electrones. En las DMFC, se producen burbujas de dióxido de carbono (Figura 11) además de electrones y protones.

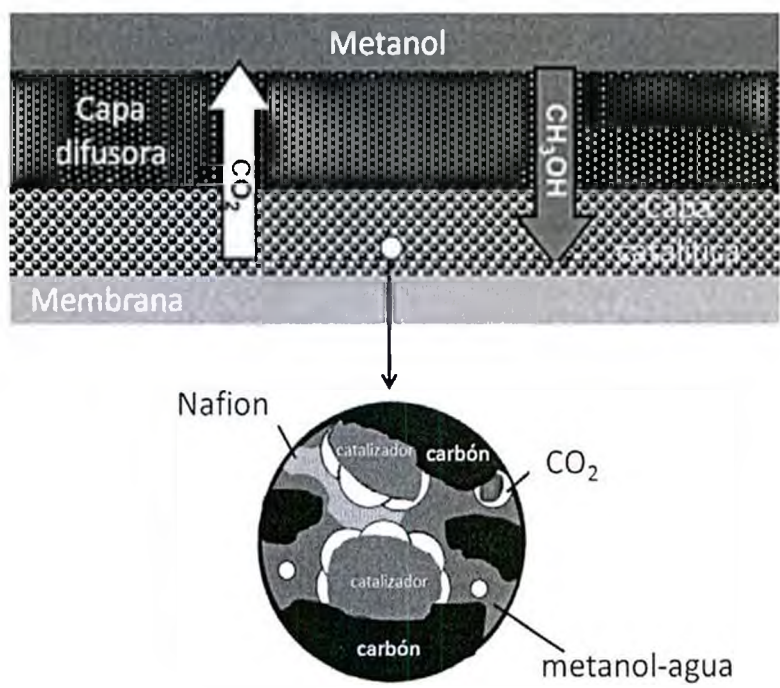


Figura 11: Esquema de la región de 3 fases en una DMFC mostrando la formación de CO_2 . Adaptado de [50].

Los electrones son conducidos a través de las partículas de carbón de la capa catalítica, luego por las fibras de carbón de la capa difusora, placa bipolar anódica, para llegar a la capa catalítica (CC) catódica, luego de atravesar la carga, donde combinan con los protones que atravesaron la membrana y las moléculas de oxígeno que difundieron a través del ionómero de la CC catódica, para producir agua.

A continuación se detallarán los principales tipos de soportes carbonosos para catalizadores de celda de combustible PEM.

2.2.1. Negro de carbón (Vulcan)

Existen actualmente varios tipos de materiales usados como soportes de catalizador. El negro de carbón se presenta generalmente como partículas casi esféricas, con tamaño típico por debajo de los 50 nm de diámetro, las cuales pueden formar agregados de 100 a 300 nm de diámetro [51] como se muestra en la Figura 12. La microestructura del negro de carbón puede ser dividida entre dominio cristalino, primera partícula de carbón, aglomerados y agregados de aglomerados. Los micro, meso y macro poros están representados por las flechas.

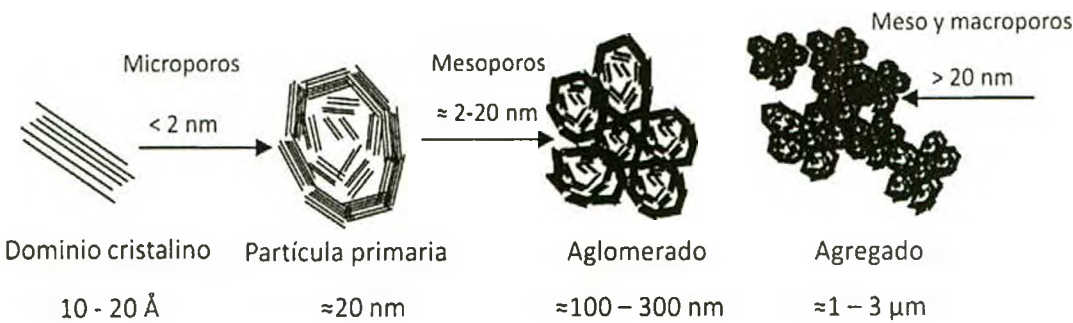


Figura 12: Representación esquemática de la microestructura de los soportes de negro de carbón. Adaptado de [51].

La morfología y la distribución de tamaño de partículas dependen del material de base para obtener el carbón y del proceso térmico utilizado para su descomposición. El tamaño de partícula y su distribución determinan directamente el área específica y son probablemente los más importantes factores en el momento de utilizarlos. Negro de carbón con alta superficie específica y características apropiadas para celdas de combustible son comercializados por Cabot Corporation (Vulcan XC-72R, Black Pearls BP 2000), Ketjen Black International, Chevron (Shawinigan), Erachem y Denka [52].

A continuación se detallan las principales características del Carbón Vulcan (CV) en la Tabla 4: superficie específica entre 230 y $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y volumen total de poro total y volumen correspondiente a los micro y mesoporos.

Tabla 4: Superficie específica y volúmenes de poros (micro, meso y total) del carbón Vulcan.

$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{micro}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{meso}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_p \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	Ref.
232	0,04	-	0,32	[53]
252	0,037	-	0,63	[54]
235	0,25	0,42	0,67	[55]
270	0,1	0,26	-	[56]
254	-	-	-	[57]
267	-	-	-	[58]

A partir de la Tabla 4, se puede observar, que si bien la superficie específica esta en el mismo orden para todos los estudios, el volumen de microporo y volumen total difieren mucho entre una referencia y otra. En la Sección 5.1.2, se mostrará el análisis de estos datos realizado en este trabajo.

Rao et al. [54] analizaron en detalle las características morfológicas del CV. En particular determinaron tamaños de poro del Vulcan con valores de unos 22 nm aproximadamente.

Uchida et al. [57] estudiaron el efecto de la superficie específica de los soportes de negro de carbón sobre el tamaño de partícula del catalizador de Pt depositado, y encontraron que éste tamaño disminuye a medida que la superficie específica aumenta. Analizaron también la oxidación de metanol a 0,4 V y encontraron que la corriente de esta oxidación aumenta con el volumen de poros de tamaño entre 3 y 8 nm, indicando que este tamaño de poro es favorable a la difusión de metanol. Según los autores, los poros de tamaño inferior a 3 nm no tienen efecto sobre la oxidación de metanol. Este resultado indica que cuando el poro es demasiado chico, la alimentación en combustible no se hace correctamente y la actividad del catalizador puede ser limitada.

Soboleva et al. [51] estudiaron dos tipos de negro de carbón, el CV y el Ketjen Black (KB). En la Figura 13 se muestra las diferencias en la distribución de tamaño de poro de esos dos carbones.

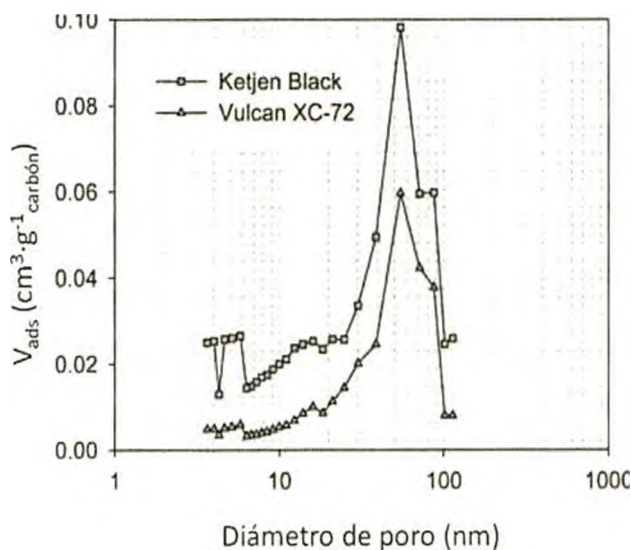


Figura 13: Distribución de tamaño de poro para Ketjen Black y Vulcan XC-72. Adaptado de [51].

En la Figura 13 se puede apreciar que el Ketjen Black posee una distribución de poro más ancha que la del carbón Vulcan con una fracción más importante de mesoporo en el rango < 20 nm mientras el Vulcan tiene poros principalmente en el rango de 20 – 100 nm [51]. Los autores usaron estas isotermas para calcular el área superficial de esos dos materiales. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5 donde además están reportados los resultados obtenidos cuando depositaron partículas de catalizador de Pt en ambos carbones para estudiar las diferencias a nivel de los volúmenes de poro.

Tabla 5: Características morfológicas de dos soportes carbonosos (CV y Ketjen Black). Adaptado de [51].

Soporte	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}\ carbón$)	$Area_{>2nm}$ ($m^2\ g^{-1}\ carbón$)	$Area_{<2nm}$ ($m^2\ g^{-1}\ carbón$)	V_p ($cm^3\ g^{-1}\ carbón$)	V_{micro} ($cm^3\ g^{-1}\ carbón$)
Ketjen Black	891	409	482	1,02	0,25
Pt/Ketjen Black	639	294	345	0,86	0,18
Vulcan	228	115	113	0,40	0,06
Pt/Vulcan	229	133	96	0,39	0,05

En la Figura 14, se muestra la contribución de los microporos al volumen total de poro antes y después de la deposición de las partículas del catalizador de Pt. El efecto principal de esta

deposición es la disminución del volumen de los poros inferiores a 2 nm.

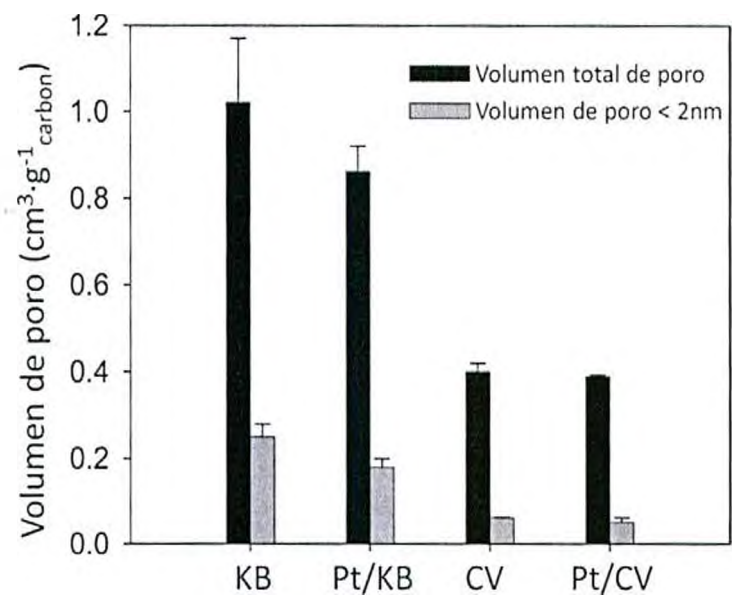


Figura 14: Volumen de microporo (< 2 nm) y volumen total de poro para los dos tipos de carbones y los polvos de Pt con carbón. Adaptado de [51].

Los dos soportes carbonosos comúnmente usados muestran diferencias significativas. El KB presenta una superficie específica mayor debido a su fracción más importante de microporos. Con la deposición de las partículas de platino, el volumen de microporo del KB se ve muy reducido. Los sitios en los bordes de los dominios microcristalinos de los carbones son conocidos por ser altamente reactivos, debido a la densidad no saturada de electrones comparada con los planos de base del carbón. Es conocido que los soportes carbonosos de alta superficie específica tienen más sitios de borde, i.e. son menos grafitizados. Por esta razón la deposición del platino empieza en los bordes de los cuellos de los microporos, porque la deposición dentro de los poros de partículas que tienen entre 2 y 4 nm de diámetro no es favorecida. Este fenómeno no fue observado para el CV debido a su menor fracción de microporos.

Se supone que las capas catalíticas preparadas con el soporte de KB tienen una capacidad más alta para retener agua, y por consecuencia tendrán un mejor desempeño que el CV en celdas que funcionan a bajas humedades. Por otro lado, el efecto de retención de agua en los poros sobre el transporte de masa será mayor cuando operan a altas humedades relativas. Una fracción más importante de microporos comparado a los mesoporos, i.e. una distribución de tamaño de poro más ancha, crea las condiciones para retener agua en este tipo de materiales. Se estima que para capas catalíticas anódicas, son ventajosos soportes con una distribución de

tamaño de poro más ancha, mientras que para los cátodos es deseable una distribución más angosta, que favorece la remoción de agua.

Estas propiedades micro estructurales determinan directamente las propiedades de transporte de masa, como la sorción y retención de agua, las propiedades de mojabilidad de las capas catalíticas, el transporte de gas hasta los sitios activos de reacción y el transporte de protones dentro de la red del ionómero.

2.2.2. Nanotubos de carbón

En 1991, Iijima [59] confirmó la estructura de los materiales carbonosos que se conocen ahora como la familia de los nanotubos. Estos pueden ser sintetizados en laboratorio y muestran propiedades mecánicas, de conductividad térmica y eléctrica muy notables. Están constituidos por capas de grafito enrolladas en forma de cilindros. Existen tubos (paredes simples y múltiples) con diámetros de unos pocos nanómetros y largo del orden del milímetro. Una propiedad interesante es su capacidad para captar átomos de otros elementos dentro de su estructura molecular. En la actualidad hay considerables estudios y avances en relación al uso de nanotubos de carbón para el almacenamiento de hidrógeno y otras aplicaciones. Como soportes de Pt, los nanotubos de carbón sin funcionalizar muestran una falta de sitios de anclaje para los iones precursores de los catalizadores, lo que lleva generalmente a una mala dispersión y agregación de las nanopartículas de metal, especialmente a altas cargas de catalizador [60]. Por esta razón se necesita una funcionalización de los nanotubos de carbón; un proceso frecuentemente adoptado es la oxidación ácida que introduce grupos superficiales polares de ácidos de hidroxilo y carboxilo para el anclaje y la reducción de los precursores de metal [61,62]. Zhang et al. [62] obtuvieron una dispersión y un tamaño de partícula similar sobre nanotubos de carbón y sobre carbón Vulcan. En cuanto a la estabilidad de un Pt depositado sobre nanotubos, Girishkumar et al. [63] mostraron con un experimento de degradación acelerada, que, además de tener una mayor actividad catalítica del catalizador soportado sobre nanotubos comparado al negro de carbón, minimiza el efecto de agrupación del Pt a largo plazo. Sin embargo, no hay suficientes estudios de este tipo de soporte de catalizador, especialmente con pruebas en celdas PEM de largo tiempo.

2.2.3. Carbones mesoporosos

Geles de carbón

Los geles de carbón son materiales carbonosos formados por cadenas o aglomerados tipo coloidal de partículas poliméricas, con un diámetro típico de unos 10 nm. La popularidad creciente de los geles carbonosos es mayormente debida a las propiedades fisicoquímicas únicas y controlables como su área específica, su alto volumen de poro, su baja densidad, excelente conductividad eléctrica, alta pureza y posibilidad de sintetizarlos en forma monolítica, de polvos, de microesferas o films delgados [64-66]. Ésta combinación de propiedades los hacen excelentes candidatos para diversas aplicaciones tales como supercapacitores, soportes de catalizador y capa difusora de celdas de combustible, sistemas de desalinización, adsorbentes en fase líquida o gaseosa [67-71]. Además, estos materiales presentan una red interconectada de poros por lo que se trata de materiales carbonosos con alta porosidad (>80%) y áreas superficiales bastante altas (400-1200 m²/g). Esta estructura controla también el comportamiento de estos materiales como condensadores de doble capa eléctrica [72].

Existe una gran diversidad de geles de carbón dependiendo de los precursores utilizados y del método de elaboración. Uno de los más usados actualmente es la policondensación de resorcinol (R) con formaldehído (F) [64,73-78], la cual fue sintetizada por primera vez por Pekala en 1989 [79].

El proceso de síntesis consta de tres etapas:

- 1) la reacción sol-gel donde el polímero se entrecruza y se forma el gel resorcinol-formaldehído:
 - a. la gelación: formación de un polímero en tres dimensiones.
 - b. el curado: entrecruzamiento de los clusters de polímero previamente formados.
- 2) el secado del gel (saturado en disolvente) que puede ser realizado bajo condiciones subcríticas, supercríticas o condiciones de congelamiento (lo que resulta en xerogeles, aerogeles y criogeles respectivamente).
- 3) la carbonización del gel orgánico para obtener el gel de carbono. El proceso ocurre

bajo atmósfera inerte (como N_2 , He o Ar) y a altas temperaturas (aproximadamente 600 – 1000 °C). Uno de los objetivos es remover todos los grupos oxígenos e hidrógenos.

Los geles de carbón han sido estudiados como soportes de catalizadores metálicos para su aplicación en celdas de combustible. Usar este tipo de soporte permite reducir los costos de fabricación, mejorar el desempeño y la durabilidad del sistema electroquímico [80-81].

Un trabajo reciente [81] ha estudiado a los carbones xerogeles de resorcinol formaldehído, como soporte de partículas de Pt a partir de un método de reducción e impregnación usando H_2PtCl_6 como precursor de platino y formaldehído como agente reductor. Los resultados electroquímicos del MEA fabricado a partir del Pt depositado sobre el xerogel de carbón con un electrolito de Nafion®; han sido comparados con los del catalizador de platino sobre un negro de carbón comercial. Los catalizadores de Pt sobre el xerogel de carbón muestran una buena actividad catalítica intrínseca, el desempeño de la celda normalizado por la masa de catalizador, la que es ligeramente superior cuando se usó el xerogel de resorcinol-formaldehído.

En otro estudio [82] se han preparado catalizadores de Pt soportados sobre el xerogel de carbón con distintos procedimientos: el primero se hizo por impregnación del carbón xerogel con un precursor de Pt seguido de una reducción; el segundo se realizó mediante una fuerte adsorción electrostática (método SEA: Strong Electrostatic Adsorption). Este último método produjo una dispersión más alta de las partículas de Pt, lo que resultó en un mejor desempeño de la celda de combustible.

Para las celdas de metanol, varios trabajos han estudiado el uso de xerogel de carbón como soporte de catalizadores de Pt-Ru. Arbizzani et al. [80] probaron carbones mesoporosos crio y xerogeles como soporte de Pt-Ru preparados por impregnación del soporte con H_2PtCl_6 y $RuCl_3$ en etilenglicol y una posterior reducción. La actividad de los catalizadores ha sido relacionada a las propiedades estructurales y morfológicas del soporte carbonoso, cuyos resultados electroquímicos de la celda fueron comparados con Pt-Ru soportado sobre un material carbonoso comercial, mostrando de nuevo, el buen comportamiento de los geles de carbón como soporte catalítico. Estos materiales nanoestructurados están ampliamente estudiados para sustituir a los tradicionales negros de carbón [80-86].

Además de estas remarcables propiedades, existe la posibilidad de agregar a los geles de resorcinol-formaldehído un agente de molde, es decir una plantilla que puede ser suave o dura. Bruno et al. [87] han demostrado que un polielectrolito catiónico poli (cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC), utilizado como nanomolde blando, puede actuar como un agente estabilizante de clusters de RF, generando porosidad y garantizando su mantenimiento durante el secado de la resina. Un nanomolde duro al contrario podrá garantizar al material una estructura con capilares bien definidos y orientados. Si se usa una combinación de ambos moldes es posible obtener una estructura con porosidad controlada y capilares [88]. Por esta razón se estudiará en este trabajo de tesis, los carbones mesoporosos obtenidos a partir de la carbonización de resina resorcinol-formaldehído estructurada, ya que por un lado dará una estructura (porosidad, tamaño de poro, superficie específica) apropiada para ser usado como soporte de catalizador o como capa difusora, y por otro lado, tendrá buenas propiedades eléctricas, las cuales son esenciales para su uso como capa difusora.

Carbones Mesoporosos Ordenados (CMO)

Los carbones mesoporosos ordenados (CMO) han recibido mucha atención en los últimos años debido a su gran potencial como soportes catalíticos para celdas de combustible. Tienen tamaños de poros controlables, altas superficies específicas y altos volúmenes de poro [89,90]. Algunos carbones con estructura ordenada 3D de nanoporos han mostrado que mejoran el transporte de reactivos y productos durante la operación de una celda de combustible [90]. Los CMO se sintetizan a partir de moldeo de sílice coloidal, zeolitas, óxido de aluminio anódico o de sílice estructurada. De las nanopartículas de sílice mesoporosas, se usan materiales con poros desconectados como por ejemplo la MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) y la SBA-15 (Santa Barbara Amorphous type material) o con poros interconectados. Un ejemplo de síntesis de CMO se muestra en la Figura 15.

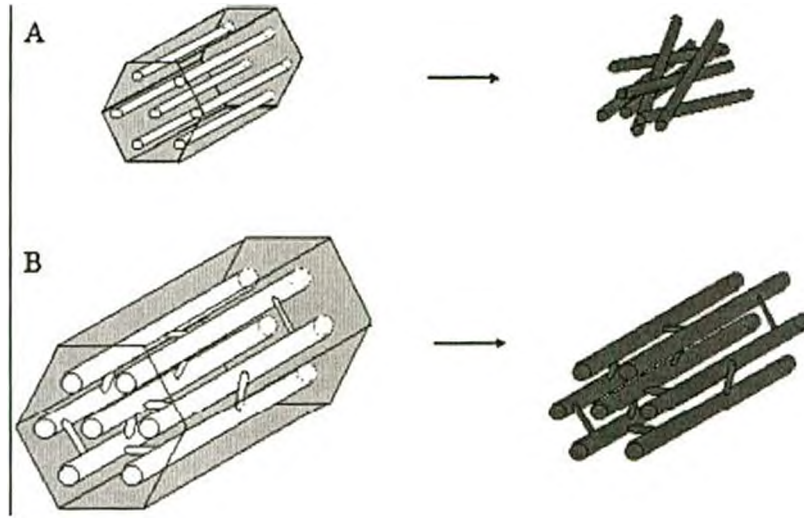


Figura 15: Representación esquemática de la formación de A) carbón desordenado usando un molde con poros desconectados (MCM-41 o SBA-15 calcinados a temperaturas de 1243 K) y B) carbón CMK-3 ordenado usando un molde con sistema de poros interconectados (por ejemplo SBA-15 calcinada a temperaturas por debajo de los 1173 K) [89]

El proceso de síntesis involucra la infiltración de los poros de la plantilla con un precursor apropiado del carbón (alcohol furfurílico, sacarosa, etc.), su carbonización y finalmente la remoción del molde. La estructura del carbón resultante depende de la estructura del molde inicial.

Cuando se usa la plantilla dura de SBA-15, se obtiene un CMO de baja conductividad ($0.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) [91] debido a la mala conexión entre las partículas. Se puede mejorar este aspecto usando algunas estrategias que introduzcan conexiones dentro de la estructura, por ejemplo usar un polvo de SBA-15 [92]. El CMO más utilizado como soporte catalítico es el carbón ordenado CMK-3, sintetizado por primera vez por Jun et al. [93] usando la sílice SBA-15 como molde, sacarosa como fuente de carbón, un copolímero tribloque de Pluronic P123 como surfactante y una fuente de sílice. Este material consiste en barras de carbón de tamaño uniforme organizadas hexagonalmente. Tiene un área específica muy grande ($1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un volumen total de poro de $1.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Los poros mayoritarios tienen un tamaño aproximado de 4.5 nm, acompañados de microporos y de algunos mesoporos. Como ha sido mencionado anteriormente, los poros en el rango de 3 a 8 nm son útiles para la difusión de los reactivos en una celda de combustible, pero el Pt en estos poros no contribuye a la reacción en una celda PEM, porque las partículas de ionómero son más grandes que el tamaño de poro y el Pt no puede conectarse con el ionómero. Sobre esta base, el carbón preparado por Jun et al. [93] no es útil para ser utilizado como soporte catalítico en una celda PEM.

A pesar que el tamaño de poro de los moldes puede ser adaptado, los métodos de síntesis basados en el uso de moldes duros no son los más convenientes para controlar el diámetro de poro a partir del espesor de las paredes de los poros. Métodos alternativos para preparar CMO son la vía con un molde coloidal (síntesis con molde suave) [55,94] o la síntesis con agente/surfactante estructurantes [95-97].

Raghuver et al. [94] mostraron que el Pt soportado sobre un CMO tenía una actividad catalítica másica para la oxidación del metanol tres veces más alta que el Pt soportado sobre CV. La mayor actividad se relaciona con una mejor dispersión y utilización del catalizador, lo cual proviene de la superficie específica más alta y de la ausencia de microporosidad (aumento de la mesoporosidad), respectivamente.

En resumen, las altas superficies específicas y la gran cantidad de mesoporos de los CMO y geles de carbón permiten obtener una alta dispersión de catalizador y un buen flujo de fluidos a través de ellos. Por esta razón, los catalizadores soportados sobre estos materiales muestran una actividad catalítica más alta que en el caso de los mismos catalizadores soportados sobre negros de carbón. Además tienen la ventaja de ser métodos de síntesis no costosos.

Un parámetro importante es el cociente entre el tamaño de poro del carbón y el tamaño de la partícula de catalizador. Según el valor de este cociente, las partículas metálicas pueden:

- no entrar en los poros (partículas metálicas activas).
- entrar en los poros, pero no así el Nafion, o bloquear los mesoporos (partículas metálicas inactivas).
- entrar en los poros junto con el Nafion sin bloquear los mesoporos del carbón y su presencia solo hace disminuir el volumen de poro (partículas metálicas activas).

Antolini [98] explicó que la distribución de tamaño de poro, y en particular el contenido de mesoporos, era muy importante para el uso de este tipo de materiales en las celdas de combustible. Concluyó que un soporte carbonoso debía tener una alta mesoporsidad en el rango de 20 a 40 nm, lo que permite una alta superficie específica accesible.

Al momento de elegir cuál de los CMO o geles de carbón es lo más adecuado como soporte de catalizador en celdas de combustible PEM, hay que recordar que en general los CMO tienen una mayor área específica, lo que llevaría a una mayor dispersión del catalizador. No obstante,

la accesibilidad a las partículas metálicas es mejor en los geles de carbón [98], lo cual garantiza una mayor utilización del catalizador. Además, los CMO pueden exhibir bajas conductividades eléctricas si la conexión entre paredes de poro es insuficiente [98].

2.3. Fenómenos de transporte de masa en las celdas PEM

2.3.1. Problemática general

Los fenómenos de transporte de masa en las celdas PEM alimentadas con hidrógeno y con metanol, son de gran importancia ya que la microfluídica dentro de la celda, influencia directamente el desempeño de esta [10-16]; lo que incluye: la alimentación en reactivos (solución acuosa de metanol o hidrógeno al ánodo y aire u oxígeno al cátodo), la llegada del combustible a la capa catalítica, la eliminación de los productos de reacción electroquímica (CO_2 y H_2O) y la humidificación de la membrana; por la cual la conductividad depende de su contenido de agua. El problema del agua es intrínseco a las celdas, siendo producto de sus bajas temperaturas de operación y de las características de la membrana polimérica que se usa.

Dentro de este proceso ocurren dos efectos distintos en los dos electrodos que se van a detallar a continuación. En los cátodos de ambas celdas, puede ocurrir una inundación de la capa difusora y/o de los canales de flujo [10-12]. En el ánodo de las DMFC ocurre otro proceso desfavorable debido al bloqueo por las burbujas de metanol [13-16] que será detallado en la siguiente sección. Además, la permeación del metanol a través de la membrana es una fuente significativa de pérdida de eficiencia.

2.3.2. Fenómenos de transporte de metanol

Transporte del metanol en el ánodo

Como se ha mencionado anteriormente, la resistencia por transporte de masa afecta la

eficiencia de la celda especialmente a densidades de corriente altas. Las capas difusoras y los campos de flujo son los componentes de una celda de combustible que tienen mayor impacto sobre este problema.

El fluido en los canales de flujo consta de dos fases, una líquida (solución de metanol) y otra gaseosa (dióxido de carbono), cuyo sentido de flujo es opuesto. Estos flujos afectan directamente la eficiencia de la celda, porque interfieren mutuamente limitando el transporte de metanol hasta la zona catalítica y la remoción de las burbujas de CO_2 [99]. Técnicas de visualización óptica han sido utilizadas mediante periféricos transparentes para analizar la formación y eliminación de estas burbujas en los campos de flujo y en la superficie de la capa difusora. Para entender mejor el comportamiento de las burbujas de CO_2 , se ha estudiado el fenómeno con distintas geometrías de campos de flujo (ver Figura 31) anódicos y su efecto sobre el desempeño de la celda [100-102,135]. Argyropoulos y Scott et al. [100,101,135] estudiaron el flujo de las burbujas de CO_2 con dos tipos de campos paralelos (ver Sección 2.5.2). Los mencionados autores observaron que la cantidad de CO_2 en el canal aumentaba rápidamente con la densidad de corriente y, según el diseño de los canales, el flujo cambiaba de un régimen de burbujas chicas a burbujas grandes, capaces de obstruir el canal. También encontraron que el bloqueo del canal por obstrucción con CO_2 ocurría siempre en alguna parte del canal. Esto restringe el transporte del metanol hacia la capa catalítica anódica, aumentando la polarización de concentración, lo que será exployado en la sección 3.1. La visualización del flujo de dos fases se estudió también para los campos de flujo de tipo serpentina [103-105]; los efectos de la orientación de la celda, flujo de metanol y temperatura de operación han sido analizados. Por ejemplo Yang et al. [102] compararon los campos de flujo serpentina y paralelo, encontrando que, bajo todas las condiciones experimentales estudiadas, el atasco del canal nunca se produjo para la serpentina, indicando que este diseño favorece la eliminación de las burbujas de CO_2 .

Respecto al transporte de metanol, se verá influenciado por las propiedades de la capa difusora, por donde salen las burbujas. Lu et al. [99] realizaron un estudio sobre la visualización de la dinámica de formación y eliminación de burbujas de CO_2 en el ánodo de una DMFC y encontraron diferencias drásticas entre dos tipos de capas difusoras (ver Sección 2.4.2); para un papel de carbón, las burbujas nuclean en algunos puntos y se forman largos y discretos "slugs" o aglomerados. El desprendimiento de la burbuja de la capa difusora esta significativamente retardado por las fuertes tensiones superficiales. Para la tela de carbón, se

observó que, las burbujas se producen uniformemente y con un tamaño más chico que en el caso anterior. Además, las burbujas se desprenden más fácilmente por las fuerzas de flotabilidad hasta alcanzar un diámetro aproximado de 0.5 mm. Lo que se observa es un proceso repetitivo de formación, desprendimiento y coalescencia de las burbujas. Cuando estas alcanzan un tamaño límite, se desprenden y migran a lo largo del canal, lo que puede arrastrar las burbujas preexistentes más chicas. Argyropoulos et al. [100,101] llegaron a la misma conclusión, encontraron que las diferencias en el comportamiento de las burbujas dependían de las propiedades de la estructura y la mojabilidad de la capa difusora.

Yoshizawa et al. [106] observaron que el papel de carbón tiene una distribución de tamaño de poro uniforme con un pico pronunciado en 50 μm mientras que la tela de carbón presenta una distribución más ancha desde 5 hasta 100 μm (ver Figura 26). Esta diferencia en la distribución de tamaño de poro da lugar a que las burbujas de CO_2 emerjan más uniformemente de la tela de carbón que del papel de carbón. Un cambio en los tamaños de poro permite reducir el tamaño de las burbujas y por consecuencia la saturación del líquido, lo que mejora la eliminación del CO_2 . Esto se verá también para las capas microporosas que se detallará en la Sección 2.4.3.

La mojabilidad de la capa difusora anódica recibió mucho interés en relación a los fenómenos de transporte en una celda de combustible. Esta puede ser modificada por distintos tratamientos, por ejemplo, para darle más hidrofobicidad, se usa generalmente PTFE. El contenido de PTFE en la capa difusora ha sido estudiado por varios autores [107-109]. Se observó que un aumento del contenido de PTFE lleva a un aumento de la resistencia a través del plano del transporte de masa del metanol, como consecuencia del aumento de la hidrofobicidad de los poros y un decrecimiento de la saturación de líquido dentro de la capa difusora. Xu et al. [107] mostraron que durante el tratamiento de un papel carbón con PTFE, este último formaba capas finas que cubren los poros abiertos, razón por la cual se aumenta la resistencia al transporte de masa. Desde este punto de vista es preferible no usar un tratamiento hidrofóbico para la capa difusora anódica.

Por el contrario, algunos investigadores han propuesto modificar la capa difusora agregando un agente hidrofílico, como por ejemplo el Nafion [110,111]. Se mostró que agregando la cantidad apropiada de Nafion (10 wt%) puede mejorar el transporte de metanol, pero demasiado Nafion resulta también en una menor porosidad que bloquea el transporte de metanol y de CO_2 en el ánodo [110,111]. Sin embargo, el bloqueo puede ser disminuido

significativamente aumentando el flujo de la solución de metanol. Al aumentar el flujo puede mejorar el transporte de masa del metanol en la dirección del plano y reducir la diferencia de concentración de metanol entre la entrada y la salida de la celda, llegando a una distribución más homogénea de la concentración del mismo cerca del electrodo.

En resumen, existen varias soluciones para mejorar el problema del bloqueo por las burbujas de CO_2 :

- aumentar la solubilidad del CO_2 .
- mejorar las propiedades de mojabilidad de las capas difusoras.
- mejorar las propiedades estructurales de las capas difusoras.
- mejorar la fluídica de los campos de flujo.

Transporte de metanol a través de la membrana

Uno de los aspectos relacionados con el desempeño de la celda, es la permeabilidad de la membrana polimérica al metanol. El *crossover* se debe a la alta permeabilidad causada por el alto gradiente de concentración del metanol entre el ánodo y el cátodo. Las moléculas de agua y de metanol son transportadas a través de la membrana hacia el lado catódico debido a fuerzas electro osmóticas y de difusión.

Éste arrastre produce un efecto de despolarización y reduce la utilización del combustible lo que conlleva a una disminución del desempeño de la celda.

En las celdas pasivas, se están buscando soluciones para poder usar concentraciones altas de metanol y de esta forma reducir el volumen de combustible, aumentando la cantidad de energía almacenada en el reservorio de alcohol [34]. Para solucionar el problema de *crossover* hay que optimizar la concentración del metanol y la estructura de la membrana.

Lu et al. [99] han mostrado que la resistencia al transporte de masa de la capa difusora agregándole una capa microporosa con baja permeabilidad al metanol, provee una reducción significativa del *crossover* de metanol. La ventaja de esta nueva estrategia es de permitir usar:

- Membranas más delgadas, y por consecuencia disminuir las pérdidas óhmicas.
- Concentraciones más altas de metanol, y por lo tanto reducir el tamaño del reservorio de combustible en un sistema portátil.

A bajas densidades de corriente, existe una relación directa entre el flujo de metanol y el *crossover* de metanol. Esto se nota en particular a circuito abierto (i.e. corriente cero). Cuando la densidad de corriente aumenta, el *crossover* de metanol disminuye debido a que la oxidación del metanol en el ánodo que así mismo disminuye la concentración de metanol en la superficie del ánodo y por consecuencia reduce el gradiente de concentración a través de la membrana [112].

En conclusión, hay que poner una especial atención en las condiciones experimentales, en particular, la concentración de la solución de metanol que se emplea y de la membrana que se usa para la conformación de la celda, con el fin de evitar grandes pérdidas energéticas debidas al *crossover* metanol.

2.3.3. Transporte de agua

Transporte de agua en el cátodo

Wang et al. [113] explicaron que el transporte de los reactivos desde los campos de flujo hacia la capa catalítica, se hace principalmente por difusión y parcialmente por convección. El transporte difusional de un gas en un medio poroso ocurre fundamentalmente a través de dos procesos: difusión *bulk* y difusión de Knudsen. El número de Knudsen, K_n , se define para caracterizar el flujo y los regímenes de difusión dentro de micro canales, esto corresponde al cociente entre el camino libre promedio y el diámetro de poro. El flujo en un medio poroso puede ser dividido en tres regímenes:

- 1- régimen continuo o difusión *bulk* para $K_n < 0.01$
- 2- régimen de Knudsen o difusión de Knudsen para $K_n > 1$
- 3- régimen de transición para valores de K_n entre 0.01 y 1.

A temperatura y presión estándar, el camino libre promedio del nitrógeno es de 67.6 nm, mientras que el del oxígeno es de 73.6 nm, por lo tanto el promedio del aire es de aproximadamente 70 nm. Para diámetro de poro mayor a 7 μm , se tiene una difusión *bulk* mientras que para poros de diámetro inferior a 70 nm la difusión de Knudsen sería

predominante. El coeficiente de difusión efectivo en un régimen *bulk* es tres órdenes de magnitud mayor que en el de Knudsen; los poros más grandes son beneficiosos ya que contribuyen a la difusión *bulk* y la convección, lo que aumenta el transporte de masa a través del sustrato.

El flujo de líquido controlado por capilaridad puede ser dominante en la operación de una celda de combustible; según la ecuación de Young-Laplace, que relaciona la presión capilar con el radio del poro:

$$P_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

Según la Ecuación (1), la distribución de tamaño de poro (r) y la mojabilidad (a través del ángulo de contacto θ) de las paredes de los poros son los dos factores que más influyen sobre el transporte de gas/agua. En resumen, es pertinente tener cierta microporosidad hidrofílica debido a que favorece la remoción del agua líquida fuera de la celda, además de tener bastantes mesoporos, los que ofrecen una ventaja para la difusión del gas.

Esta presión capilar equivale también a la diferencia de presión entre la fase gaseosa y la fase líquida. En un material hidrofóbico, esta presión es negativa mientras que es positiva para un material hidrofílico. Además, la presión de líquido aumenta con la fracción de poros ocupados por agua líquida, y por lo tanto un gradiente de presión se forma desde las altas hasta las bajas regiones de saturación de líquido. Este gradiente de presión se torna en la fuerza impulsora del flujo de agua líquida, como se representa esquemáticamente en la Figura 16. En la operación de una celda de combustible, la saturación de líquido es más alta en la capa catalítica que en la interfaz de la capa difusora con los campos de flujo. El transporte de agua en una celda PEM está entonces gobernado por la producción de agua en el cátodo debido a la reacción de reducción del oxígeno, y por la difusión de agua a través de la membrana, arrastre electro-osmótico y eliminación convectiva del agua en los canales de flujo [114]. En la Figura 16 se puede ver un esquema del transporte del agua a través de las distintas capas en la parte catódica.

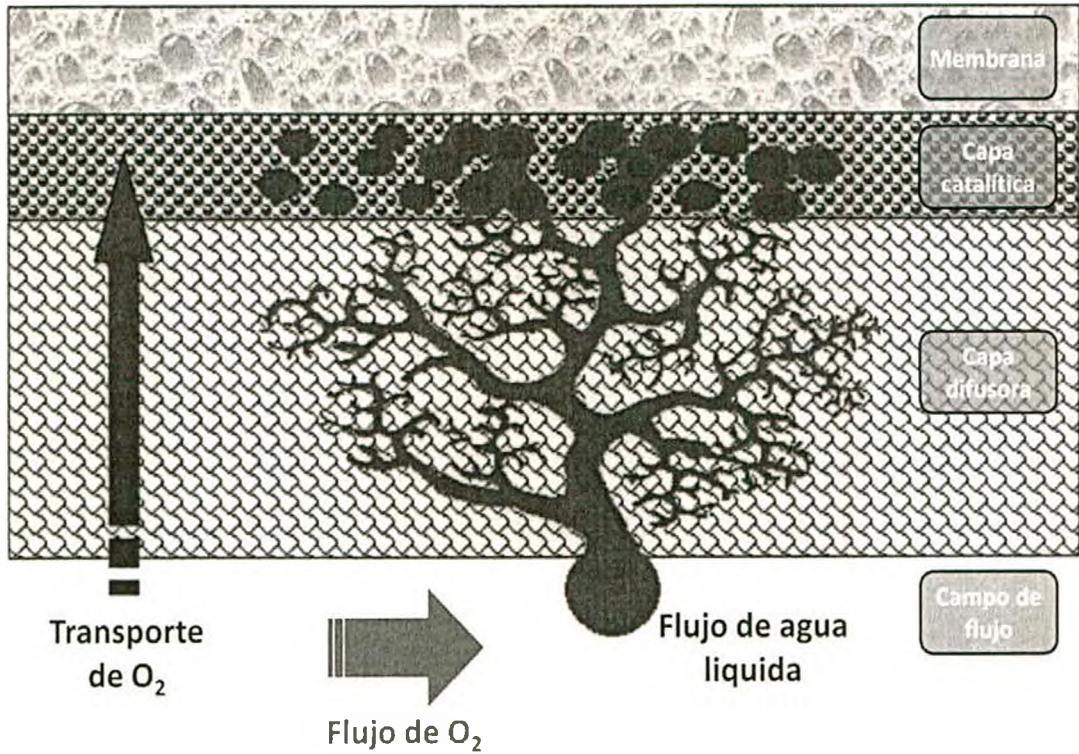


Figura 16: Esquema del de transporte de agua y oxígeno en una GDL hidrofóbica de una celda PEM. Adaptado de [114].

El fenómeno de inundación de la capa difusora y/o de los canales de flujo, se debe a los dos siguientes mecanismos: el agua vapor o líquida generada en la capa catalítica es proporcional a la corriente, y una porción de este agua condensa en la capa difusora y en los canales de flujo. Si ésta condensación progresa, la inundación se produce y bloquea el pasaje del oxígeno lo que disminuye el potencial de la celda [115,116]. Sin embargo, a temperaturas mayores, se puede producir el secado del cátodo, pues la producción de agua no será suficiente para compensar la evaporación.

El secado de la membrana se produce principalmente en las celdas alimentadas con hidrógeno, especialmente si no está previamente humidificado. El secado de la membrana se produce en el lado anódico, siendo resultado del flujo electro-osmótico que representa la migración de las moléculas de agua del ánodo al cátodo, arrastradas por los protones hidratados.

Si la membrana se seca, su conductividad disminuye y el potencial de la celda baja. Este problema del agua se torna más importante aún cuando las celdas funcionan a altas densidades de corriente. En el caso de una DMFC, el fenómeno de secado no es tan importante ya que se alimenta el ánodo con una solución acuosa de metanol.

Transporte de agua en la membrana

El transporte de agua a través de la membrana se alcanza mediante dos fenómenos diferentes. Primero, el fenómeno de arrastre electro-osmótico por los protones que transporta agua desde el ánodo al cátodo a través de la membrana; cuya cantidad de agua transportada es proporcional al coeficiente electro-osmótico. El otro fenómeno es la difusión en contra corriente del agua producida, donde la fuerza impulsora es el gradiente de concentración a lo largo de la membrana, usualmente desde el cátodo al ánodo.

Li et al. [117] analizaron el desempeño de DMFC con distintos espesores de membrana de Nafion para soluciones concentradas de metanol, y encontraron que el coeficiente de *crossover* de agua, definido como el número de moléculas de agua transportada desde el ánodo hacia el cátodo combinada con la generación de un electrón; decrece desde valores positivos hasta valores negativos lo cual indica, que el agua migra desde el cátodo hacia el ánodo cuando se usa una membrana más fina. Al mismo tiempo, los autores mostraron que el máximo de densidad de potencia aumenta rápidamente desde 48,3, 61,0 y 114,3 mW cm⁻² para Nafion 212, 115 y 117 respectivamente.

Formación de agua a nivel microscópico

Dentro de la revisión bibliográfica realizada, se encontraron algunos estudios de ángulo de contacto microscópico sobre fibras de carbón de una capa difusora o sobre la capa catalítica [118-120].

Nam et al. [118] usaron la técnica SEM en modo ambiental para estudiar la condensación de agua, morfología y su salida desde una capa porosa (capas catalítica, microporosa y difusora) como se muestra en la Figura 17. Observaron la presencia de grandes gotas y una saturación alta del líquido en la interfaz de las capas catalíticas y difusoras, debido al cambio de los tamaños de poro de estas capas como lo han reportado otros estudios [99-101]. Estos autores [118] determinaron que esta agua podía deteriorar las reacciones electroquímicas en la capa catalítica y aumentar la saturación de agua en la capa difusora. Al insertar una capa microporosa entre la capa difusora y la capa catalítica, se reduce el tamaño de la gota y la saturación del líquido, lo que mejora el desempeño de la celda.

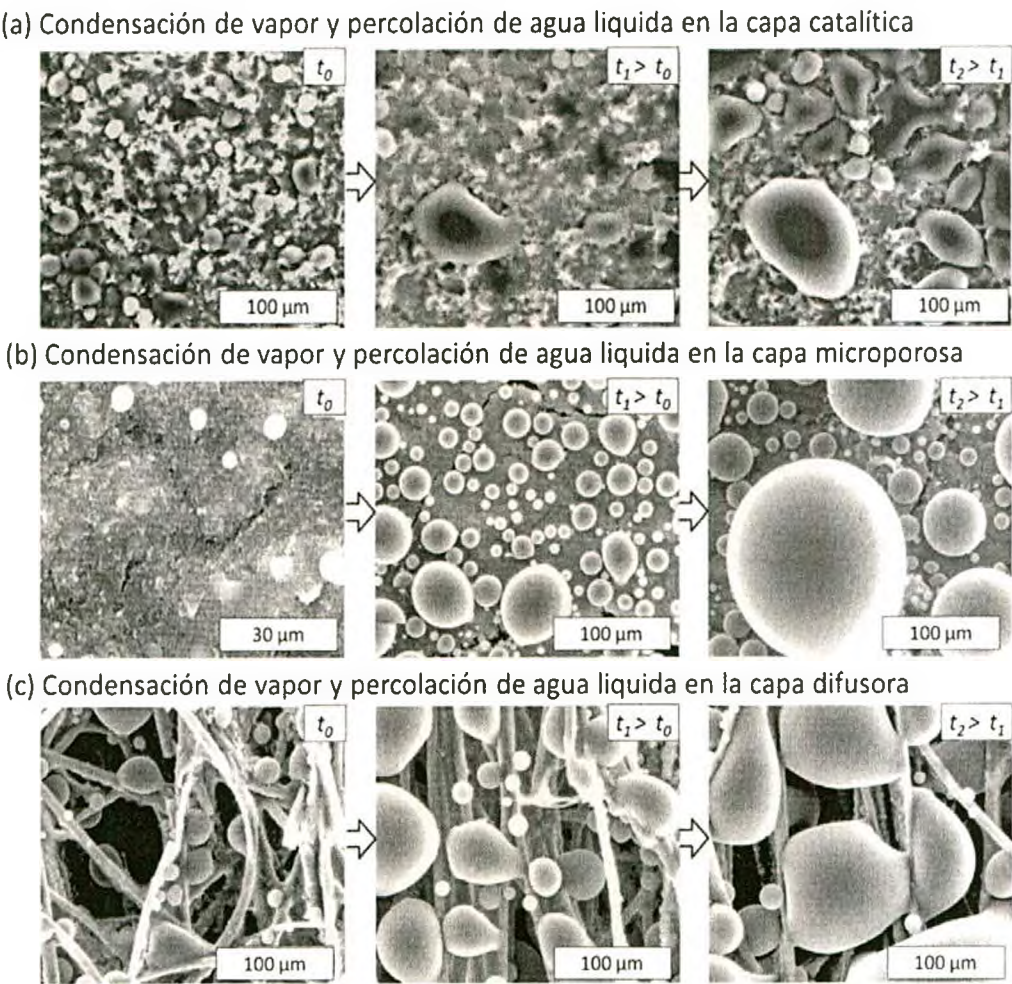


Figura 17: Condensación de vapor y percolación de agua líquida desde (a) la capa catalítica, (b) la capa microporosa y (c) la capa difusora de fibras de carbón [118].

Yu et al. [119] estudiaron la microestructura de varias capas catalíticas y demostraron que el uso de esta técnica era adecuada para determinar las características de hidrofiliicidad e hidrofobicidad de los materiales. En la Figura 18 se muestran las imágenes obtenidas con una muy buena definición de las gotas, con lo cual los autores argumentaron correlación entre las medidas de ángulo de contacto y las características estructural de los materiales (porosidad, distribución de tamaño de poro).

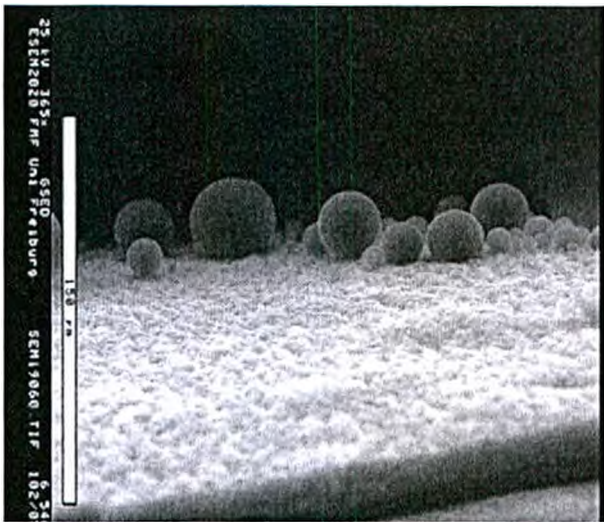


Figura 18: Imagen SEM con gotas de agua sobre una capa catalítica [119].

Además, mostraron que el SEM en modo ambiental podía servir para estudiar la degradabilidad de las capas difusoras mediante la medición de los ángulos de contacto sobre las fibras de carbón.

Sin embargo, el análisis del ángulo de contacto es más complicado sobre las fibras de carbón. Por ejemplo, en la Figura 19 se puede observar lo que Gurau et al. [120] obtuvieron cuando analizaron la formación de las gotas de agua; concluyeron que la interpretación del ángulo de contacto sobre las fibras de carbón era inexacta debido a que, aún con un gran número de gotas, no lograban determinar el ángulo de contacto de forma reproducible.

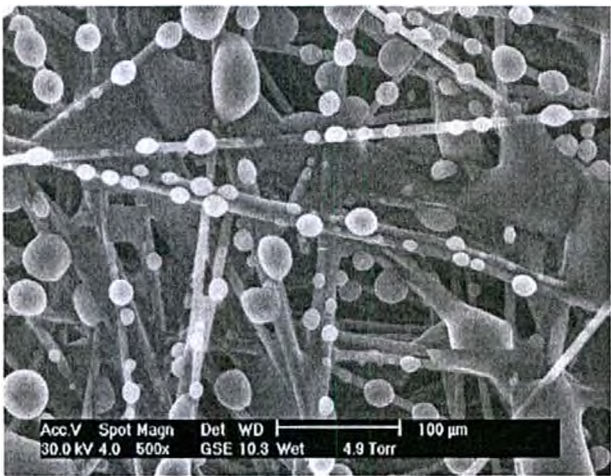


Figura 19: Imagen SEM de un carbón de papel Toray [120].

2.3.4. Caracterización del transporte de masa y sorción de agua

Anteriormente se ha mencionada técnicas de visualización para observar los fenómenos que ocurren en una celda de combustible, lo cual es una medida más bien cualitativa. Para tener valores cuantitativos de los fenómenos, se suele usar métodos para caracterizar en general el transporte de masa en capas difusoras basándose en la determinación de varios parámetros de los materiales tales como la porosidad, permeabilidad a líquidos y gases además de la determinación de la curva presión de saturación capilar vs. saturación.

En general, la presión capilar y la permeabilidad relativa del agua en la GDL (es decir la permeabilidad de aire luego que el GDL se satura con agua) están vistas como las propiedades dominantes de un sistema de dos fases (líquido-gas) en un medio poroso. El agua líquida es transportada por presión capilar, la cual se define como la diferencia entre las presiones de la fase gaseosa y la fase líquida. Como la presión de la fase líquida cambia con el espacio vacío ocupado por el agua líquida, la presión capilar depende de la saturación del líquido, definida como la fracción volumétrica del líquido respecto del volumen total de poro en el medio. Wu et al [121] explicaron mediante un modelo 3D que la presión capilar y la permeabilidad relativa del agua en la capa difusora tienen un impacto significativo sobre la distribución del transporte y saturación del agua líquida, lo que implica la necesidad de determinarlos bajo ciertas condiciones de funcionamiento de la celda y por consecuencia la importancia de conocer la curva de presión capilar vs. saturación. Koido et al [122] describieron un experimento para medir la presión capilar en papel de carbón Toray u otro tipo de GDL, usando un modelo de *pore-network* para calcular la curva de presión capilar vs. saturación. También midieron la permeabilidad relativa del agua en la GDL. Sinha y Wang [123] usaron un modelo 3D para analizar el transporte de agua en un material tipo Toray con poros de $10 \pm 2 \mu\text{m}$. Estos autores informan datos de porosidad y permeabilidad de agua en Toray. Además, presentaron un diagrama mostrando los distintos regímenes de flujo dependiendo de la viscosidad relativa del líquido respecto al aire y del número de capilaridad definido como el cociente $u\eta/\gamma$, donde u es la velocidad del líquido, η su viscosidad y γ la tensión superficial. En un segundo trabajo [124] estos autores analizaron el caso donde el material poroso tiene partes hidrofóbicas y partes hidrofílicas (ver Figura 98). Shi et al [125] simulan la curva de presión capilar vs. saturación para Toray y dan valores de permeabilidad y porosidad de Toray.

Gostik et al. [126] midieron la permeabilidad intrínseca de gas a través del plano y el en plano de varios GDL comúnmente utilizados en celdas de combustible y reportaron que la permeabilidad en el plano era más alta. Encontraron valores para la permeabilidad a través del plano desde $9 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ hasta $7 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ para el Toray-TGP-H-090 y una tela de carbón respectivamente. Además, mostraron la fuerte dependencia de la permeabilidad con la compresión, i.e. con la porosidad y también que la permeabilidad en el plano depende fuertemente de la alineación de las fibras. La permeabilidad puede ser un dato bastante pertinente para caracterizar la facilidad que tiene una capa difusora para dejar fluir un fluido a través de ella. Si la permeabilidad se expresa como la permeabilidad intrínseca, esta no dependerá del fluido utilizado en el experimento.

En cuanto a la sorción de agua, no se han hallaron muchos trabajos pertinentes, el único de ellos que se eligió estudiar para interpretar algunos resultados será utilizado en detalle en la Sección 5.1.9. La determinación de la presión relativa a la cual se produce la sorción podrá dar información sobre el tamaño del capilar (o del poro) responsable de este proceso.

2.4. Capas difusoras

2.4.1. Propiedades para su uso en celdas PEM

Varias propiedades son requeridas para el uso de un material como capa difusora [127]:

- Deben ser lo suficientemente porosas para permitir el flujo de los reactivos y productos. Lo que dependerá del diseño de los campos de flujo.
- Deben ser buenos conductores térmicos y eléctricos; la resistencia interfacial o resistencia de contacto suele ser mayor a la resistencia *bulk*.
- Deben tener poros de un tamaño no demasiado grande, con el fin de que las pequeñas partículas de la capa catalítica queden sobre el soporte y no se puedan penetrarla (situación que llevaría a tener partículas aisladas que no permite formar la región de 3 fases).

- Deben tener buenas propiedades mecánicas, ser lo suficientemente rígidas para no romperse con la presión y el calor durante la etapa de prensado en la elaboración del MEA y tener algo de flexibilidad para mantener buenos contactos eléctricos.

2.4.2. Tipos de capas difusoras

Diferentes materiales pueden cumplir las funciones previamente enunciadas y en consecuencia pueden ser buenos candidatos para usarlos como capa difusora. Existen varios tipos de capas difusoras, comercialmente disponibles; las más usadas están hechas a base de carbón, pero existen otros tipos que se detallan más adelante.

Dentro de los materiales carbonosos, se distingue dos tipos de capas difusoras principalmente:

- tela de carbón
- papel de fibras de carbón

Las fibras de carbón se producen en general a partir de la carbonización de fibras de poliacrilonitrilo (PAN), la cual se realiza a altas temperaturas [128]. Luego las fibras se deshacen en pedazos pequeños de un tamaño determinado; el diámetro típico de estas fibras está entre los 5 y 15 μm [52]. En la Figura 20 se puede observar una fibra obtenida de un papel Toray TGP-H-090.

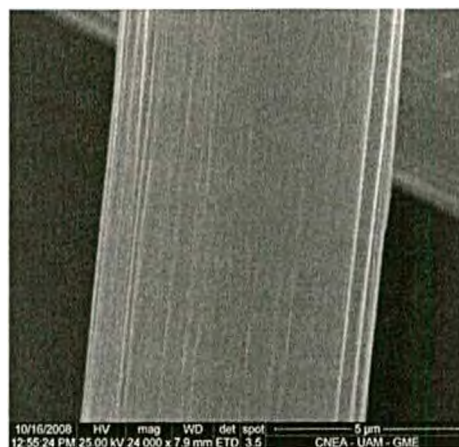


Figura 20: Imagen SEM de una fibra de carbón (papel Toray TGP-H-090).

El material se moja con agua y un pegante (por ejemplo alcohol polivinílico) y se enrolla dentro de una cámara para secarlo; luego se impregna con una resina (la más usada es la resina fenólica), posteriormente se moldea el papel en forma de hojas por una técnica de compresión; el papel se coloca en un horno (cerca de 150 – 200 °C) para curar la resina y remover el solvente. Luego sigue el tradicional paso de carbonización a temperaturas entre 1000 y 2500 °C bajo atmosfera inerte de N₂. Mathur et al. [129,130] mostraron que una temperatura de carbonización de 2000 °C y luego una temperatura de grafitización de 2500 °C producen papel de fibras más apto para las celdas PEM debido a que se mejoran las propiedades hidrofóbicas del material. En la Figura 21 se pueden apreciar los detalles de la morfología de dichos materiales.



Figura 21: Imágenes SEM del papel Toray TGP-H-090 a distintas magnificaciones. A la derecha, se muestra una vista transversal del material.

Wilkinson et al. [131] hicieron un relevamiento de las capas difusoras a base de papel de fibras de carbón actualmente disponibles, indicando los fabricantes más conocidos como son: Ballard, Toray, E-TEK, Spectracorp, Hollingsworth & Vose Company y SGL Carbon. Cada uno de ellos propone variantes a los productos de base, es decir el material de fibra de carbón sin recubrimiento o tratamiento. Se pueden encontrar productos con distintos espesores, densidades, porosidades, compresibilidades, permeabilidades, conductividades eléctricas en el plano y transversal, presencia de capa microporosa o tratamiento hidrofóbico de PTFE. Todas estas características permiten elegir la mejor capa difusora en función del tipo de celda y de su operación, entre las que se pueden distinguir las siguientes: celdas alimentadas con hidrógeno o metanol, celdas estacionarias o portátiles, baja o alta humedad de los gases de entrada, operación a altas o bajas densidades de corriente, etc.

Las telas de carbón (Figura 22) son el otro grupo de capas difusoras muy usadas en las celdas PEM. La mayoría de ellas proviene de fibras PAN enrolladas.

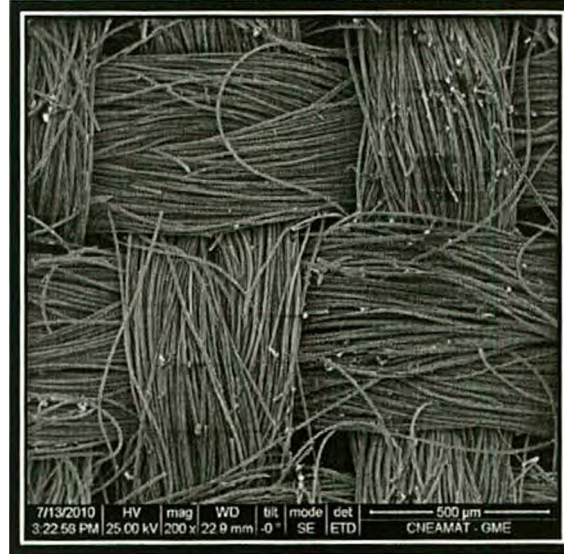


Figura 22: Imagen SEM de una tela de carbón.

Ko et al. [132] encontraron que las telas de carbón preparadas a partir de fibras PAN presentaban el mejor desempeño en una celda PEM cuando la temperatura de grafitización alcanzaba los 2500 °C. Razón por la cual la resistividad eléctrica decae y el espacio entre planos de carbón dentro de la tela disminuye cuando se usa una temperatura mayor de tratamiento.

En la Tabla 6 se resumen los productos basados en telas de carbón actualmente disponibles y sus principales características.

Tabla 6: Lista de las capas difusoras a base de tela de carbón. Adaptado de [133]

Fabricante	Nombre del producto	Espesor (mm)	Densidad (g cm ⁻³)	Permeabilidad aire transversal	Resistividad a través del plano (mΩ cm ²)	Comentarios
Ballard	1071HCB	0,356	0,35	1,3 s/100 cc	7,7	Para ánodos de DMFC
	2002HD	0,229	0,42	2,6 s/100 cc	7,2	Similar al 1071HCB pero con densidad mayor y superficie más lisa
E-TEK	LT1200-W	0,270	0,50	12 cm ³ /(cm ² s)	680 (mΩ cm)	Para celdas PEM de baja temperatura
	HT1400-W	0,400	0,525	0,9 cm ³ /(cm ² s)	500 (mΩ cm)	Para celdas PEM de alta temperatura
	LT1400-W	0,400	0,525	0,9 cm ³ /(cm ² s)	500 (mΩ cm)	Para celdas PEM de baja temperatura
	LT2300-W	0,275	0,525	17 cm ³ /(cm ² s)	725 (mΩ cm)	Para ánodos de PEM parcialmente humidificadas de altas temperaturas
	HT2500-W	0,430	0,558	0,8 cm ³ /(cm ² s)	550 (mΩ cm)	Para ánodos de PEM totalmente humidificadas de altas temperaturas
	LT2500-W	0,430	0,558	0,8 cm ³ /(cm ² s)	550 (mΩ cm)	Para celdas PEM de baja temperatura

Una debilidad que poseen estos materiales, es el comportamiento mecánico, dado a que su microestructura está constituida por fibras y al aplicar fuerzas de compresión excesivas se destruyen. Esto afecta a la porosidad y tiene un impacto directo sobre los mecanismos de transporte de los gases o líquidos dentro de la celda de combustible.

Escribano et al. [134] estudiaron el comportamiento compresivo de capas difusoras poniendo el material entre dos placas de una celda de compresión y midieron el espesor de la muestra en función de la fuerza aplicada. Sometieron las muestras a dos compresiones sucesivas: la primera representa la presión que se aplica al preparar un MEA mientras la segunda representa la presión cuando se ensambla la celda. Las presiones aplicadas están en un

intervalo de 0 a 10 MPa. Ellos observaron que la tela de carbón tiene la compresibilidad más alta (reducción del espesor inicial del 70% a 10 MPa y del 55% a 2.5 MPa) que la del papel de fibras de carbón (55% a 10 MPa y 20% a 2.5 MPa). El papel de fibras de carbón presenta dos comportamientos distintos dependiendo del rango de presión aplicada; a bajas presiones, el espesor disminuye muy rápidamente y a presiones mayores a 6 MPa mucho más lentamente.

Es importante determinar la presión de ajuste óptima que se aplica en una celda de combustible. Con presiones demasiado altas, la capa difusora se puede deformar, la porosidad y la permeabilidad disminuyen, mientras que la probabilidad de una ruptura aumenta significativamente. Por otro lado, si la presión de ajuste es demasiado baja, pueden producirse pérdidas de gas y la resistencia de contacto tendría valores muy grandes.

Además de los materiales descritos anteriormente, existen otros no carbonosos, como las capas difusoras metálicas. Estas poseen altas conductividades eléctricas y térmicas. Algunos autores [135-140] estudiaron el uso de estas mallas metálicas como capas difusoras en celdas de metanol para reemplazar el papel de carbón o las telas, aunque a veces no son óptimas para el transporte y la eliminación del dióxido de carbono desde el ánodo de la celda [135]. Scott y col. [136] diseñaron inicialmente una DMFC con una malla de acero inoxidable como campos de flujo que eran capaces de remover eficientemente el dióxido de carbón. En un posterior trabajo, el mismo grupo de investigación propuso usar mallas similares como capas difusoras que también mejoran la remoción del CO_2 [137,138]. Otros autores [139] propusieron usar mallas de titanio a las cuales se les realiza un recubrimiento de Vulcan XC-72 y PTFE, que presentaron resultados similares a los de las capas difusoras de papel de carbón. Las ventajas de las capas difusoras metálicas es que pueden ser sinterizadas o mecanizadas y que su porosidad no se reduce bajo compresión. Existe también la posibilidad de usar espumas metálicas como por ejemplo espumas de Ni-Cr [140].

2.4.3. Tratamientos y recubrimientos de las capas difusoras

Como se indicó anteriormente, se ha mostrado que eran necesarias algunas modificaciones de las capas difusoras para mejorar los procesos de transporte de masa en una capa difusora. Dentro de ellos se emplean tratamientos y/o recubrimientos para adaptar las propiedades finales de los materiales [141]. Estos se aplican de acuerdo con las condiciones de operación

de la celda de combustible.

Tratamientos hidrofóbicos

Las capas difusoras son generalmente impregnadas con un agente hidrofóbico como el PTFE. En general se hace un tratamiento global, esto quiere decir que la totalidad de las fibras reciben el tratamiento y no es solamente un recubrimiento superficial. Para las capas difusoras catódicas, este tratamiento es muy importante para que el agua producida y acumulada dentro de la celda pueda salir [115,116].

En la Figura 23 se muestra un mapeo EDAX de una tela de carbón donde se puede apreciar la presencia del recubrimiento de PTFE, analizando el elemento F.



Figura 23: Imagen SEM de una tela de carbón (izquierda) y mapeo EDAX del C (medio) y del F (derecha). Aumento x800.

Se puede observar que el recubrimiento con PTFE es bastante homogéneo, además de no bloquear demasiado los poros de la tela. Esto se debe a que los poros son de un tamaño suficiente para permitir obtener una estructura lo suficientemente abierta para mejorar el pasaje de los reactivos y la eliminación de los productos de reacción. En particular, este tratamiento hidrofóbico está pensado para eliminar eficazmente el agua y evitar la inundación de la celda.

En el caso de un ánodo de DMFC este tratamiento no es recomendado. Si bien Scott et al. [142] mostraron resultados de capas difusoras anódicas de tela de carbón con y sin tratamiento con PTFE, los autores concluyeron que el contenido óptimo era entre 13 y 20 wt%, pero aumentando el contenido (40 wt%) la eficiencia caía debido a un incremento de las

perdidas óhmicas. Además, cuando la capa difusora no estaba tratada, la eficiencia observada era la más baja de todos sus experimentos.

Por otro lado, otros autores [111] han comparado un papel de fibra de carbón (Toray TGP-H-120) sin tratamiento y con 25 wt% de PTFE mostrando que la capa difusora sin ningún tratamiento funcionaba mejor. Xu et al. [107] concluyeron lo mismo estudiando un Toray TGP-H-090, explicando que la corriente límite decrece cuando hay un recubrimiento con PTFE, posiblemente debido a la permeabilidad más baja y una resistencia al transporte de masa más alta.

Tratamientos hidrofílicos

Aunque estos tipos de tratamientos no han sido tan estudiados como los tratamientos hidrofóbicos, se ha mostrado que podrían resultar interesantes en condiciones de secado de la membrana, ya que permitirían la retención de una cantidad más importante de agua. Se suele tratar la capa difusora con un ácido, por ejemplo el ácido nítrico, que introduce grupos superficiales de óxidos sobre el carbón. Tüber et al. [143] usaron una celda transparente a 30 °C para visualizar capas difusoras hidrofilizadas (con una solución de dodecyl sulfato de sodio) e hidrofóbicas. Estos autores evaluaron el efecto de hidrofilar un papel de fibra de carbón para absorber y distribuir el agua producida dentro de la capa difusora; el material hidrofilizado ha mostrado mejores resultados ya que el agua está distribuida más homogéneamente.

Zhang et al. [144] realizaron un tratamiento hidrofílico con Nafion® que fue aplicado en la capa difusora anódica de una DMFC; dicho tratamiento mostró mejorar la eficiencia de la celda, especialmente a altas densidades de corriente.

Capas microporosas

Una capa de negro de carbón y PTFE es generalmente depositada sobre una de las caras de la capa difusora (formando una capa difusora doble) como se muestra en las Figura 24 y Figura

25. Esta capa microporosa (también llamada capa soporte para catalizador) tiene poros más chicos (entre 20 y 200 nm) [49] que los poros de una típica capa difusora de papel de fibra de carbón (ver Figura 26 y Sección 2.2). Los poros de esta capa actúan como otra barrera que puede rechazar el agua (ver Sección 2.3.3), especialmente cuando la celda opera a altas humedades. Además, estas capas microporosas tienen una baja permeabilidad al metanol, lo cual hace que se puede usar concentraciones más altas del mismo (ver Sección 2.3.2).

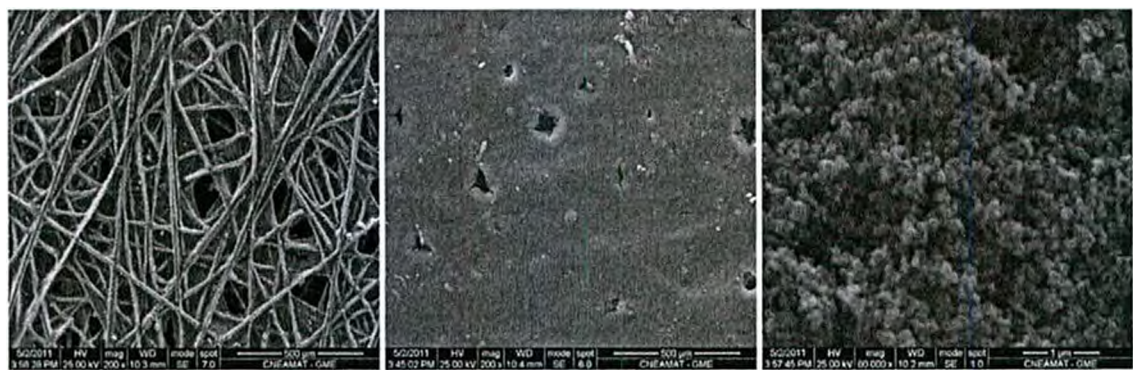


Figura 24: Imágenes SEM del GDS 2240 de Ballard. Izquierda: cara con las fibras de carbón. Medio: cara opuesta con capa microporosa. Derecha: Detalle de la capa microporosa.

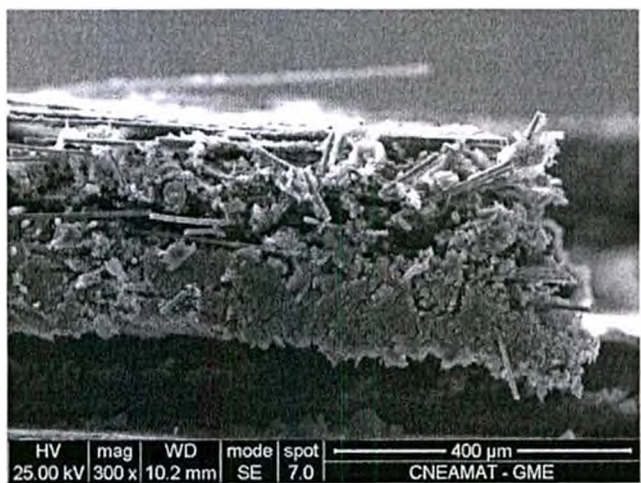


Figura 25: Imagen SEM (vista de costado) de un papel de fibras de carbón con capa microporosa (Ballard GDS 2240).

2.4.4. Morfología de las capas difusoras

Kong et al. [145] verificaron que la distribución de tamaño de poro era un parámetro estructural más importante que la porosidad total que afecta a la eficiencia de una celda de combustible. Este grupo estudió el caso de celdas PEM alimentadas con hidrógeno y aire u oxígeno; encontrando que los macroporos de la capa difusora ayudan a prevenir la inundación por agua de los electrodos, y por consecuencia, las pérdidas de eficiencia de la celda se ven reducidas por una mejora del proceso de transporte de masa. Además, con el sistema H_2 /aire, vieron una mejora en la totalidad del rango de densidades de corriente. Por consecuencia, para minimizar los efectos de la limitación por transporte de masa, es deseable adaptar la morfología de la capa difusora con el control de su distribución de tamaño de poro.

En la Figura 26 se muestra las diferencias en las distribuciones de tamaño de poro de los dos tipos más frecuentes de capas difusoras. El papel de carbón tiene una distribución uniforme con un pico pronunciado en 50 μm mientras la tela de carbón presenta una distribución más ancha desde 5 hasta 100 μm .

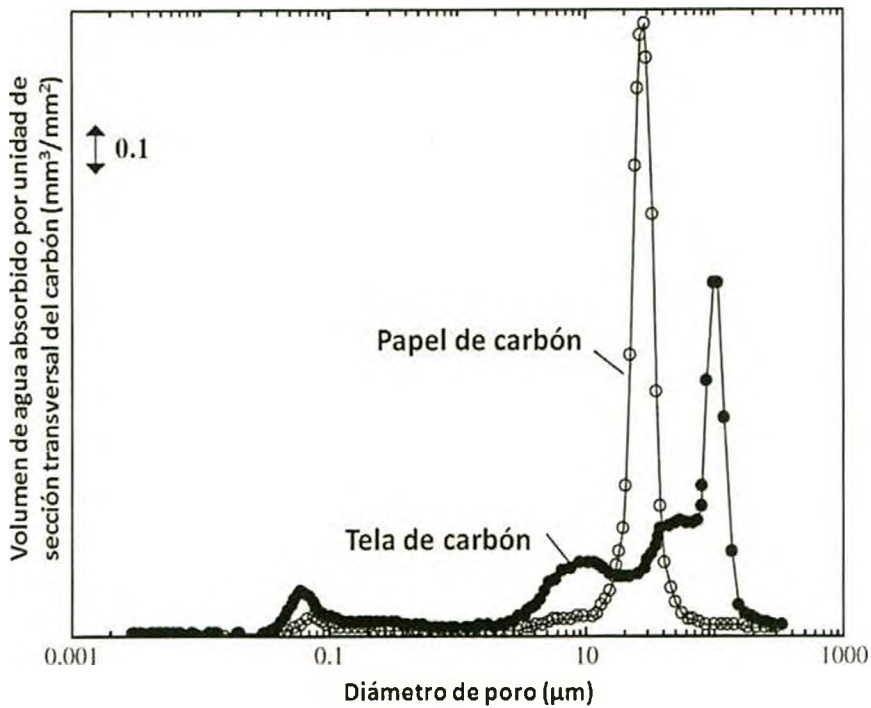


Figura 26: Comparación de la porosidad para una tela de carbón y un papel de carbón. Adaptado de [106].

Otro aspecto importante a tener en cuenta al momento de preparar un material para su uso como capa difusora, es la morfología de su superficie. Una medida de esta característica es la rugosidad, que es el conjunto de irregularidades de la superficie real. Esta característica tiene un rol muy importante, en cuanto al contacto de la capa difusora con la placa bipolar; el cual puede llevar a resistencias muy altas.

En la Tabla 7, se resumen algunos valores de rugosidad de capas difusoras (papel de carbón y tela de carbón) así como también rugosidad de una placa bipolar.

Tabla 7: Valores de rugosidad medidas para distintos tipos de capa difusora y una placa bipolar de grafito.

Material	Papel de carbón			
	Papel de carbón	con capa microporosa	Tela de carbón	Placa bipolar
Rugosidad promedia (µm)	15 [146]	1.4 [147]	32 [146]	1.2 [148]

Los valores medidos sugieren que la superficie de la capa difusora tiene un grado mayor de rugosidad comparado con las superficies de la placa bipolar. La adición de una capa microporosa sobre el papel de carbón tiene el efecto de disminuir de casi 10 veces la rugosidad comparada con el material de base, dando valores cercanos a los de la placa bipolar de grafito.

En un estudio [146] se ha medido la rugosidad por perfilometría de distintos tipos de capas difusoras. Para el papel de carbón, la rugosidad promedia fue de 15 µm (o sea aproximadamente el doble del tamaño de una fibra) mientras que para la tela de carbón este valor fue mayor, aproximadamente 32 µm.

La superficie de una muestra de Toray (TGP-H-120) con 30% PTFE fue analizada con un perfilómetro laser [149]; con el interés de estudiar el efecto de los ciclos de compresión sobre varias propiedades de la capa difusora, ya que en todos los casos la rugosidad, que inicialmente es de unos 20 µm, disminuye con los ciclos de compresión. Así, cuando la muestra fue sometida a una presión de 1.7 MPa, la rugosidad disminuía de forma gradual con los ciclos mientras que para una compresión de 3.4 MPa, la rugosidad caía abruptamente después del primer ciclo, a menos de la mitad del valor inicial y luego no se observaba variación alguna.

2.4.5. Resistencia *bulk*

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades eléctricas de materiales tales como las capas difusoras y las placas bipolares son muy importantes en las celdas de combustible; Mathias et al. [128] compararon los valores de resistencias *bulk* de un papel Toray y de contacto con una placa de grafito, los resultados se muestran en la Figura 27.

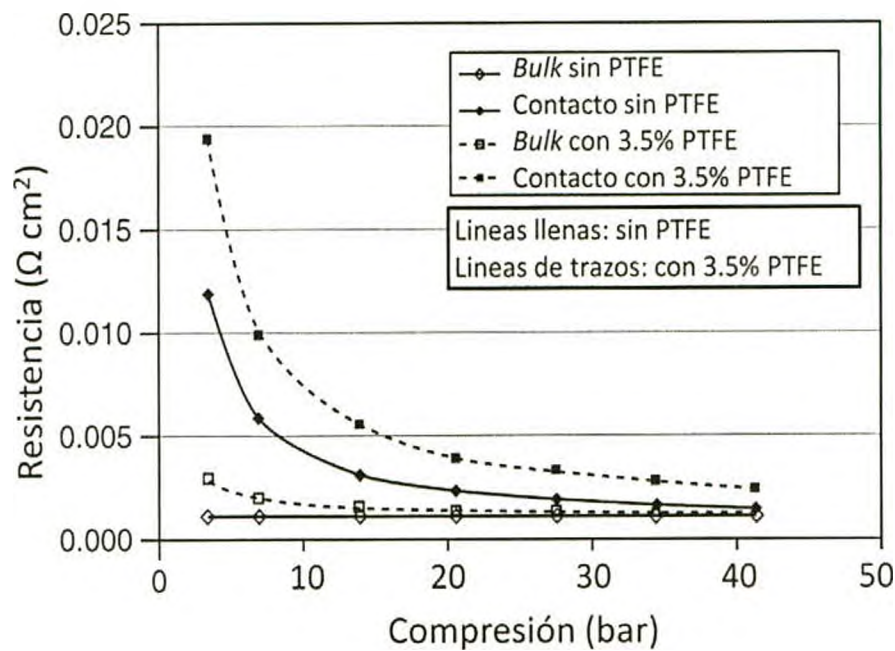


Figura 27: Comparación de los valores de resistencia *bulk* de un papel Toray (papel de carbón con o sin PTFE) y de contacto con una placa de grafito. Adaptado de [128].

En la Figura 27 se nota que especialmente a bajas presiones, la resistencia de contacto es predominante comparada con la resistencia *bulk* del papel Toray. Se puede ver también que el PTFE tiene por efecto de aumentar la resistencia del material de base.

2.4.6. Resistencia de contacto

La conductividad eléctrica *bulk* no es una fuente significativa de pérdida de voltaje, la contribución mayoritaria a la resistencia total es la de contacto, que pueden ser varias veces

más altas [128,157] como se ha mostrado en la Figura 27.

La resistencia de contacto en una interfase, es función de la topografía de la superficie y de las propiedades de los dos materiales que se ponen en contacto. Es generalmente aceptado que la resistencia de contacto sea gobernada por la topografía: la rugosidad de una superficie de contacto hace bajar el área real de contacto, y la corriente eléctrica solo se conduce por los puntos de contacto, llevando a una caída de potencial a través de la interfaz [151].

Debido a esta rugosidad, el contacto entre dos superficies bajo compresión es imperfecto, generando una resistencia óhmica interfacial pero también a la formación de espacios entre las dos superficies que puede llevar a pérdidas por transporte de masa debido a que el agua puede quedar atrapada entre los mismos [152].

En una celda PEM el problema de la resistencia de contacto aparece entre la capa difusora y la placa bipolar, como se muestra en la Figura 28.

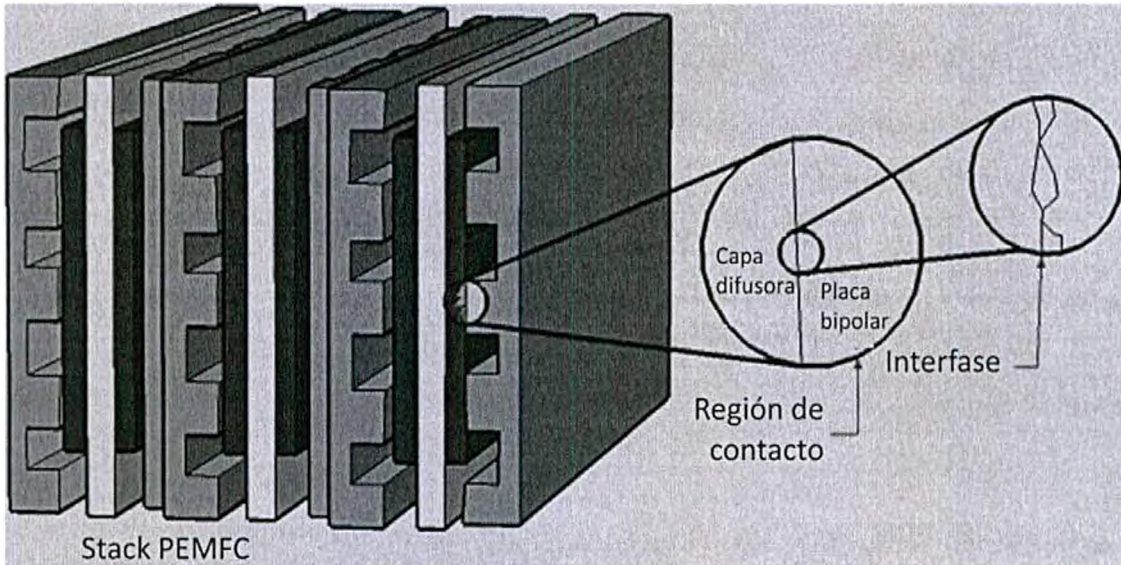


Figura 28: Representación esquemática del contacto entre las capas difusoras y las placas bipolares en una celda PEM. Adaptado de [153].

Es intuitivo imaginar que cuando las dos superficies son presionadas una contra la otra, la resistencia de contacto disminuye. Primero porque aumenta el área de contacto por la deformación del material, y segundo porque la cantidad de puntos de contacto aumenta debido al acercamiento de las superficies [154]. El modelo para la determinación de resistencia de contacto desarrollado por Swamy et al. [147] consta de 5 etapas: caracterización del perfil

de la superficie, régimen elástico-plástico de los puntos de contacto, distribución de tamaño de los puntos de contacto, cálculo de la separación de las superficies y cálculo de la resistencia de contacto. La separación promedio entre las dos superficies es un parámetro muy importante. Cuando más cerca están las dos superficies, menor será la resistencia de contacto. Esto se muestra en la Figura 29 y la Figura 30 donde se puede ver que la distancia de separación promedio es menor en el caso de una superficie lisa (o suave) (Figura 29) comparado a una superficie rugosa (Figura 30).

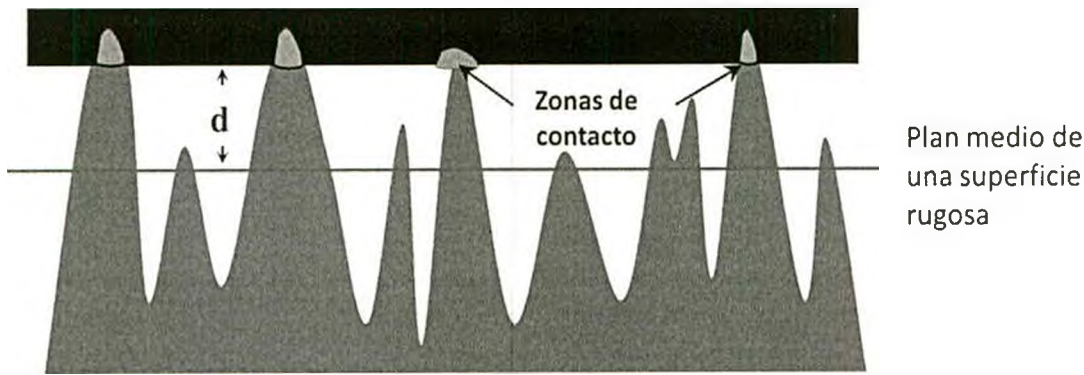


Figura 29: Representación esquemática de la separación promedio, d , y de los puntos de contacto para una superficie suave (negro) y una superficie rugosa (gris). Adaptado de [147].

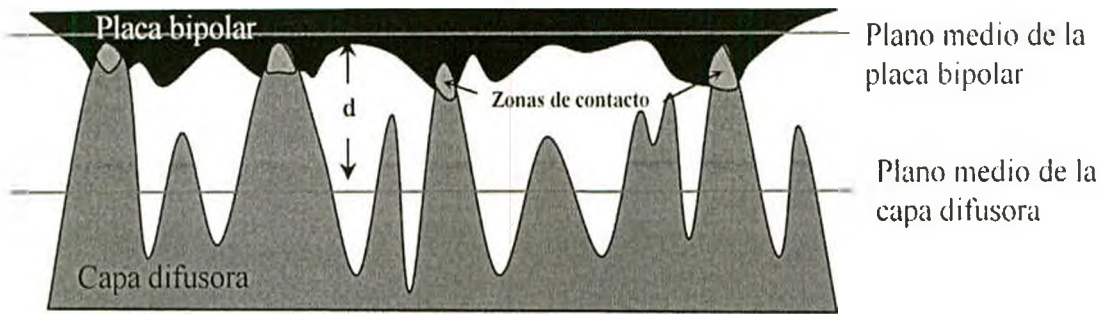


Figura 30: Representación 2D del contacto interfacial entre una placa bipolar (tipo grafito) y una capa difusora (tipo papel de carbón). No a la escala. Adaptado de [147].

Swamy et al. [147] así como también Kogut et al. [154], encontraron que la resistencia de contacto disminuye cuando la rugosidad también disminuye. Según lo que predice su modelo, para una compresión homogénea de 15 bar (valor aplicado típico en una celda de combustible), la resistencia de contacto entre la placa de grafito y una capa difusora de papel de carbón disminuye un 38% cuando se reduce a la mitad el modulo de Young del material formando la capa difusora, y un 40% cuando se reduce a la mitad su rugosidad. Además, la

cantidad de agua que puede ser atrapada en los espacios libres entre superficies disminuye un 15% con la reducción a la mitad de la rugosidad.

2.5. Los otros componentes de las celdas PEM y DMFC

2.5.1. Placas bipolares

Las placas bipolares pueden ser llamadas también placas de campos de flujo, placas separadora o colectores de corriente (ver Figura 1). Se estima que las placas bipolares contribuyen entre el 60 y 80 % del peso total de una celda y entre 30 y 45 % del costo total [155,156], teniendo múltiples funciones. Las placas bipolares se conectan directamente con las capas difusoras, tanto en la sección anódica como en la catódica. Con el diseño de los campos de flujo en su superficie se asegura el flujo homogéneo de los combustibles desde el exterior de la celda hasta la superficie de la capa difusora. Además permiten remover el calor desde la zona activa. Para cumplir con las funciones previamente descritas, requieren ciertas propiedades [157]:

- Deben ser buenos conductores eléctricos pues conectan las celdas eléctricamente en serie.
- Deben ser impermeables a gases pues separan los gases entre celdas adyacentes.
- Deben tener resistencia mecánica y ser livianas pues aportan un soporte estructural al stack.
- Deben ser buenos conductores térmicos pues transfieren calor dentro de la celda.
- Deben ser fácilmente mecanizables o moldeables pues los campos de flujo están soportados sobre las placas bipolares.
- Deben ser resistentes a la corrosión.
- Deben ser materiales no costosos para mantener un precio de fabricación adecuado y el proceso de fabricación debe ser adecuado para una producción en masa.

Existen dos familias de materiales que se usan para construir placas bipolares: los compósitos de base grafito y los metálicos.

Las placas bipolares metálicas construidas con metales típicos como el aluminio, acero, titanio

o níquel se corroen muy rápidamente debido a las condiciones de operación de una celda. Los iones de metal disueltos difunden en la membrana produciendo una disminución de la conductividad iónica y reduciendo la vida de la celda. Además, se estaría formando una capa de corrosión en la superficie de la placa bipolar que incrementaría la resistencia de contacto. Por estas razones, una placa bipolar metálica tendría que ser recubierta con una capa resistente a la corrosión y eléctricamente conductora tal como polímeros conductores.

Otros materiales aptos para placas bipolares son los compuestos a base carbón preparados usando polímeros termoplásticos (polipropileno, polietileno o polivinildenefluoride) o resinas (fenólica, epoxi o ester de vinil) como matriz y un relleno (polvos de carbón/grafito, negro de carbón) [158] que tiene la función de asegurar la conductividad eléctrica, la resistencia mecánica y la estabilidad química [159]. Esos materiales se usan mucho como placas bipolares porque responden a los requerimientos enunciados anteriormente. Los materiales de base grafito tienen una combinación de buenas propiedades, tales como: excelente resistencia a la corrosión, alta estabilidad química en el medio de las celdas de combustible y buena conductividad eléctrica.

Como se ha mencionado uno de los principales requerimiento de una placa bipolar es su conductividad eléctrica. La conductividad típica de una placa bipolar a base de grafito es de 50 a 200 S cm⁻¹ [158]. El grafito puro tiene una conductividad de 680 S cm⁻¹ [158]. En la Tabla 8 de muestran algunos productos comerciales y sus principales características, siendo la placa de grafito POCO (un acrónimo de Pure Oil Company) la más usada para construir placas bipolares.

Tabla 8: Algunas propiedades de materiales usados como placa bipolar de grafito y base de grafito.

Propiedad	Unidad	Material y fabricante			
		Grafito POCO	BBP 4 SGL	PPG 86 SGL	BMC940 BMC
Densidad	g cm ⁻³	1.78	1.97	1.85	1.82
Conductividad eléctrica	S cm ⁻¹	680	200	56	100
Conductividad térmica	W m ⁻¹ K ⁻¹	95	20.5	14	19.2
Fuerza de tracción	MPa	60			30
Fuerza de flexión	MPa	90	50	35	40
Modulo de compresión	MPa	145	76	50	

2.5.2. Diseño de los campos de flujo

El diseño de los campos de flujo es muy importante para tener una alimentación homogénea del combustible y una eliminación eficiente de los productos de reacción, teniendo también una importancia en el manejo del agua. Existen básicamente tres tipos de diseño de campos de flujo [160]: paralelo, serpentina e interdigital, mostrados en la siguiente Figura.

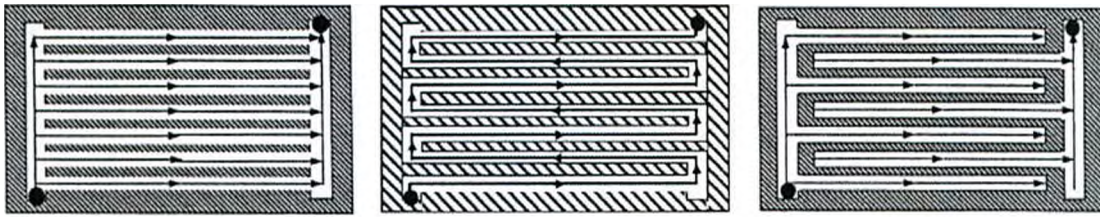


Figura 31: Campo de flujo con diseño tipo paralelo, serpentina e interdigital [160].

En el diseño tipo paralelo, el camino para los reactivos es muy corto y los campos de flujo no tienen cambios direccionales [156]. Como consecuencia, existe una caída muy pequeña de presión a lo largo del canal, que limita la velocidad de los reactivos conduciendo a una acumulación excesiva de agua y finalmente a la inundación de la celda por agua [161-163].

Para el diseño tipo serpentina [164,165], se produce una caída de presión y concentración a lo largo del canal, ya que la sección del canal es chica y como el recorrido total es largo la diferencia de presión entre dos canales adyacentes se hace grande. La ventaja de tener esta diferencia de presión es que produce una fuerte convección en el electrodo poroso llevando el reactivo hacia la capa catalítica para la reacción electroquímica y removiendo el producto de reacción. Es por esta razón que el diseño serpentina es el comúnmente usado en celdas de combustible PEM, llegando a tener los mejores desempeños de celda. Sin embargo, este diseño tiene sus limitaciones y defectos. Resulta ser un largo camino para el combustible lo que genera una importante caída de presión y una pérdida de eficiencia. Además hay una disminución significativa de la concentración de los reactivos entre la entrada y salida. Este diseño puede causar la deshidratación de la membrana cerca de la entrada e inundación cerca de la salida. Se observó que este fenómeno produce buenos desempeños para celdas chicas y peores para celdas de tamaño más grande con características similares y dificulta la comparación entre varios tamaños de celdas [166].

Los campos de flujo tipo interdigital, diseño del tipo “sin salida”, fuerza los reactivos a fluir a través de la capa difusora. Se reduce así la inundación de la celda, lo que mejora su desempeño [167]. En este diseño, al igual de lo que sucede con el diseño tipo serpentina, es necesaria una presión más alta para forzar el reactivo a atravesar la GDL. Esto puede llevar a una pérdida de potencia adicional y a un secado de la membrana a bajas densidades de corriente.

2.5.3. Membrana electrolítica

Las membranas típicamente utilizadas en celdas de electrolito polimérico son ionómeros compuestos por cadenas poliméricas perfluoronadas con cadenas laterales conteniendo grupos ácidos, siendo los más comunes los ácidos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$). En contacto con agua, estos grupos ácidos se disocian y por esta razón se introducen protones como transportadores de carga en la membrana. Al mismo tiempo, los grupos terminales $-\text{SO}_3^-$ de las cadenas laterales se hidratan y forman un ambiente ordenado en el cual se mueven los protones y el agua. Las interacciones preferenciales se producen entre el agua, los protones y los grupos SO_3^- como consecuencia del puente hidrógeno, la solvatación de los iones y entre las cadenas poliméricas hidrofóbicas. Esto lleva a una separación de fase de escala nanométrica entre el polímero y el agua. Los protones se mueven en la fase acuosa y por eso, la presencia de agua es esencial para que el material sea conductor protónico. El transporte de agua puede ser optimizado adoptando una estrategia inteligente del manejo de agua dentro de la celda, tomando en cuenta que hay que evitar que algunas regiones se sequen y por lo tanto no conduzcan carga.

Por otro lado, el *crossover* de metanol es una fuente considerable de caída de potencial [168] y por esta razón este tipo de membrana perfluoronada no son las más adaptadas a DMFC. Esto es una gran restricción para el desarrollo de las DMFC porque no existen muchas membranas disponibles que ofrezcan la estabilidad suficiente, tanto química como mecánica.

Los requerimientos para una membrana “ideal” deberían ser:

- Estabilidad mecánica y química.
- Desempeño estable en un rango de temperatura de 80 a 150 °C.
- Conductividad no menor a $0,1 \text{ S cm}^{-1}$.
- Ser impermeable a los gases (y al metanol en el caso de las DMFC).
- Tener un precio razonable.

Actualmente, las membranas más utilizadas son variantes del Nafion® (DuPont de Nemours), Dow (Dow Chemicals – EEUU) [169], Flemion® (Asahi Glass Engineering – Japón), Aciplex® (Asahi Kasei – Japón), 3P Energy (Alemania), Gore-Tex® y Gore-Select® (W.L. Gore & Associates – EEUU) [170] que difieren en su estructura química y su peso equivalente (expresado en gramos del polímero seco por moles de grupos SO_3^-).

Como se explicó anteriormente, no son las más adecuadas para celdas DMFC, no solamente porque son bastante permeables al metanol, sino porque no pueden operar a altas temperaturas a las cuales las reacciones electroquímicas de la celda serían más rápidas y por consecuencia reduciría la importancia del problema de la permeación del metanol.

Existen otros tipos de membranas: unas son compósitos de Nafion® (con rellenos inorgánicos como por ejemplo sílice, óxido de titanio) o base de otro ionómero alternativo al ácido perfluorosulfónico. Entre ellas se pueden nombrar las membranas a base de polisulfona o a base de polibenzoimidazol (PBI). Estas últimas tienen ciertas ventajas comparadas con el Nafion especialmente por encima de los 100 °C; estas características son:

- Baja permeación al metanol [171].
- Conductividad protónica ligeramente inferior [172].
- Bajo arrastre electro osmótico [171].
- Altas temperaturas de funcionamiento (hasta 200 °C) y baja humidificación de los gases.
- Bajo costo.

2.6. Micro DMFC

2.6.1. Características y aplicaciones

Las micro DMFC son sistemas parecidos a las celdas de mayor tamaño pero su microfluídica cambia completamente debido a una miniaturización del ensamble por un lado, y por otro a la alimentación pasiva de los reactivos.

Se diferencian las celdas activas de las pasivas según si una bomba es necesaria o no para la alimentación de los reactivos. Las celdas semi-pasivas son en general las que tienen una alimentación pasiva del oxígeno (su parte catódica está expuesta al aire) mientras que las celdas totalmente pasivas no requieren ningún dispositivo externo, la alimentación del metanol se hace a partir de un reservorio de combustible.

En el futuro un sistema pasivo es un candidato promisorio como fuente de energía portátil de los equipos electrónicos. Grandes esfuerzos de miniaturización han incluido el desarrollo de soluciones para una operación pasiva de la celda. Recientemente compañías como Motorola, Samsung, Toshiba, DuPont, Polyfuel, NEC, MTI, LG Chem, Casio y Smart Fuel Cell, comenzaron a desarrollar las micro-DMFC [173] con esfuerzos para reducir el costo de los componentes periféricos, reducir las pérdidas de energía parásitas, minimizar la complejidad del sistema y maximizar la durabilidad. En otras palabras, la micro celda tiene que ser simple y eficiente. Por esas razones, la mayoría de los fabricantes busca producir cátodos que “respiran” solos y que la alimentación de oxígeno del aire se haga por difusión. En cuanto al metanol, se almacena en un reservorio desde cual llega a la zona catalítica de forma totalmente pasiva.

A diferencia de los sistemas de alta potencia donde las celdas son apiladas (en forma de stack), las micro celdas son ensambladas en un mismo plano conectadas entre sí de forma paralela. Para minimizar la distancia entre celda y simplificar el ensamblado, se prefiere usar la misma membrana para todas las celdas eliminando la utilización de sellos como se muestra en la Figura 32. Varios ejemplos de dispositivos DMFC para uso portátil han sido mostrados en la Pagina 28.

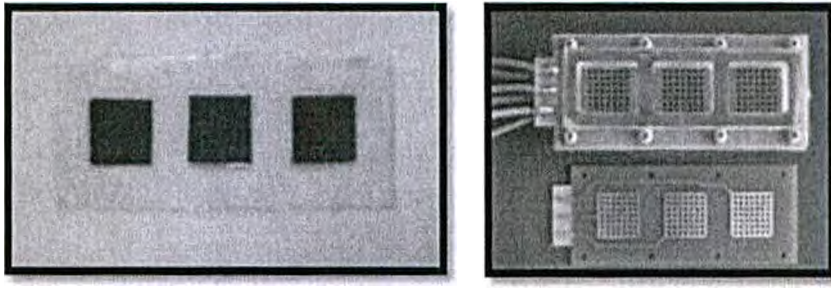


Figura 32: Izquierda: MEA formado por una sola membrana y tres pares de electrodos. Derecha: Imagen de la DMFC segmentada en tres partes [174].

2.6.2. Uso de las cerámicas LTCC

Las cerámicas de baja temperatura de sinterizado - LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic) deben su nombre al proceso de sinterizado a temperaturas debajo de los 1000 °C. El término “cofired” hace referencia a la posibilidad de sinterizar conjuntamente pastas conductoras serigrafiadas y el sustrato cerámico de manera totalmente compatible.

Además, éstas cerámicas permiten trabajar capa por capa, laminar un conjunto de ellas y obtener estructuras 3D, pudiendo de esta forma alojar dentro y fuera distintos dispositivos como sensores y actuadores, componentes electrónicos y circuitos integrados a nivel oblea entre otros. La tecnología LTCC es bien conocida para la producción de microelectrónica altamente integrada en un periférico cerámico; ofreciendo la posibilidad de integrar estructuras 3D (canales, cavidades) como también sensores mecánicos o de transporte de fluidos o sustancias gaseosas y otros componentes pasivos para la fluídica. Con LTCC se han producido sensores diferenciales de presión, bombas y sistemas de dosificación. Con respecto a la demanda actual de fuentes de energía, la tecnología LTCC es apropiada para el ensamblado de celdas de combustible de pequeña escala. Esto brinda la posibilidad de unir un sistema con los componentes necesarios sobre un mismo sustrato portador, ofreciendo una gran variedad de diseños geométricos y dimensiones de canales de flujo [175]. Además, pueden ser integrados circuitos eléctricos necesarios para una celda pasiva, tal como el convertidor DC-DC que permite elevar la tensión de la celda a valores requeridos para un dispositivo electrónico portátil.

Capítulo 3: Teoría

3.1. Curvas de polarización

Una curva de polarización, que describe como el potencial de la celda de combustible varía con la corriente de salida, es la forma más común de evaluar uno o varios componentes de una celda. Una curva característica de polarización de una celda PEM se presenta en la Figura 33.

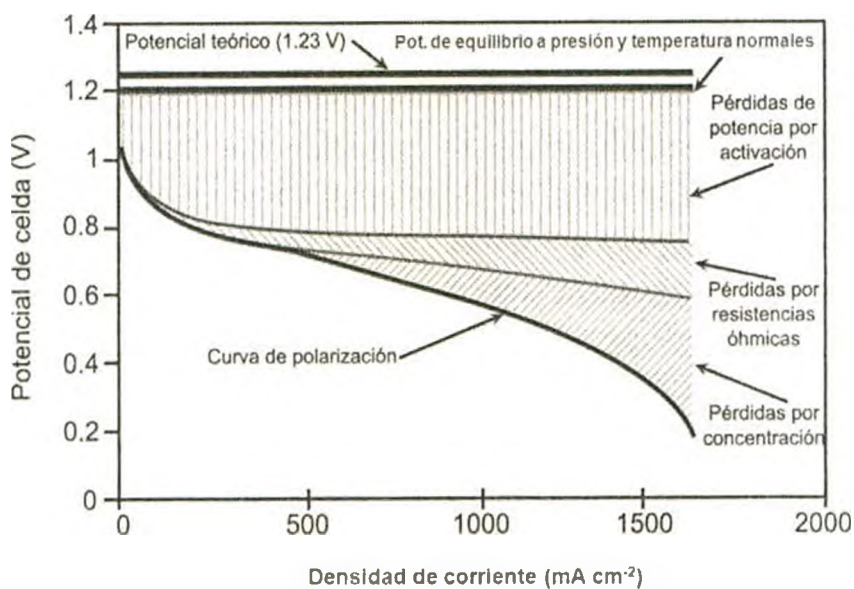


Figura 33: Curva de polarización.

El potencial de una celda de combustible en la práctica resulta ser menor que el de equilibrio debido a los sobrepotenciales. Los efectos de activación, concentración y resistencia óhmica se detallarán a continuación. El potencial de la celda, E_{celda} , cuando circula corriente por la misma puede expresarse de la siguiente manera:

$$E_{celda} = E_t - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2)$$

Donde

- E_t es el potencial de equilibrio de la celda (es decir el potencial a circuito abierto, cuando no circula corriente);

- η_{act} es la caída de potencial debido a la activación del ánodo y del cátodo (también conocido como sobrepotencial de activación), una medida de la caída de potencial asociado al proceso de transferencia de electrones en las reacciones redox que ocurren en ambos electrodos
- η_{ohm} es la caída de potencial óhmica (también conocido como sobrepotencial óhmico), resultado de las resistencias a la conducción de protones a través del electrólito sólido y de electrones a través de los materiales carbonosos.
- η_{conc} representa la caída de potencial resultante de la reducción en concentración de los gases reactivos, o alternativamente, del transporte de masa de oxígeno e hidrógeno (o metanol), también conocida como sobrepotencial de concentración o perdida por transporte de masa.
- Existe otra caída de potencial asociada a las corrientes internas y *crossover* de combustible.

Es por esta razón que se suele dividir la curva de la Figura 33 en tres principales regiones, cada una con su propio comportamiento: la primera zona, llamada región de activación, representa un decaimiento rápido del potencial debido al salto energético necesario para activar la reacción electroquímica. La segunda, llamada región óhmica o de polarización, es casi lineal debido a la resistencia óhmica del sistema. En la última, la región de difusión, hay limitaciones en la transferencia de masa, lo que resulta en una caída rápida del potencial hasta cero por la falta de combustible u oxígeno.

3.1.1. Potencial reversible de la celda

El potencial estándar E^0 de una reacción electroquímica se define como:

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{zF} \quad (3)$$

dónde ΔG^0 es el cambio de energía libre de Gibbs estándar para la reacción bajo condiciones de actividades estándar de reactivos y productos, z es el número de electrones participantes

de la reacción y F es la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}). La energía libre de Gibbs se define mediante la relación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(4)

dónde ΔH representa la variación de entalpía de la reacción, T es la temperatura, y ΔS es el cambio de entropía. Tanto ΔH como ΔS dependen de la temperatura. Sustituyendo las condiciones estándar para el hidrógeno (o metanol) y el oxígeno en las Ecuaciones (3) y (4) se obtiene el potencial estándar de la celda, cuando la fugacidad de oxígeno y agua es 0,1 MPa, la fugacidad de hidrógeno es 0,1 MPa (celda PEM), o la actividad de metanol es unitaria y la fugacidad de CO_2 es 0,1 MPa (DMFC). Estos valores se muestran en la última línea de la Tabla 9.

Tabla 9: Valores termodinámicos para condiciones estándar a 25 °C para las DMFC y las celdas PEM alimentadas con H_2 .

	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Unidad
ΔG^0	-702	-237	kJ mol^{-1}
ΔH^0	-726	-286	kJ mol^{-1}
ΔS^0	-80	-163	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
E^0	1,21	1,23	V

Alejado de las condiciones estándar, el potencial teórico para una reacción electroquímica queda expresado mediante la ecuación de Nernst [176]:

$$E_t = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln(\prod_i a_i^{v_i})$$

(5)

donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), a_i es la actividad de la especie i , y v_i es el coeficiente estequiométrico. Asumiendo un comportamiento ideal las actividades de los gases son iguales a sus presiones parciales, y en el caso de las celdas PEM alimentadas con hidrógeno, la Ecuación (4) toma la forma:

$$E_t = E_{\text{H}_2/\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}\right)$$

(6)

con P_{H_2O} , P_{H_2} y P_{O_2} las presiones parciales de agua, hidrógeno y oxígeno respectivamente. De esta fórmula deduce que, cuando se usan gases diluidos (hidrógeno o oxígeno), la presión parcial de estos será más baja y por consecuencia el potencial máximo de celda será más bajo que con gases puros. Por ejemplo, si se utiliza aire (fracción molar de oxígeno 0,21) en lugar de oxígeno puro.

En el caso de las DMFC, la ecuación de Nernst toma la forma:

$$E_t = E_{CH_3OH/O_2}^0 - \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}^2 P_{CO_2}}{a_{CH_3OH} P_{O_2}^{3/2}} \right) \quad (7)$$

con a_{CH_3OH} la actividad de metanol en solución y P_{CO_2} la presión parcial del dióxido de carbono.

3.1.2. Pérdidas por activación

El sobrepotencial de activación, η_{act} , se origina en la cinética de la reacción de transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito. En otras palabras, una porción del potencial del electrodo se pierde al conducir la reacción de transferencia de electrones. El sobrepotencial de activación se relaciona directamente con la naturaleza electroquímica de las reacciones. La relación entre el sobrepotencial de activación y la densidad de corriente, i , viene dada por la ecuación de Butler-Volmer [176]:

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta_{act} \right) \right) \quad (8)$$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódicos y catódicos.

Como se puede observar en la Figura 33 las pérdidas por activación son uno de los efectos mayoritarios de pérdida de eficiencia en la celda y puede superar los 0,3 V [177].

3.1.3. Pérdidas óhmicas

A densidades de corriente intermedias, el sobre potencial óhmico, η_{ohm} , se vuelve significativo como resultado de la resistencia a la circulación de los electrones a través de las placas colectoras y electrodos de carbón, y de la resistencia a la transferencia de protones en la membrana sólida. Este sobre potencial es una función lineal de la densidad de corriente que circula a través de la celda.

$$\eta_{ohm} = iR_{total} \quad (9)$$

donde R_{total} es la resistencia total de la celda, como suma de la resistencias electrónicas, iónicas y de contacto.

Se han reportado valores de R_{total} entre 0,1 y 0,2 $\Omega \text{ cm}^2$ [177], que es el ámbito de valores de resistencia ohmica que se usa generalmente en las simulaciones que describen el potencial de la celdas en función de la corriente.

3.1.4. Pérdidas por transporte de masa

El transporte másico afecta la concentración de hidrógeno o metanol y oxígeno, generando una disminución de la concentración en reactivos. Este efecto se observa a densidades de corriente altas. Se llama sobrepotencial de concentración, η_{conc} , y toma la forma:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_s}{c_b} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (10)$$

donde c_s y c_b son las concentraciones de reactivos en la superficie y en el *bulk* respectivamente e i_{lim} es la densidad de corriente límite definida como la densidad de corriente que se alcanza cuando el gradiente de concentración alcanza su valor máximo, es decir cuando la concentración del reactivo sobre la superficie del electrodo es cero. Se han reportado valores de η_{conc} entre 0,06 y 0,08 V para una densidad de corriente de 1 A cm^{-2} y valores mucho más altos a medida que la corriente aumenta [177].

Las propiedades de los materiales que se utilizan como componentes de una celda de combustible, y en particular los soportes de los catalizadores, determinan la corriente límite. Los materiales mesoporosos mejorarían este aspecto porque permiten tener un mayor coeficiente de difusión de los combustibles en la superficie de los electrodos, y por lo tanto permiten alcanzar mayores densidades de corriente.

3.2. Determinación del área específica y volumen de poro

El área superficial específica de un sólido es definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa y es uno de los principales parámetros para evaluar la capacidad adsortiva de los sólidos. Varía desde unos pocos $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ para rocas, 600 a $1000 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para aerogeles y alcanza valores de hasta $2000 - 3000 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para carbones activados.

La porosidad de un material se define como la fracción de su volumen ocupada por los poros. Es importante distinguir entre esta porosidad y la porosidad accesible, que es la fracción de la porosidad total a la que un fluido puede acceder desde la superficie externa del sistema. La porosidad puede variar desde prácticamente cero para metales y ciertas rocas volcánicas, hasta cerca de uno para aerogeles. La Tabla 10 muestra las distintas denominaciones de los poros según su tamaño según la IUPAC [178].

Tabla 10: Clasificación de la porosidad según la IUPAC [178].

Microporos	Mesoporos	Macroporos
< 2 nm	2 – 50 nm	> 50 nm

Dentro de la estructura microporosa, Dubinin [179] propuso una nueva clasificación, llamando microporos estrechos a aquellos de tamaño menor de 0,7 nm, y microporos anchos a aquellos con tamaños entre 0,7 y 2 nm. Esto puede tener su importancia en la caracterización textural de los materiales porosos, ya que algunas técnicas permiten o no acceder a este tamaño de poro.

La estructura microscópica de un medio poroso es un tema extremadamente difícil de tratar debido a las enormes irregularidades que se encuentran en la geometría de los poros y en la

forma en que se conectan entre sí. Hablar del “diámetro” de un poro o de su “tamaño” es una simplificación que está muy lejos de la realidad, en donde los poros naturales de formas geométricas simples y regulares son la excepción.

La caracterización textural de un material comprende una serie de técnicas experimentales, que permiten obtener información acerca del tamaño, forma, volumen y distribución de tamaños de poro. Estas técnicas son las siguientes: adsorción física de gases, densidad real y aparente, porosimetría de mercurio, calorimetría de inmersión, dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y de neutrones (SANS), microscopía electrónica de transmisión, etc. En función del tipo de porosidad que posea la muestra a analizar, existen técnicas más adecuadas que otras, pero en la gran mayoría de los casos es necesario utilizar conjuntamente varias técnicas para poder evaluar la estructura porosa del material a estudiar.

En los materiales carbonosos la adsorción no tiene lugar en una superficie lisa, sino en las paredes de poros más o menos estrechos, distribuidos en el interior de la partícula. Como se puede observar en la Figura 34 los poros de gran tamaño (macroporos) permiten que el adsorbato penetre hasta los poros de menor tamaño (microporos), situados en el interior de las partículas. Dado que sólo pocos microporos se conectan directamente con la superficie externa del material carbonoso, el acceso a ellos se hace a través de los mesoporosos, y una buena parte de la adsorción tiene lugar precisamente en ellos.

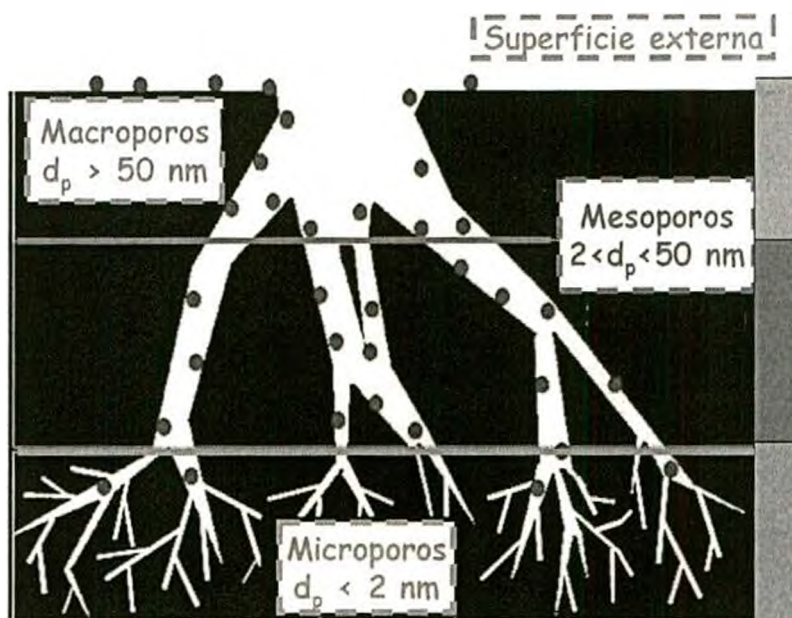


Figura 34: Representación esquemática del sistema poro de un material poroso y clasificación de los poros según su tamaño.

En las técnicas basadas en el desplazamiento de fluidos, estos solo pueden acceder a determinados poros (abiertos); por ello se define la porosidad (abierta) accesible; por el contrario la fracción de porosidad abierta a la que no accede el fluido se denomina porosidad (cerrada) no accesible. Debido a que la porosidad accesible depende del fluido, es necesario especificar el fluido y/o técnica utilizada. En esencia el volumen de poros abiertos accesibles excluye el volumen de poros no conectados, los poros no accesibles y el volumen del sólido.

3.2.1. Adsorción de nitrógeno

En el contexto de las propiedades texturales de sólidos porosos, el área específica se refiere a la suma del área geométrica externa e interna expuesta a un fluido que posee un material, la cual se encuentra expuesta a un gas, medida en metros cuadrados por gramo del material adsorbente. Mediante la isoterma de adsorción y modelos matemáticos, se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir una monocapa adsorbida físicamente sobre la superficie del sólido en estudio. Uno de los métodos más usados se basa en la adsorción de N_2 a 77 K, debido a su baja reactividad, fácil condensación y acceso a los poros del material.

Las estructuras porosas de la mayoría de los sólidos no son sencillas, sino que son el resultado de interconexiones entre poros con diferentes formas y tamaños. Debido a esto existen varios tipos de isotermas de adsorción. Una revisión exhaustiva de resultados permitió a Sing [180] clasificar las isotermas de adsorción en seis tipos como se muestra en la Figura 35.

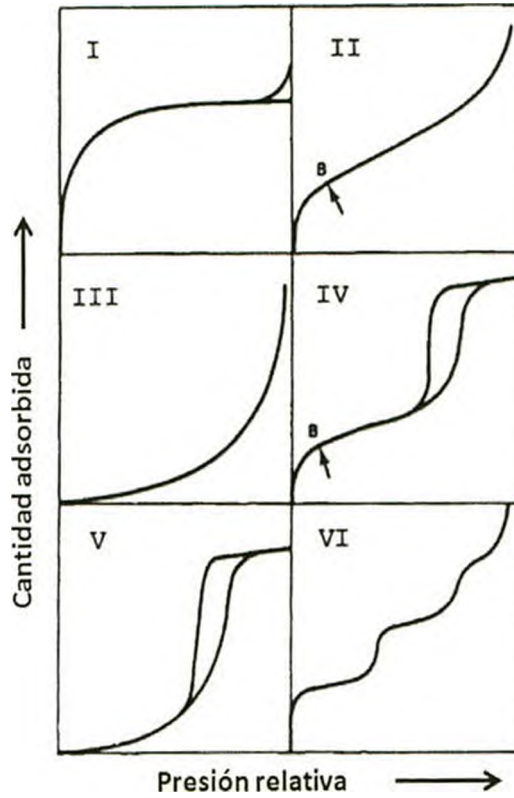


Figura 35: Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [180].

La isoterma tipo I es la conocida como isoterma de Langmuir, que corresponde a la adsorción de una monocapa de agua sobre la superficie adsorbente, mientras que las restantes isothermas corresponden a adsorción en multicapas. La isoterma tipo II describe una isoterma con una fuerte adsorción física seguida de una adsorción multicapa. La tipo III corresponde a una débil interacción adsorbato-adsorbente, seguida de adsorción multicapa. Las isothermas IV y V corresponden a materiales mesoporosos con afinidades fuertes y débiles respectivamente y con efecto de histéresis. Finalmente la isoterma VI es típica de adsorción en etapas.

La condensación capilar en los mesoporos es generalmente asociada con un corrimiento en la coexistencia de vapor-líquido en los poros comparado con el fluido solo. Un fluido confinado en un poro condensa a presiones más bajas que la presión de saturación, a una dada temperatura, ya que la presión de condensación depende del tamaño y de la forma del poro, y también de la interacción del fluido con las paredes del poro.

En un mesoporo simple, el proceso de adsorción pasa por varias etapas: se produce la formación de una monocapa, empieza la adsorción de multicapa, y después que se forma un espesor crítico de capa, comenzando la condensación capilar, fundamentalmente en el

corazón del poro. Cuando el poro está totalmente lleno de líquido; el líquido que se encuentra en el poro se separa de la fase gaseosa con un menisco hemiesférico y, la evaporación del poro empieza a tener lugar disminuyendo el menisco a presiones más bajas que la presión de condensación del poro. La presión a la cual termina el lazo de histéresis coincide con una situación de una película multicapa adsorbida que está en equilibrio con el vapor en el corazón del poro y con la fase gaseosa en volumen. En poros más grande que 5 nm, la condensación capilar está relacionada con una histéresis en la curva [181], la cual es característica de la presencia de mesoporos. A partir del fenómeno de la condensación capilar, el cual va asociado a la presencia de ciclos de histéresis, es posible estimar la distribución de tamaños de poros dentro del material estudiado. Aquí se distinguen 4 tipos de histéresis (Figura 36).

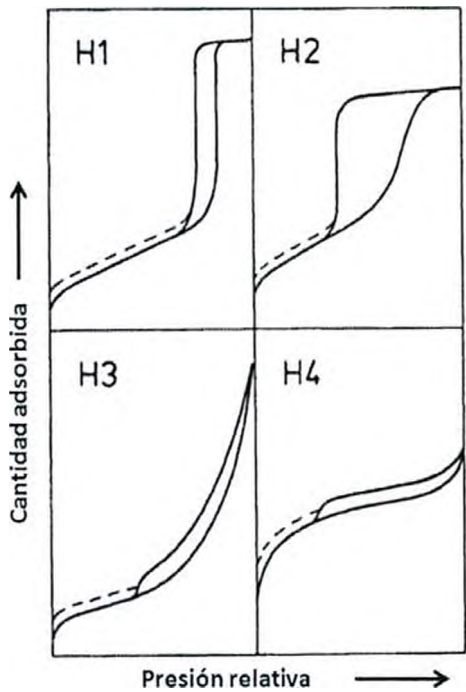


Figura 36: Clasificación de las histéresis de isothermas de adsorción según la IUPAC [180].

El tipo (H1) está asociado a materiales con poros de geometría de canales perfectamente cilíndricos o aglomerados de esferas compactas y homogéneas. Los materiales que llegan a dar una histéresis tipo (H2) son frecuentemente desordenados y su distribución de tamaño de poro no está bien definida. Los sistemas que presentan el tipo (H3) no tienen limitación de adsorción a altas presiones relativas y son característicos de poros con forma de rendijas. El

tipo (H4) es generalmente asociado a poros delgados, pero incluyen también poros de la región microporosa.

Modelo BET

El modelo más usado para analizar la isoterma de adsorción en multicapas se debe a Brunauer, Emmett y Teller, denominado BET [182]. Es un modelo cinético y el utilizado generalmente en la literatura posterior es termodinámico-estadístico. La isoterma se modela por sorción por multicapas. Para su deducción se parte de tres hipótesis:

- 1) todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- 2) la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- 3) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas y el número total de centros de adsorción. El número total de moléculas adsorbidas es proporcional al volumen de gas adsorbido y el número de posiciones de adsorción es proporcional al volumen de gas necesario para completar la primera monocapa.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (11)$$

donde V_a es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 0,1 MPa y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se representa $P/[V_a(P - P_0)]$ en función de P/P_0 , y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la Ecuación (10) se obtiene la pendiente, $(C - 1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$.

De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m . El área superficial, S_{BET} ($m^2 g^{-1}$), se obtiene a partir del valor calculado de V_m con la Ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A}{v_m} \quad (12)$$

donde N_A es el número de Avogadro, v_m es el volumen molar normal del gas y A es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$).

Metodo t-plot: determinación del volumen de microporos

Con la necesidad de determinar el volumen de poro, detectar la presencia de mesoporos y cuantificar el espesor de una capa adsorbida de gas sobre la superficie externa y las paredes de los mesoporos y macroporos, se ha recomendado [180] establecer isothermas estándar, o isothermas patrón, de un material no poroso del mismo grupo que el material poroso de estudio (metales, óxidos de metales, grafitos, sílices, etc.). Uno de los métodos se basa en convertir cada cantidad adsorbida V_a en su fracción equivalente de capacidad de monocapa V_m (determinado mediante la Ecuación (10)) es decir V_a/V_m .

El método *t-plot* de Lippens y de Boer [183], que se basa en el método BET para evaluar la superficie de la muestra patrón, es una continuación de los estudios de Shull [184] y permite cuantificar los microporos de un material, al mismo tiempo que puede ser utilizado para calcular el área de los mesoporos. El método *t-plot* supone que el espesor de la capa adsorbida es sólo función de la presión relativa, y no de la curvatura del adsorbato sobre la pared de los poros. Para el cálculo de los valores de t (espesor estadístico de la capa adsorbida) de isothermas de N_2 a 77K se supone que las capas adsorbidas tienen la misma densidad que el líquido formado por condensación capilar, la cual se toma como la densidad del nitrógeno líquido. El espesor estadístico, expresado en nm, de la capa adsorbida se define como el cociente entre el volumen adsorbido y la superficie específica según:

$$t = \frac{v_a}{S_{BET}} \quad (13)$$

donde v_a es el volumen adsorbido en cm^3 de adsorbato líquido por gramo de adsorbente y S_{BET} la superficie específica calculada por el método BET. El hecho de que de este método se basa en la isoterma BET para calcular t origina que tenga los mismos problemas que los planteados por el propio método BET. Sin embargo, la elección del método BET por Lippens y de Boer [183], se basa en que, como ha sido ampliamente demostrado y aceptado, la ecuación BET da valores muy aceptables en sólidos no porosos que se usan como patrón.

Para el caso particular del N_2 a 77K, donde $v_a = \frac{v_{N_2}}{v_m} V_a$, siendo v_{N_2} el volumen molar de N_2 (igual a $34.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 77K) y V_a el volumen de gas adsorbido, la Ecuación (13) puede ser reescrita como:

$$t = 1,547 \frac{V_a}{S_{BET}} \times 10^3 \quad (14)$$

con V_a el volumen adsorbido esta vez expresado en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Como se ha mencionado anteriormente, el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida es de $0,162 \text{ nm}^2$. En consecuencia, usando la Ecuación (12), el valor de t expresado en nm es:

$$t = 0,354 \left(\frac{V_a}{V_m} \right) \quad (15)$$

Cabe destacar que esta ecuación corresponde a considerar que el espesor de una monocapa de nitrógeno, t_m equivale a $0,354 \text{ nm}$.

Con la Ecuación (15) se puede construir una curva de valores de t en función de las presiones relativas a las que se obtiene V_a para la muestra patrón. Los valores experimentales de adsorción de nitrógeno, que son obtenidos en función de la presión relativa, pueden representarse en función de los correspondientes valores de t .

Esto lleva a una línea recta para los sólidos no porosos que pasa por el origen y cuya pendiente V_a/t permite calcular la superficie específica del adsorbente, S_t (expresada en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) deducida del método t :

$$S_t = 1.547 \frac{V_a}{t} \quad (16)$$

La formación de multicapa esta modelada matemáticamente para calcular el espesor adsorbido que aumenta linealmente con la presión relativa. La curva obtenida se compara con la isoterma experimental para graficar el volumen adsorbido experimental en función del espesor (para cada valor de presión parcial). Se obtendrá una representación lineal del volumen adsorbido en función del espesor (formación de las multicapas) solamente en un rango de presión relativa donde ya hubo llenado completo de los microporos y no ha aparecido todavía la condensación capilar que ocurre en los mesoporos, los macroporos y la superficie externa. A bajas presiones relativas, hay un incremento rápido del volumen adsorbido debido al llenado de los microporos. Una extrapolación de la zona lineal de la curva indica el volumen de microporos, mientras que la pendiente del grafico *t-plot* (volumen adsorbido vs. espesor) corresponde al área específica externa a la cual participan los macroporos, los mesoporos y la superficie externa. A presiones relativas más altas, el volumen adsorbido tendrá un incremento debido a la condensación capilar.

El área específica externa es el área de los poros que no son microporos y la suma de esta área con el área de los microporos es igual al área específica total determinada por el método BET.

Sin embargo, la aplicación del método *t-plot* a sólidos microporosos ha llevado a dividir los microporos [179] en microporos estrechos, con radio inferior a 0.7 nm, para los cuales el método *t-plot* no es aplicable, y en microporos anchos, con radio superior a 0.7 nm hasta 2 nm, para los cuales el método si puede dar un valor de superficie.

Metodo BJH: determinación de la distribución de tamaño de poro

El método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [185], que es el más popular para la determinación de la distribución de tamaño de poro a partir de una isoterma de adsorción de N₂ y el de uso habitual en la caracterización de materiales mesoporosos y macroporosos. Este método clásico está basado en la ecuación de Kelvin y es aplicable para las curvas de adsorción o desorción. En todos los casos, la condición de llenado completo de los poros debe ser elegida de forma arbitraria, típicamente a un 99.5% de presión relativa. Al adoptar este modelo se asume necesariamente que:

- 1) La ecuación de Kelvin es aplicable en todo el rango de tamaños de los mesoporos.
- 2) La curvatura del menisco es controlada por la forma del poro y ángulo de contacto vale cero.
- 3) Las paredes de los poros son rígidas y de una geometría bien definida.
- 4) La distribución de tamaño de poro está confinada en el rango de los mesoporos.
- 5) El llenado (o vaciamiento) de un poro es independiente de su ubicación dentro de la red porosa.

La ecuación de Kelvin provee una relación entre el diámetro de poro y la presión de condensación en el poro y predice que la condensación en el poro cambia a mayores presiones relativas cuando aumenta el diámetro de poro y la temperatura. Un poro capilar se llena espontáneamente con líquido condensado cuando se alcanza una cierta presión de vapor que depende del radio del capilar.

$$\ln(P^*/P_0) = - \frac{2\gamma \cos \theta v_{N_2}}{RT r_m} \quad (17)$$

donde P^* es la presión crítica de condensación, γ es la tensión superficial del líquido y θ el ángulo de contacto entre la fase sólida y la fase condensada (tomado como cero cuando el adsorbato es N_2) y r_m el radio de curvatura del menisco de líquido.

Cuando los poros, de radio r , tienen una geometría cilíndrica, esta ecuación puede ser reescrita (en el caso de la rama de desorción) como:

$$\ln(P/P_0) = - \frac{2\gamma v_{N_2}}{RT(r-t)} \quad (18)$$

siendo t el espesor de la película adsorbida sobre las paredes.

Como se ha mencionado, el método BJH usa la ecuación modificada de Kelvin. Se parte de la condición de que a la máxima presión relativa todos los poros analizados se encuentran llenos de líquido. En el caso de usar esta rama desorptiva de la isoterma, se eligen intervalos de presión, a partir de los cuales se calcula la cantidad adsorbida que desorbe entre cada

intervalo de presión sucesivo (después de la conversión del volumen de gas a condiciones estándar a un volumen de líquido). Esta descomposición incremental de la isoterma experimental divide la cantidad desorbida entre el vaciamiento del poro y la reducción del espesor del film adsorbido. El espesor de la capa adsorbida que queda sobre las paredes del poro es calculado con ecuaciones que relacionan los espesores con la presión relativa del gas. Generalmente se usan las Ecuaciones (19) y (20) de Harkins y Jura [186] o de Halsey [187] respectivamente:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log_{10}\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{1/2} \quad (19)$$

$$t = 3,54 \left[\frac{-5,00}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{1/3} \quad (20)$$

Usando la Ecuación (17) y sustituyendo $(r-t)$ por r_m , se calcula el valor de r . Aquí también la geometría del poro que se elige será determinante para calcular el volumen de poro en esta etapa. En el caso del CM se elige usar la geometría rendija de poro. Este procedimiento se repite a lo largo de la isoterma para realizar la distribución del tamaño de poro.

Para obtener la distribución de tamaño de poro se usa la siguiente ecuación:

$$\frac{dV}{d \log D_i} = \frac{V_{p_i}}{\log\left(\frac{D_{p_i}}{D_{p_{i+1}}}\right)} \quad (21)$$

donde V_{p_i} es el volumen de poro incremental (obtenido con $V_{p_i} = \pi L_{p_i} \left(\frac{D_{ponderado_i}}{2}\right)^2$ debido a la geometría cilíndrica o rendija elegida, donde L_{p_i} y $D_{ponderado_i}$ es la longitud y el diámetro ponderado del poro calculados en el intervalo i e $i+1$ y D_{p_i} y $D_{p_{i+1}}$ son los diámetros de poro calculados a las presiones P_i/P_0 y P_{i+1}/P_0 respectivamente.

Sin embargo, este método que cuenta la cantidad desorbida exactamente como la suma del vaciamiento del poro o la reducción del espesor de la película adsorbida puede llegar a incoherencias especialmente debida a las ecuaciones que relacionan los espesores con la presión relativa del gas. El volumen de poro se puede volver demasiado importante especialmente para poros chicos. Además, se ha encontrado [188] que el método BJH y otros

métodos basados en una modificación de la ecuación de Kelvin pueden subestimar el tamaño de poro de un 20 a un 30 % para poros con diámetros menores a 10 nm. Esta desviación se debe a una serie de problemas, incluyendo el hecho de la suposición del espesor de la película pre-adsorbida.

Modelo DFT: determinación de la distribución de tamaño de poro

Se ha mostrado termodinámicamente que las propiedades de los fluidos adsorbidos en los poros difieren significativamente del fluido solo. Sin embargo, los métodos microscópicos basados en la mecánica estadística las cuales pueden describir esta situación de la fase adsorbida a un nivel molecular (DFT: Density Functional Theory, simulación molecular) toman en cuenta las diferencias de los fluidos según si están solos a adsorbidos.

En contraste a las aproximaciones macroscópicas, los métodos como la teoría de densidad funcional (DFT), la simulación molecular de Monte Carlo y la de Dinámica Molecular (MD), proveen además de un modelo microscópico de adsorción, una descripción más realista de los fenómenos que ocurren a nivel del poro [188]. Estas teorías permiten estudiar la adsorción sin presuponer un mecanismo particular, en base a primeros principios como son las interacciones interatómicas y las leyes de la termodinámica estadística. Estos métodos permiten calcular los perfiles de densidad del fluido adsorbido basados en los potenciales de interacción intermoleculares fluido-fluido y sólido-fluido usados en las simulaciones.

El sistema de moléculas a una temperatura y presión específica esta expresado matemáticamente en términos de densidad de población y energía, cuando la expresión se resuelve para el estado de energía mínima, el perfil de densidad al equilibrio esta descripto.

Como la energía de un sistema debe tomar en cuenta las energías superficiales de un sustrato solido expuesto al sistema de moléculas, el perfil de densidad de población revela como varias capas de moléculas se han formado sobre o cerca de la superficie solida. La cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de área superficial es obtenida integrando el perfil de densidad sobre la coordenada espacial, r (distancia desde la pared dentro del poro), y sustrayendo la cantidad adsorbida que habría sin las fuerzas de las paredes de los poros (es decir la contribución gas solo). Aplicando este método para obtener el perfil de densidad en el equilibrio con un rango de presiones analíticas desde baja saturación hasta saturación completa manteniendo el diámetro de poro constante se puede generar un modelo de isoterma para un tamaño de poro específico [189].

El procedimiento matemático utilizado para calcular la distribución de tamaño de poro puede ser descrito como el ajuste de la combinación de isothermas teóricas a los datos experimentales [190]. La distribución de tamaño de poro obtenida representa las contribuciones volumétricas de los poros con distintos tamaños cuyas isothermas teóricas son las que mejor ajustan a los datos experimentales. Por consecuencia, el análisis con DFT que utiliza la isoterma completa, puede determinar mesoporo y macroporo como una distribución continua del volumen respecto al tamaño del poro.

La distribución de tamaño de poro se obtiene entonces suponiendo que cada poro actúa independientemente y que su tamaño contribuye a la isoterma total de adsorción en proporción a la fracción de la superficie total que representa. Matemáticamente esta relación se expresa como:

$$Q(P) = \int dD q(P,D)f(D) \quad (22)$$

donde $Q(P)$ es el volumen experimental adsorbido a la presión P , $q(P,D)$ el volumen adsorbido por unidad de área a la misma presión P en un poro ideal de tamaño D y $f(D)$ el área total de los poros de tamaño D en la muestra.

La función $q(P,D)$ se llama función de kernel y se expresa en forma numérica como un modelo de isothermas. La solución a la ecuación anterior se resuelve en forma discreta, convirtiendo la integral en suma:

$$Q(P) = \sum_i q(P,D_i)f(D_i) \quad (23)$$

A partir de un conjunto de isothermas modelo, $q(P,D)$, y de la isoterma experimental $Q(P)$, el programa de un equipo de adsorción determina los valores positivos de $f(D_i)$ que mejor ajustan (minimizando el error cuadrático) la Ecuación (23). La distribución de tamaño de poro representa el volumen de poro incremental (volumen entre cada intervalo de tamaño de poro) en función del tamaño de poro.

En resumen, el estudio de la estructura porosa solamente en base a la isoterma de N_2 a 77 K puede conducir a falsas interpretaciones, sobre todo en materiales microporosos. Para

solucionar este problema se suele utilizar como técnica complementaria, la isoterma de CO_2 a 273 K. Aunque ambos adsorbatos, N_2 y CO_2 , poseen dimensiones moleculares relativamente similares (0,36 y 0,33 nm de diámetro molecular, respectivamente), la mayor temperatura de adsorción de la molécula de CO_2 (273 K) con respecto a la del N_2 (77 K) hace que la energía cinética de la molécula de CO_2 sea mayor, y por tanto sea capaz de penetrar en los poros más estrechos, evitando los problemas difusionales en la adsorción de N_2 .

La adsorción de N_2 puede subestimar el valor del área superficial específica cuando la distribución de la microporosidad es demasiado estrecha como para acomodar una monocapa en cada pared del microporo. Al contrario, puede dar un valor sobreestimado cuando el ancho del microporo es dos a cuatro veces mayor al tamaño molecular del adsorbato.

Aunque en este trabajo de tesis, no se realizaron experimentos de sorción con CO_2 , debido a la posibilidad de realizar estudios con SANS, se intentó ver las diferencias obtenidas con ambas técnicas.

3.2.2. Determinación del tamaño de poro por SANS

Las técnicas de dispersión a ángulo pequeño (Small Angle Scattering, SAS) han sido utilizadas para caracterizar la estructura de materiales a escala nanométrica. Existen dos técnicas que utilizan la dispersión a ángulo pequeño: cuando la radiación utilizada son rayos-X, la técnica recibe el nombre de SAXS; cuando se usan neutrones la técnica se denomina SANS (Small Angle Neutrons Scattering).

Esta última técnica sirve para obtener información de objetos (tamaños, formas, orientación de los elementos, etc.) en un intervalo de tamaños entre 1 y 200 nm. Un haz de neutrones es dirigido hacia la muestra y son dispersados elásticamente por la materia, obteniéndose una relación entre la intensidad y el ángulo dispersado.

Esta técnica es complementaria de la adsorción de gases (por ejemplo N_2), mientras que la adsorción de gases no puede detectar la porosidad cerrada, el método SANS, es capaz de detectar tanto la porosidad abierta como la cerrada, por lo tanto, puede dar valores mayores de área superficial aparente y tamaños de poros más chicos.

3.3. Caracterización del transporte y sorción de líquidos y gases en materiales mesoporosos

Como se ha discutido en la Sección 2.3, los fenómenos de transporte de masa dentro de la celda de combustible son uno de los efectos que pueden disminuir fuertemente el desempeño. Para caracterizar estos fenómenos, se pueden emplear distintos métodos para obtener valores característicos de las propiedades relevantes. Como se detallará a continuación, una de ellas es la determinación de la permeabilidad, de la cual se podrá estimar un tamaño de poro promedio. Por otro lado, un experimento de sorción dará indicación del tamaño de los poros que contribuyan a la condensación capilar.

3.3.1. Permeabilidad de gases y líquidos

Uno de los principales parámetros que puede mejorar el desempeño de una celda es un buen transporte de masa de los reactivos a través de la capa difusora hacia la zona catalítica. Para poder cuantificar y caracterizar que tan bueno es el transporte es importante medir la permeabilidad en el plano y a través del plano de la capa difusora; la permeabilidad en el plano no ha sido tan estudiada como la a través del plano. La permeabilidad mide la facilidad con la que los fluidos fluyen a través de los medios porosos, y depende básicamente de la porosidad conectada o efectiva y del tamaño del poro.

La permeabilidad hidráulica, K , de una solución acuosa a través de una muestra porosa se mide con un permeámetro de carga variable usando la ley de Darcy (válida para un flujo laminar) según [191]:

$$Q = KA \frac{\Delta h}{L} \quad (24)$$

donde Q es la descarga total del fluido para una diferencia de altura Δh a través de una muestra de superficie A y de espesor L . Se llena el capilar con la solución de estudio y se registra la diferencia de altura inicial Δh_0 . La descarga expresada como la diferencia de altura, disminuye con el tiempo según:

$$Q = A \frac{\Delta h(t)}{t} \quad (25)$$

La permeabilidad hidráulica puede ser calculada integrando la ecuación (24),

$$K = \frac{L}{t} \ln \left(\frac{\Delta h_0}{\Delta h(t)} \right) \quad (26)$$

Una vez que se determinó K , la permeabilidad intrínseca, k , que solo depende de las características de la muestra, se obtiene con la relación:

$$k = K \frac{\mu}{\rho g} \quad (27)$$

donde μ y ρ son la viscosidad dinámica y la densidad del fluido, respectivamente y g la aceleración de la gravedad.

Por otra parte, la permeabilidad intrínseca está relacionada con el diámetro de partícula característico, d , y la porosidad, ϵ , a través de la ecuación de Kozeny-Carman [192,193]. Esta ecuación supone partículas esféricas con una distribución de tamaño estrecha:

$$k = \frac{d^2 \epsilon^3}{36 C_k (1-\epsilon)^2} \quad (28)$$

donde $C_k = c \tau^2$, depende de la constante de Kozeny, c , que toma en cuenta un factor de forma de los poros y de la tortuosidad, τ , de la muestra. Los resultados experimentales indican que $C_k \sim 5$ [191,193,194] en un rango de porosidad de 0,26 a 0,80 para empaquetamientos de partículas esféricas bi dispersas.

La porosidad de la muestra puede ser estimada según:

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_p + V_c} \quad (29)$$

donde V_p es el volumen específico de poro y V_c el volumen específico del material compacto.

3.3.2. Sorción de agua

Un experimento de sorción es una caracterización complementaria a la determinación del volumen de poro, su tamaño, caracterización de la mojabilidad con medidas de ángulo de contacto y permeabilidad.

Por debajo del 30% de humedad relativa, la sorción de agua sobre los soportes carbonosos usados en celda de combustible es relativamente baja debido a que esta se adsorbe solo sobre los escasos sitios polares, en oposición a la formación de una monocapa de sorbato como en el caso de un adsorbente no polar (como por ejemplo el nitrógeno). En condiciones de baja humedad relativa, las moléculas de agua se adsorben primero sobre los sitios hidrofílicos, como sobre las partículas de Pt, los grupos oxigenados del carbón y los sitios al borde de las cristalitas de carbón [195].

A valores intermedios de humedad relativa, las moléculas de agua forman multi capas cerca de los sitios hidrofílicos debido a los enlaces hidrógeno y luego, cuando el clúster de agua localizado es suficientemente grande para coalescer, aparece la condensación capilar.

Esta condensación capilar se debe a las tensiones superficiales y se caracteriza como el pasaje de vapor a agua líquida cuando entra en los pequeños poros, esta es característica del tamaño de los poros, de los cuales dependerá la presión relativa a la cual empieza la condensación.

La ecuación de Kelvin interpreta el cambio en la presión de vapor debido a la interfaz líquido/vapor curvada, o menisco, de curvatura, H . Esta ecuación toma la siguiente forma:

$$\ln a_w = -\frac{2H\gamma v_m}{kT} \quad (30)$$

donde γ y v_m son la tensión superficial y el volumen molar del líquido y a_w la actividad de agua.

Para un menisco en forma de cilindro, H toma el valor de $1/2r$, r siendo el radio del capilar.

Por consecuencia, la Ecuación (30) puede ser reescrita como:

$$\ln a_w = -\frac{\gamma v_m}{r k T} \quad (31)$$

Esta Ecuación equivale a la Ecuación (17) considerando que $a_w = P^*/P_0$ y que el radio del menisco es igual al radio del capilar.

Las muestras usadas en los experimentos pueden ser en forma de polvo o monolítica; están ubicadas en un recipiente con una humedad determinada (que se puede lograr con el uso de soluciones salinas saturadas). La condensación del agua ocurre de forma capilar, así los valores medidos son característicos de las propiedades del material poroso; cantidad y diámetro de los poros o capilares.

La sorción de agua, f_{H_2O} , se reporta como la masa de agua absorbida por masa total del sistema:

$$f_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{seca}} \quad (32)$$

siendo m_{H_2O} y m_{seca} las masas de agua absorbida y de la muestra seca, respectivamente.

3.4. Mojabilidad y penetración en materiales porosos

La dinámica de llenado de fluidos en capilares (imbibición) fue estudiada por Lucas [196] y Washburn [197], encontrando que el avance del menisco por acción de las fuerzas capilares es dependiente de $t^{1/2}$. La constante de proporcionalidad depende del radio del capilar, r_p , de la tensión superficial del líquido, γ , el ángulo dinámico de contacto, θ_d , y de la viscosidad del fluido, η ,:

$$x = \left(\frac{r_p \gamma \cos \theta_d}{2\eta} t \right)^{1/2} \quad (33)$$

Se ha mostrado que en nanocanales de cuarzo la Ecuación (32) es válida aún para diámetros de 80 nm [198] y también en nanocanales de sección rectangular donde la menor dimensión alcanza los 27 nm [199]. En este último caso se ha observado que al trabajar con mezclas agua-etanol hay una selectividad química hacia el agua que determina desviaciones a la Ecuación (32), aunque esto podría deberse también a que el ángulo dinámico de contacto de la mezcla es menor que la de los componentes puros.

En el caso que los capilares no sean homogéneos en radio, como ocurre en materiales mesoporosos, Schoelkopf et al. [200] han observado desviaciones a la Ecuación (32) que dependen de la distribución de tamaño de poro. Estos mismos autores describen un método gravimétrico para medir el mojado de un líquido en materiales porosos [201] y discuten, usando la ecuación de Bosanquet [202], el efecto de fuerzas inerciales y viscosas además de las capilares.

En este caso el avance del líquido es proporcional a t y la constante de proporcionalidad es independiente de la viscosidad del fluido e inversamente proporcional al radio del capilar y a la densidad del fluido.

$$x = \left(\frac{2 \gamma \cos \theta}{r \rho} \right)^{1/2} t \quad (34)$$

(válida si $t \ll r \rho^2 / 8 \eta$)

Se observa un cambio del régimen inercial al de Lucas-Washburn después de un tiempo muy corto que depende del radio efectivo de los poros (del orden de 10 ns para poros de 1 micrón). La imbibición es más lenta al principio por el flujo inercial, pero luego, en promedio, es mayor que el predicho por la ecuación de Lucas-Washburn debido a la presencia de conectividad en la red de poros.

Como señala Starov [203], el movimiento de una gota sobre una superficie porosa es el resultado de la combinación de dos procesos: el mojado de la gota sobre la superficie, que resulta en el aumento del radio de la base de la gota, y la imbibición del líquido en los poros, que lleva a una disminución en el tamaño del radio de la base de la gota y una expansión de la región de material poroso embebida con líquido. Este autor considera varias situaciones, incluyendo una gota grande sobre una capa porosa delgada (espesor menor al radio de la

gota).

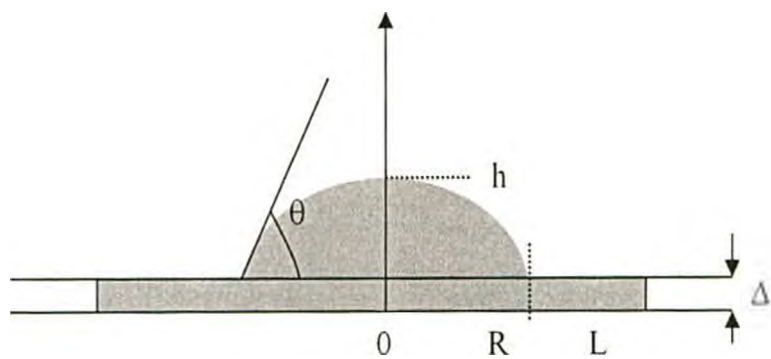


Figura 37: Esquema del mojado e imbibición de una gota sobre un sustrato poroso fino.

La evolución del ángulo de contacto dinámico en el caso del mojado completo es de la forma indicada en la Figura 38.

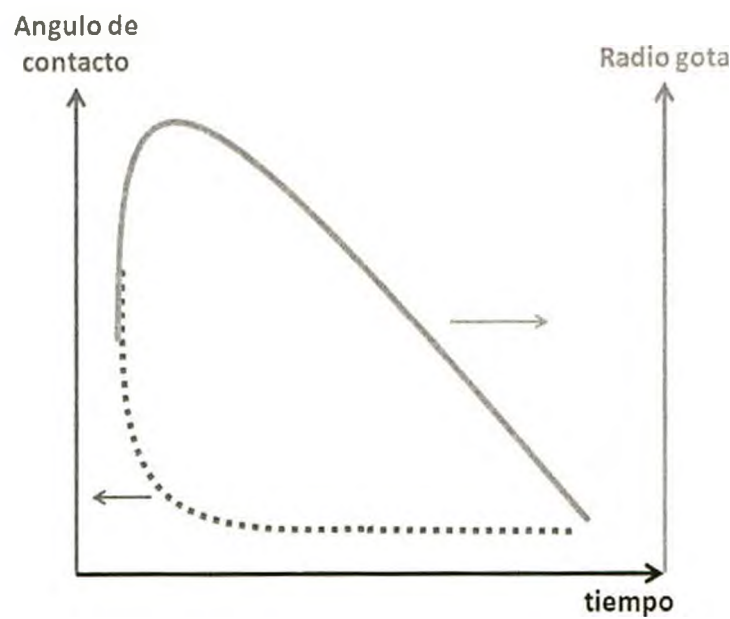


Figura 38: Evolución del ángulo de contacto (- -) y del radio de la gota (—) en función del tiempo en el caso del mojado completo.

Es decir que se alcanza un valor constante de ángulo de contacto y el radio de la gota crece, pasa por un máximo y luego decrece. Además La curva es universal cuando se expresa en cantidades reducidas (se dividen los valores de ángulo y del radio por sus valores máximos).

Starov, en su modelo de mojado e imbibición de gotas, usó la teoría de lubricación que es

determinada por la acción de fuerzas superficiales en la vecindad de la línea de contacto de las tres fases. De esta teoría se deriva un único coeficiente, el de lubricación efectiva, ω , que caracteriza como el líquido moja la superficie de un sustrato sólido. Los autores han determinado este factor en varios casos, dependiendo del estado del sustrato. Para superficies porosas ya mojadas (todos los poros están saturados) con el mismo líquido de estudio, este factor es 1.6×10^{-2} mientras que es 1.36×10^{-2} en el caso de una superficie porosa seca. En el caso del estudio del mojado sobre una superficie seca de vidrio, este valor era todavía menor (entre 1.0×10^{-2} y 1.2×10^{-2}).

Además, encontraron que este factor permanece constante aún cuando cambia la viscosidad del líquido de prueba o el tamaño de los poros de la membrana usada. Estos autores estudiaron la cinética del líquido de la gota sobre la capa porosa y adentro de la misma capa. El flujo dentro de la capa porosa está descrito con las ecuaciones de Brinkman, las cuales son una extensión de la ley de Darcy, que toman en cuenta el flujo en los contornos. En el caso de una capa porosa de espesor mucho menor al tamaño de la gota, la variación del radio de la gota, R , viene dado por la siguiente ecuación:

$$R = R_0(1 + t/\tau)^{0.1} \quad (35)$$

con $R_0 = R(t = 0)$ el radio inicial de la gota y $\tau = \frac{3\eta R_0}{10\gamma} \left(\frac{\pi \lambda R_0^3}{4V} \right)^3$ la escala de tiempo del proceso de imbibición, V el volumen de la gota, η y γ la viscosidad y la tensión superficial del líquido respectivamente y λ es una constante adimensional que se definirá luego con $\omega = 1/3 \lambda^3$.

Para la determinación experimental de ω , los autores se basaron en la observación que la gota siempre permanece con forma esférica. Usaron la siguiente fórmula (por similitud con la Ecuación (35) para ajustar sus resultados:

$$R = R_0(1 + t/\tau)^n \quad (36)$$

donde n es ahora un parámetro ajustable.

Según Starov, en muchos estudios de la literatura este factor n es mayor a 0,1. Una posible explicación es que en la mayoría de los experimentos la gota fue depositada con la ayuda de una jeringa, es decir que la misma cae de cierta altura, lo que implica que durante un muy

breve momento en la etapa inicial de la imbibición, la inercia y la relajación de la forma de la gota no pueden ser ignoradas. Esto implica que durante esta etapa inicial, ambos coeficientes de Reynolds y el número de capilaridad no son pequeños y el régimen de capilaridad de la imbibición no puede ser aplicable. El siguiente procedimiento fue aplicado por Starov para determinar los parámetros R_0 y τ . Los primeros puntos de R en función de t que corresponden a la etapa capilar de la imbibición son seleccionados haciendo una representación en escala log-log del sistema de coordenadas. Se obtiene dos líneas rectas y se selecciona los datos luego del cambio de pendiente. Después de este ajuste, se usa la Ecuación (35) solamente con los puntos experimentales que corresponden a la etapa capilar de la imbibición. Este procedimiento da los valores de R_0 y τ . El valor de ω se determina reescribiendo la Ecuación (35) como:

$$R = R_0 \left(1 + 10 \left(\frac{4}{\pi} \right)^3 \frac{V^3 \gamma}{L_0^{10} \eta} \omega t \right)^{0.1} \quad (37)$$

y comparando las Ecuación (36) y (37) se obtiene:

$$\omega = \left(\frac{4}{\pi} \right)^3 \frac{1}{\tau} \frac{L_0^{10}}{V^3} \frac{\eta}{10\gamma} \quad (38)$$

Todo este tratamiento se hizo suponiendo un sustrato poroso saturado de líquido cuyo espesor es muy inferior al tamaño de la gota.

Cuando hay mojado parcial la situación es distinta. El proceso tiene tres etapas definidas (Figura 39): en la primer etapa el ángulo de contacto disminuye mientras que el radio de la base de la gota aumenta; la segunda etapa se caracteriza por la constancia del radio de la base de la gota y un descenso lineal en el tiempo del ángulo de contacto; finalmente en la tercera etapa el radio de la base de la gota decrece hasta que la gota desaparece y el ángulo de contacto permanece constante.

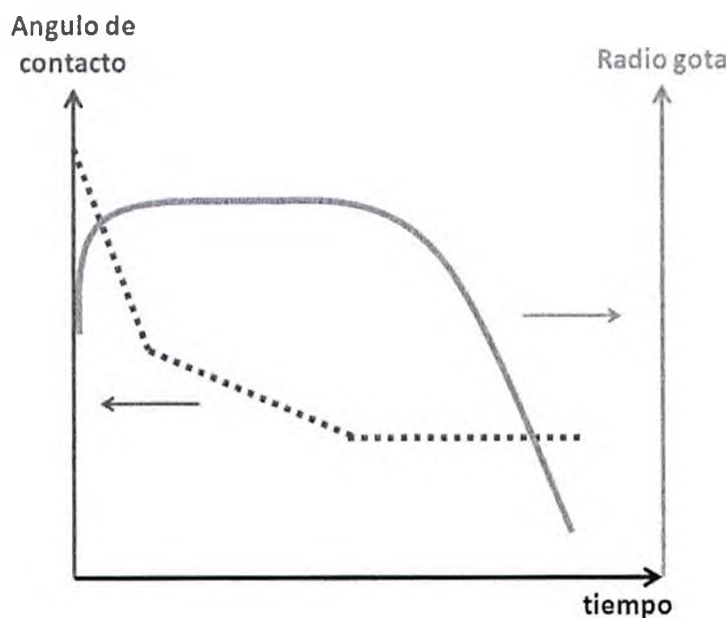


Figura 39: Evolución del ángulo de contacto (---) y del radio de la gota (—) en función del tiempo en el caso del mojado parcial.

En el caso de una muestra seca, el fenómeno de mojado se compone de dos procesos que se superponen.

- 1) el mojado de la gota sobre zonas ya saturadas de la capa porosa que resulta en una expansión del radio de base de la gota.
- 2) la imbibición del líquido desde la gota hacia el sustrato poroso que resulta en un encogimiento de la base de la gota y de una expansión de la zona mojada dentro de la capa porosa.

Como consecuencia de esos dos procesos, el radio de la gota pasa por un máximo en el tiempo. Para describir la evolución en el tiempo de los radios de la base de la gota y de la región mojada dentro de la capa porosa se usa un sistema de dos ecuaciones diferenciales. El modelo incluye dos parámetros; uno es el coeficiente de lubricación efectiva del líquido sobre la superficie del sustrato poroso mojado, y el otro es una combinación de la permeabilidad y la presión capilar efectiva dentro de la capa porosa (dos experimentos adicionales son necesarios para la determinación de esos dos parámetros).

Starov introduce la hipótesis de que los dos procesos previamente descritos son independientes. El decaimiento del volumen de la gota en el tiempo se debe únicamente a la

imbibición en el sustrato. Según las consideraciones previas, el proceso completo de mojado puede ser dividido en dos etapas:

- 1) en la primera, cuando la imbibición dentro del sustrato poroso puede ser despreciada y la gota moja la superficie con un volumen aproximadamente constante. Esta etapa va en la misma dirección que el proceso de mojado sobre una capa porosa saturada, con los argumentos desarrollados previamente.
- 2) Una segunda etapa, cuando el proceso de mojado es casi completo, y la evolución es determinada por la imbibición dentro del sustrato poroso.

Basándose en el caso del mojado de gotas sobre una superficie porosa y seca y con la condición de un mojado completo, Starov [204] logra dar una expresión analítica a la variación del radio de la gota en función del tiempo con dos términos.

$$\frac{dR}{dt} = 0.1 \left[\frac{4(V_0 - \pi \varepsilon \Delta L^2)}{\pi} \right]^{0.3} \left(\frac{10\gamma_{l/s} \omega}{\eta} \right)^{0.1} \frac{1}{(t + t_0)^{0.9}} - \frac{2\pi \varepsilon \Delta K_p p_c R}{3\eta (V_0 - \pi \varepsilon \Delta L^2) \ln(L/R)} \quad (39)$$

MOJADO
IMBIBICION

donde $\gamma_{l/s}$ es la tensión interfacial líquido/sustrato, las otras siglas están descritas en la Figura 37.

El primer término de la expresión representa la variación del radio debido al mojado de la gota sobre la superficie. El segundo muestra la influencia de la imbibición de la gota dentro de los poros. Es interesante poder determinar la contribución de cada uno de los efectos. Además, conociendo el parámetro ω se podría hacer una estimación del valor de K .

Blake et al. [205,206] analizaron teórica y experimentalmente la relajación del ángulo de contacto durante el mojado de una gota sobre una superficie sólida (no porosa). Encuentran la relación entre el cambio en el tiempo del radio de la gota con el cambio en el tiempo del ángulo de contacto suponiendo que el volumen es constante (sin evaporación) [205].

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} \frac{(1 - \cos \theta)^2}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{4/3}} \quad (40)$$

y muestran que los resultados de simulación por dinámica molecular coinciden con los calculados con la teoría cinético-molecular [207]. Estos autores determinaron experimentalmente la relajación del ángulo de contacto de gotas que mojan parcialmente superficies sólidas y encuentran que la velocidad de mojado (v) puede escribirse en la forma:

$$v = a \sinh[b(\cos \theta_0 - \cos \theta)] \quad (41)$$

Donde a es una constante relacionada con la frecuencia y distancia de los desplazamientos moleculares del líquido y b una constante relacionada con la tensión interfacial y el número de sitios de sorción sobre la superficie. El ángulo límite θ_0 es el que alcanza la gota a tiempos largos (como en la Figura 38).

Blake et al. [208] extendieron estos estudios al caso de gotas sobre superficies porosas, donde hay mojado e imbibición. En este caso el volumen de la gota deja de ser constante y se usa la ley de Darcy para describir la absorción del líquido en los poros, siendo la presión capilar la fuerza impulsora del líquido dentro de los poros:

$$\nabla p = - \frac{\eta}{k} v = - \frac{2 \gamma \cos \theta_0}{r_p L_p} \quad (42)$$

donde k es la permeabilidad, r_p el radio efectivo del poro y L_p la longitud de poro lleno con líquido. Finalmente obtienen una expresión para la variación de volumen de la gota durante los primeros instantes de la penetración, que solo tiene una solución explícita cuando se considera que el tiempo al cuál comienza la penetración viene dado por $t_0 = \frac{\rho k}{2 \eta}$, y se llega a la Ecuación (34) obtenida por Bosanquet [202] para el caso en que la velocidad es impartida por fuerzas inerciales durante el mojado.

Kumar y Deshpande [209] analizaron con una cámara la evolución de gotas de aceite de silicona y PVA 2% en agua sobre medios porosos fibrosos y sobre vidrio. Encuentran que sobre

vidrio la silicona moja y su ángulo de contacto decrece en el tiempo a un valor bajo, mientras que el PVA/H₂O no moja y tiene un ángulo de contacto casi constante en el tiempo (después de una pequeña y rápida caída inicial). Sobre el material poroso la silicona muestra un comportamiento como el de la Figura 38, mientras que el PVA/H₂O muestra una curva del tipo de la Figura 39.

Un modelo detallado de mojado e imbibición es el de Hilpert y Ben-David [210], que analiza la variación con el tiempo del ángulo de contacto e identifica las tres etapas ya mencionadas por Starov [203]: incremento, constancia y disminución del ángulo dinámico de contacto (IDA: Increasing Drawing Area, CDA: Constant Drawing Area y DDA: Decreasing Drawing Area) como se muestra en la Figura 40. Consideran una gota sobre una superficie porosa compuesta de capilares verticales del mismo radio.

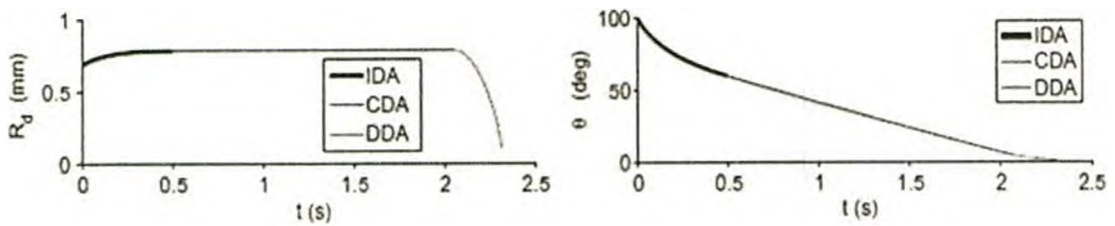


Figura 40: Las tres etapas definidas por Hilpert et al. [210].

Plantean las ecuaciones diferenciales para resolver el radio de la gota en función del tiempo tanto para el ciclo IDA, CDA y DDA y comparan los resultados de las soluciones numéricas de las ecuaciones diferenciales con los resultados analíticos que fueron dados para el caso DDA y CDA por Denesuk et al [211]. También analizan los resultados de Clarke et al [208] y encuentran un mejor ajuste para uno de los casos (poros de 0.22 micrones) pues en este caso aparece una fase CDA durante la imbibición del líquido.

Denesuk et al. [211] consideraron esta fase CDA como característica del material poroso. Se basaron en un modelo que representa al medio poroso como un arreglo de poros cilíndricos y paralelos con un largo infinito y de radio constante cuya densidad de poro en la superficie es conocida. La hipótesis del tamaño de poro constante puede ser errónea pero el agotamiento de la gota sobre la superficie puede ser tratada con parámetros de poro efectivo. Definen el llenado de los capilares como lo ha descrito Washburn con una permeabilidad, K ,

determinada como:

$$K = \pi a_p \sqrt{\frac{\gamma \cos \theta R}{2\eta}} \quad (43)$$

donde a_p se define como la densidad superficial de poro.

De las ecuaciones diferenciales que representan la evolución del volumen de la gota, consideran un caso límite cuando el radio de la gota permanece constante. El tiempo durante el cual se cumple esta condición (τ_{CDA}) depende del volumen inicial V_0 del radio r_d de la gota (a este valor constante), y de la permeabilidad K .

$$\tau_{CDA} = \left(\frac{V_0}{r_d^2 K} \right)^2 \quad (44)$$

Como lo mencionan Hilpert et al. [210], este método no toma en cuenta la interconectividad de los poros que incrementa la velocidad de sorción, pero hacen notar que el modelo corresponde a considerar la ley de Darcy con una permeabilidad intrínseca, k , que toma la forma:

$$k = \frac{a_p r_p^2}{8} = \frac{\epsilon r_p^2}{8} \quad (45)$$

con r_p el radio del poro. Se redefine K de la Ecuación (43) como:

$$K = \frac{8\pi k}{r_p^2} \sqrt{\frac{\gamma \cos \theta r_p}{2\eta}} \quad (46)$$

y τ_{CDA} ahora puede ser expresado como:

$$\tau_{CDA} = \frac{\eta r_p^3}{32\gamma \cos \theta} \left(\frac{V_0}{\pi r_d^2 k} \right)^2 \quad (47)$$

La permeabilidad específica (o intrínseca) puede ser medida fácilmente por otros métodos (ver Sección 4.1.4). Por lo tanto conocer el τ_{CDA} es una forma de corroborar el valor de k . Otra forma de escribir la Ecuación (47) combinándola con la Ecuación (45) es:

$$\tau_{CDA} = \frac{2\eta V_0^2}{\gamma \pi^2 \cos \theta r_d^4 \varepsilon^2 R} \quad (48)$$

donde aparecen ahora solamente parámetros fácilmente medibles por otras técnicas.

Capítulo 4: Experimental

4.1. Carbones mesoporosos

4.1.1. Preparación de materiales con estructura jerárquica de poros

El carbón mesoporoso ha sido obtenido con un método descrito en varios trabajos [87,88]. Se usó un precursor del carbón obtenido a partir de la polimerización de resorcinol (Fluka) y formaldehído (Cicarelli, 37 wt%) usando acetato de sodio (Cicarelli) como catalizador. Se empleó un polielectrolito catiónico poli (cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC, Sigma–Aldrich) como agente estructurante. La solución acuosa con la mezcla de resorcinol (R), formaldehído (F) y acetato de sodio (C) a 40°C, se agitó durante 10 min antes de agregarle el PDADMAC (P). Las relaciones molares de los componentes R:F:C:P fueron 1:3:0,016:0,0212.

Una vez que la mezcla fue homogénea, se calentó a 70 °C durante 48 horas a presión atmosférica. El polímero monolítico de resorcinol-formaldehído (RF) obtenido se secó al aire durante 3 días. Finalmente este material se carbonizó, en atmósfera inerte, en un horno tubular a 800 o 1000 °C (con velocidad de calentamiento de 60 K h⁻¹) para poder analizar el efecto de la temperatura sobre las propiedades finales del material. Se nombraron como CM800 y CM1000 a esos dos materiales.

Además de la preparación de este material con catalizador de acetato de sodio, se propuso realizar un estudio cambiando este catalizador por acetato de níquel y probando varias concentraciones del mismo (a una única temperatura de carbonización final de 1000 °C).

Tabla 11: Nomenclatura y concentración de los CM preparados con un catalizador de acetato de níquel y sodio (para obtener misma relación molar de acetato).

Muestra	Relación Ni	Relación Ac
CM AcNa X1 = CM1000	0	0,016
CM AcNa X2	0	0,032
CM AcNa X8	0	0,134
CM AcNi X1	0,008	0,016
CM AcNi X2	0,016	0,032
CM AcNi X8	0,067	0,134
CM AcNi X16	0,134	0,268

Durante el tratamiento térmico para producir el carbón, algunos de los metales de transición pueden inducir la grafitización del material ya que actúan como un catalizador de este proceso [212,213]. La adición de metales de transición, tales Cr, Fe, Co o Ni en la síntesis de aerogeles de carbón ha mostrado que la disolución de estas sales metálicas en la mezcla inicial de resorcinol formaldehído tenia efectos sobre la superficie específica, porosidad y grafitización del material final [214].

Como la preparación de los carbones mesoporosos con Ni está en una etapa preliminar, se realizaron algunas caracterizaciones de los materiales sintetizados. Se midió la resistividad *bulk* en el plano de todas las muestras, y se determinaron las áreas superficiales específicas, volúmenes de poro total y volumen de microporo de las muestras AcNiX1 y AcNiX2. Una caracterización mediante SANS se realizó también sobre el AcNiX1.

Las muestras monolíticas pueden ser preparadas del tamaño deseado porque la solución precursora es vertida dentro de un molde antes de la gelación y curado. Típicamente, se prepararon láminas de 2cm x 2cm con un espesor entre 200 y 400 μm mediante el corte laminar del polímero seco.

Otro material se preparó con capilares de 15 μm de diámetro usando una tela de polipropileno como molde duro además del PDADMAC (como molde suave) usando el procedimiento descrito por Bruno et al. [87]. La resina con ambas plantillas fue carbonizada también a 800 o 1000 $^{\circ}\text{C}$. Los carbones así obtenidos se nombraron CM800/c y CM1000/c.

Otros materiales comerciales fueron estudiados para poder comparar las propiedades

relevantes de los CM para su uso en celdas de combustible. Se emplearon los papeles Toray TGPB-060 y TGPB-090 sin tratamiento hidrofóbico (0% de PTFE) con espesores de 190 y 280 μm respectivamente. Se utilizó también una tela de carbón de la empresa Ballard (AvCarb 1071 HCB, espesor de 380 μm).

4.1.2. Caracterización estructural y morfológica

El área superficial de los CM se calculó a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K (Micromeritics ASAP2020, Figura 41) usando la ecuación BET (11) junto con la Ecuación (12). La fracción de microporos se evaluó usando *t*-plot, y la distribución de tamaño de poros ha sido calculada usando el programa original de Micromeritics con la teoría DFT y el modelo BJH.

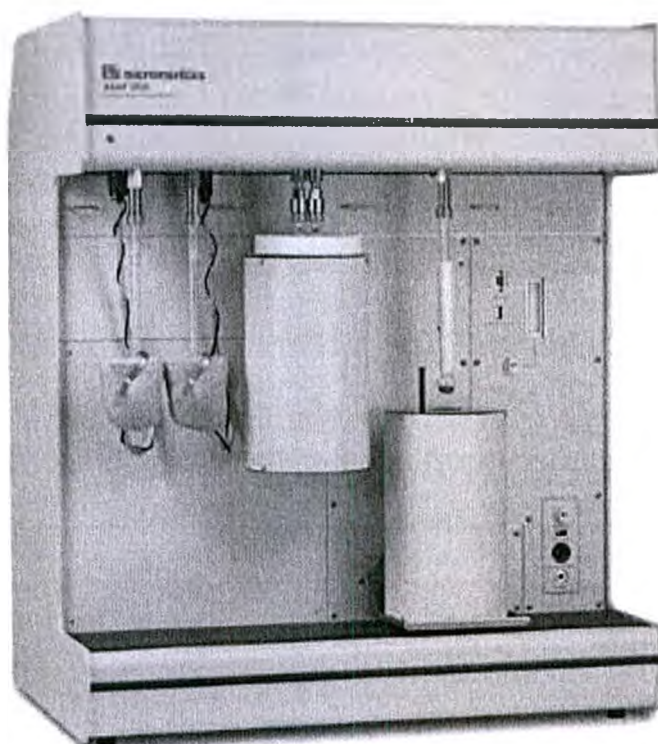


Figura 41: Analizador de área específica y porosimetría Micromeritics ASAP 2020 basado en la técnica de adsorción de gases.

Después del proceso de carbonización, el material se observó con un microscopio electrónico

de barrido (SEM: Scanning Electron Microscope) de la marca FEI Company (modelo: Quanta 200).

La rugosidad de las muestras fue determinada con un perfilómetro de superficies (Form Talysurf 50, Taylor Hobson) y un microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, AFM) (Veeco-DI Multimode Nanoscope IIIa).

El experimento de SANS se realizó en el reactor JEEP II del IFE de Kjeller (Noruega). El rango- q usado en los experimentos fue de 0.008 a $0.23 \text{ \AA}^{-1}$. Las muestras delgadas fueron unidas a la superficie de una cubeta de quartzo Hellma. Se usaron 2 muestras de carbón mesoporoso preparadas a partir de la pirolisis de la resina resorcinol-formaldehído denominadas como sigue:

- CM1000.
- AcNiX1: se preparó con una plantilla suave y Ni para aumentar la grafitización (con el objetivo de aumentar la conductividad eléctrica).

La Figura 42 muestra el equipo usado para las mediciones SANS.

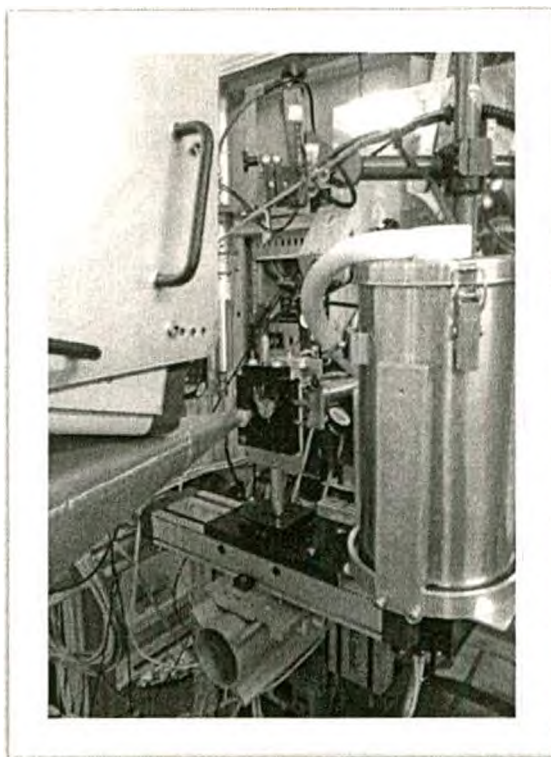


Figura 42: Dispositivo experimental de la técnica SANS.

Con una transformada inversa de Fourier fue posible extraer información del experimento SANS y obtener la distribución del tamaño de poro en una escala nanométrica.

4.1.3. Determinación de resistividad específica

Resistividad en el plano

La resistividad en el plano ha sido determinada con dos técnicas de 4 puntas. La primera es la de van der Pauw donde los 4 contactos se ubican en las extremidades de la muestra. La segunda es más automatizada y se usa un cabezal con 4 contactos alineados. Se verá a continuación la descripción de cada método.

Método de van der Pauw [215]

La resistividad eléctrica de los materiales fue determinada usando un procedimiento estándar ASTM [216] de medición por 4 puntas que elimina los errores debido a las resistencias de contacto. La resistividad eléctrica, ρ_e , de la muestra se obtiene con la expresión siguiente:

$$\rho_e = \frac{\pi \delta}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (49)$$

Donde δ es el espesor de la muestra, $R_{AB,CD}$ es la resistencia calculada como el cociente de la corriente medida entre las puntas A y B con un voltaje aplicado entre las puntas C y D (la misma definición para $R_{BC,DA}$) y f es un factor de corrección que esta tabulado para distintos valores de $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ [215].

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (50)$$

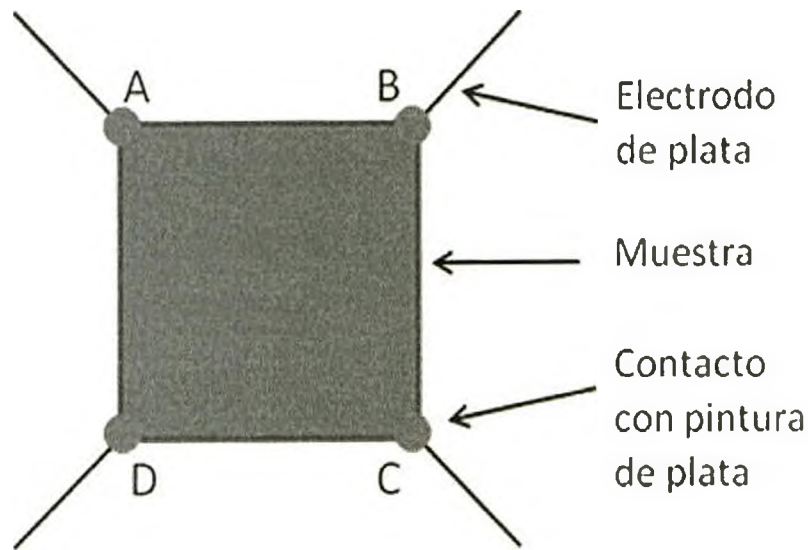


Figura 43: Esquema de los contactos sobre la muestra según el protocolo de medición

Los contactos entre la muestra y los electrodos de plata (Figura 43) han sido realizados usando pintura de plata (Electroquímica DELTA, Resistividad $< 0,03 \Omega \text{ cm}^{-1}$). Siempre se intenta tener los contactos en las extremidades de la muestra, de tal forma que estén lo más alejados posible entre ellos.

Dos electrodos son polarizados usando una fuente de corriente (Keithley 6221) mientras que el potencial es medido entre las otras dos puntas con un voltímetro de alta impedancia (Keithley 2182A). Las medidas han sido realizadas a temperatura ambiente a tres corrientes (50, 100 y 500 μA). Como la resistividad cambiaba menos del 5 % con la corriente aplicada, se reporta el valor medio. Este procedimiento se puede aplicar también a muestras con geometrías arbitrarias.

Método de 4 puntas alineadas

Para verificar que la resistencia medida no está afectada por los contactos de pintura de plata, las medidas se repitieron usando un equipo de 4 puntas manual con un cabezal SP4 (Signatone Corporation) (Figura 44) aplicando una corriente de 200 μA en los contactos extremos mientras se mide la caída de potencial entre los dos contactos centrales.

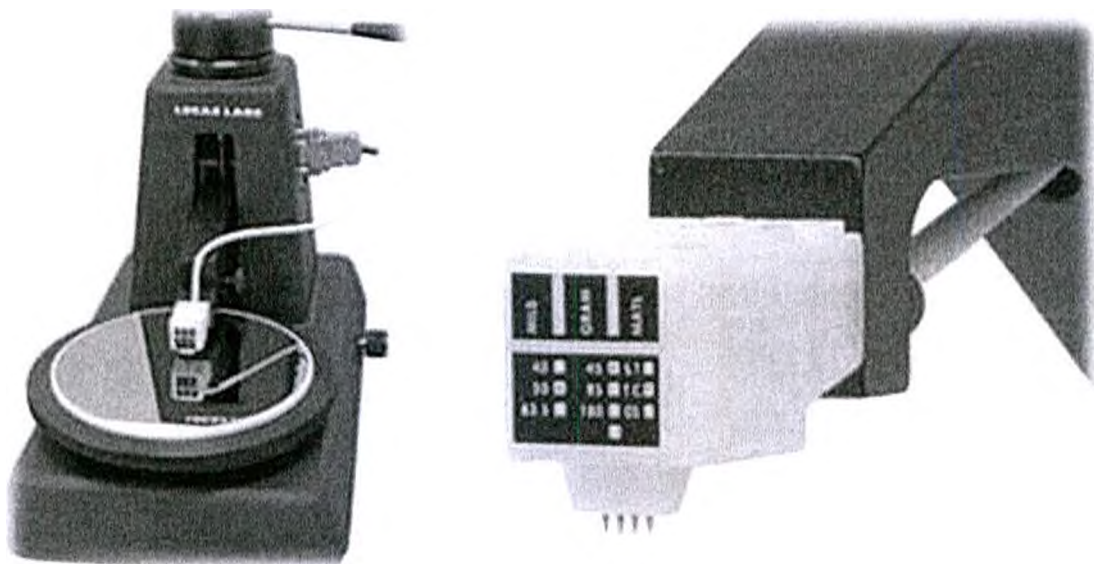


Figura 44: Equipo de 4 puntas manual con su cabezal SP4 ((Signatone Corporation)

La resistividad eléctrica se calcula con la expresión [217]:

$$\rho = \frac{\pi \delta V}{I f_1 f_2} \tag{51}$$

Donde V es el potencial, I la corriente aplicada, f_1 es un factor relacionada con el espesor δ de la muestra [218], que tiende a uno cuando δ se acerca a cero,

$$f_1 = \ln \left(\frac{\sinh(\delta/s)}{\sinh(\delta/2s)} \right) \tag{52}$$

y f_2 es un factor relacionado con el tamaño de la muestra [219]:

$$f_2 = \ln(2) + \ln \left(\frac{(D/s)^2 + 3}{(D/s)^2 - 3} \right) \tag{53}$$

siendo s la distancia que separa cada punto de contacto (en nuestra experiencia $s = 1 \text{ mm}$), y D el diámetro de la muestra.

La resistividad de cada muestra ha sido medida a temperatura ambiente varias veces, con distintas ubicaciones de los contactos y sobre ambas caras de una misma muestra.

Resistividad a través del plano y Resistencia de contacto placa bipolar / capa difusora

La resistencia interfacial de contacto entre placas bipolares y capas difusoras ha sido ampliamente estudiada estos últimos años. Para su determinación, se realiza un sándwich con una placa bipolar entre dos capas difusoras [157] o entre una capa difusora con dos placas bipolares [220]; se hace pasar una corriente eléctrica y se mide la caída de potencial. En general, la caída de potencial en esos experimentos es altamente dependiente de la fuerza de compresión que se aplica al sistema. En tal experimento las resistencias que entran en juego son la resistencia de contacto entre la capa difusora y la placa bipolar y las resistencias *bulk* de cada uno de los materiales. Así, la resistencia total medida que es igual a la suma de cada una de estas resistencias.

La resistencia de contacto no depende solamente de la presión de contacto, sino también de las características de la superficie y de las conductividades *bulk* de las dos superficies en contacto.

Varios autores midieron o estimaron la resistencia de contacto entre capas difusoras y placas bipolares constituidas de acero inoxidable [221-223] o de grafito [224,225]. Los resultados obtenidos fueron utilizados para realizar las simulaciones y modelos, que tratan de optimizar la estructura de las placas bipolares [226] o de los canales de flujo [227].

La resistencia de contacto entre las capas difusoras y grafito y la resistividad a través del plano de las muestras han sido determinadas usando la configuración mostrada en la Figura 45 [228]:

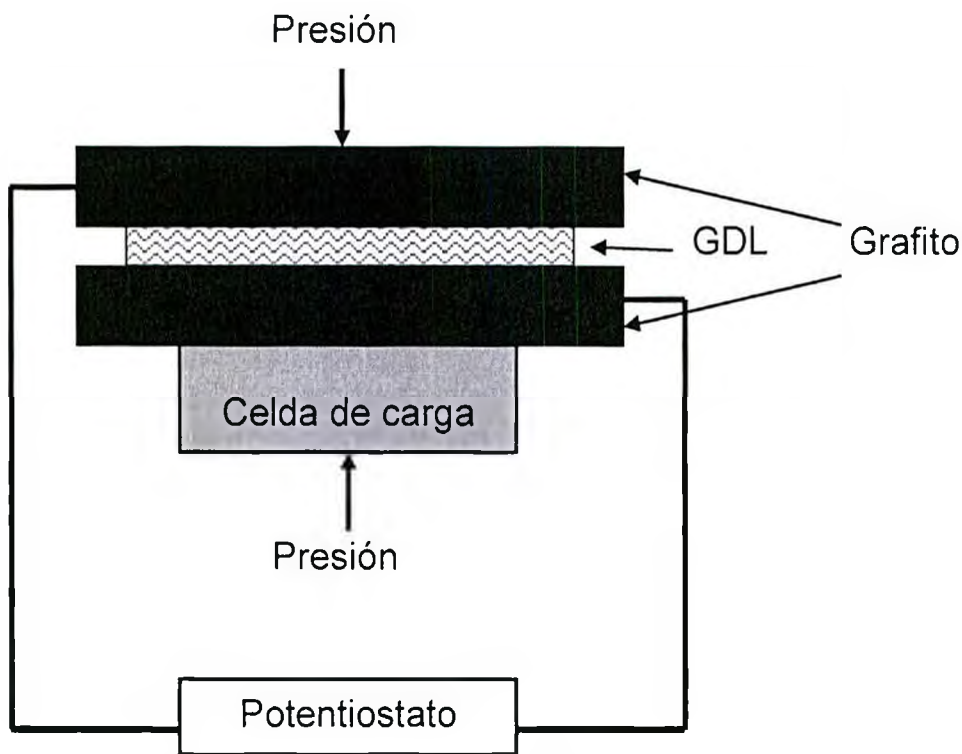


Figura 45: Esquema del dispositivo experimental de medición de la resistencia de contacto

En este experimento, una pieza de carbón es ubicada entre dos placas de grafito (AXF-5QCF, de Poco Graphite, Inc.). El conjunto es sometido a una compresión medida con una celda de carga (CZC-1000 de Reacción). Se estudio la resistencia de contacto en el ámbito de presiones de 5 a 30 bar.

Un potenciostato (Autolab PGSTAT302N, Echochimie) permite aplicar un potencial en un ámbito $\pm 1\text{mV}$ y medir la corriente a través del sistema. La resistencia total medida, R_m , se obtiene a partir de la pendiente del grafico corriente-potencial y se puede expresar de la siguiente forma:

$$R_m = R_s + 2R_{c,GDL/BP} + R_{b,DL} \quad (54)$$

donde R_s es la resistencia del sistema, que incluye los cables y la resistencia interna del multímetro, $R_{c,GDL/BP}$ es la resistencia de contacto entre la capa difusora y la placa bipolar de grafito y $R_{b,GDL}$ es la resistencia *bulk* a través del plano de la capa difusora expresada como:

$$R_{b,GDL} = \frac{\rho_{GDL} e_{GDL}}{A_{GDL}} \quad (55)$$

siendo ρ_{GDL} , e_{GDL} y A_{GDL} la resistividad a través del plano, el espesor y el área de la capa difusora respectivamente. La Ecuación (53) puede ser reorganizada,

$$R_m = R_s + \frac{1}{A_{GDL}} (2R'_{c,GDL/BP} + \rho_{GDL}e_{GDL}) \quad (56)$$

Para obtener la resistencia de contacto $R'_{c,GDL/BP} = A_{GDL}R_{c,GDL/BP}$ (unidad: $\Omega \text{ cm}^2$).

Para poder separar la contribución de la resistencia de contacto y la resistencia *bulk* del material, algunos autores [128] midieron la resistencia de muestras con distintos espesores. En nuestro caso, elegimos cambiar el área de la muestra. Midiendo dos capas difusoras con diferentes áreas es posible determinar la resistencia de contacto a través de la Ecuación (56):

$$R'_{c,GDL/BP} = \frac{R_{m1} - R_{m2}}{2 \left(\frac{1}{A_{GDL,1}} - \frac{1}{A_{GDL,2}} \right)} - \rho_{GDL}e_{GDL} \quad (57)$$

El espesor de las muestras ha sido determinado usando un medidor de espesor (Köfer) cuya precisión es de $\pm 1 \mu\text{m}$.

4.1.4. Determinación de permeabilidad de líquidos

La permeabilidad hidráulica, K , de una solución acuosa de metanol a través de una muestra de carbón monolítico ha sido medida usando la ley de Darcy (válida para un flujo laminar) según la Ecuación (24). La muestra de CM800 se selló al final de un tubo capilar y fue sumergida en un recipiente conteniendo una solución acuosa de metanol 5M. El tubo fue llenado con la misma solución y dejado abierto en el otro extremo. Se registró la diferencia de altura inicial Δh_0 y la descarga en función del tiempo. La permeabilidad hidráulica pudo ser calculada integrando la Ecuación (24). Una vez que se determinó K , la permeabilidad intrínseca, k , la cual solo depende de las características de la muestra, se obtiene con la Ecuación (27).

4.1.5. Sorción de agua

La sorción de agua desde el vapor se midió usando la muestra CM800 en equilibrio con un ambiente de humedad conocida. La muestra se secó previamente al vacío durante dos días a 100 °C . Se colocó en un recipiente hermético para permitir la sorción de agua desde el vapor en equilibrio con las siguientes soluciones acuosas saturadas:

Tabla 12: Valores de actividad de agua soluciones acuosas saturadas a 25 °C (de [229]).

Soluto	a_w (a 25 °C)
NaOH	0,07
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,33
NH ₄ NO ₃	0,62
NaNO ₃	0,74
KBr	0,81
KNO ₃	0,93
Agua Milli-Q	1,0

Para cada actividad de agua, se procedió de la misma manera: la muestra fue extraída del recipiente y pesada, repitiendo el procedimiento a diferentes tiempos hasta no observar cambios en la masa absorbida. Los valores de f_{H_2O} se obtuvieron mediante la Ecuación (32). En el caso del agua pura, se realizó un estudio dinámico de la sorción, es decir que se reportó los valores de f_{H_2O} para distintos tiempos de sorción.

4.1.6. Determinación de mojado e imbibición de gotas

El estudio de mojado e imbibición de gotas de líquidos se realizó mediante el uso de la técnica del ángulo de contacto.

La misma consiste en seguir la evolución en el tiempo del ángulo de contacto de la gota sobre la superficie de la muestra estudiada. Se obtiene así la mojabilidad dinámica del fluido sobre la superficie del material carbonoso.

Las medidas de ángulo de contacto de agua Milli-Q y una solución acuosa de metanol 1 M han sido realizadas sobre cuatro sustratos:

- carbón mesoporoso carbonizado a 800 °C (CM800)
- papel Toray® TGPH-090 comercial (sin tratamiento hidrofóbico)
- grafito pirolítico altamente orientado (Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG))
- carbón vítreo (carbonizado a 800 °C)

Los dos primeros materiales son porosos mientras que los dos últimos no lo son.

Para esta medición se usó un sistema casero de medición del ángulo de contacto. Manteniendo horizontal la muestra en frente de una cámara (Motic Moticam 2000), se depositaron gotas de 1 μL de líquido sobre la superficie y se pudo grabar secuencias de imágenes (una imagen cada 100 ms durante aproximadamente 30 s). Gracias al programa ImageJ y el plug-in Drop Analysis [230] se pudo medir el ángulo entre la gota y la base.

Posteriormente se usó el medidor de ángulo de contacto KSV Instruments Ltd. Cam 200 (Figura 46).

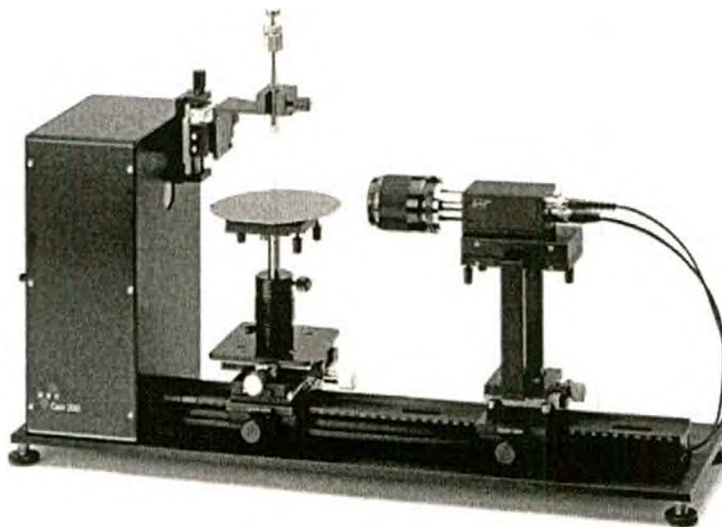


Figura 46: Medidor de ángulo de contacto KSV Cam 200.

Con este equipo se realizó un estudio del efecto de concentración, utilizando agua, soluciones acuosas de metanol (1, 2, 3, 4 y 5 M) y metanol puro. Se depositaron gotas de 1 μL del líquido de estudio sobre la superficie del CM y se registró la secuencia de imágenes (una imagen cada 30 ms durante aproximadamente 30 s). El análisis del ángulo de contacto se hizo mediante el programa del equipo, el cual usa la línea de base de la gota sobre la superficie como punto de inicio de un algoritmo matemático que dibuja la forma de la gota antes de calcular los ángulos de contacto izquierdo y derecho. El valor reportado es el promedio de estos dos últimos. Como el fenómeno de imbibición era muy rápido, se realizó un estudio complementario de mojado/imbibición usando glicerina pura (J.T. Baker, calidad ACS con 0,03 % de agua) para disminuir la velocidad de imbibición a valores adecuados para su medición y obtener así parámetros de mojado/imbibición del material poroso.

4.2. Catalizadores

4.2.1. Preparación de catalizadores de Pt y Pd-Ni₂ sobre CM y CM/cC

El soporte de CM ha sido preparado como se describió en la Sección 4.1.1. El carbón Vulcan XC-72 de Cabot Corporation ha sido utilizado como un soporte alternativo. Este material carbonoso no poroso, que tiene partículas de 40 a 50 nm de diámetro, es el soporte más usado para ánodos y cátodos de celdas PEM alimentadas con hidrógeno y metanol.

Síntesis de catalizadores de PdNi₂ sobre CM y CV

El catalizador nanoparticulado de PdNi₂ fue sintetizado por el Dr. Guadalupe Ramos Sanchez en el marco de una colaboración con el grupo del Prof. Omar Solorza Feria (CINVESTAV, México). Dicha síntesis se realiza a partir de la reducción química de borohidruro de PdCl₂ (Sigma-Aldrich 99%) y NiCl₂·6H₂O (Sigma Aldrich 99,9999%) con una relación molar de 1:2 en medio acuoso. Los precursores fueron disueltos en 200 cm³ de agua destilada y se agregó la

cantidad necesaria de soporte carbonoso para obtener una carga de metal de 45 wt. %, manteniendo una agitación vigorosa de la solución durante 30 min. Se agregó un exceso (tres veces) de NaBH_4 (Sigma-Aldrich >98,5%) como agente reductor y el producto de la reacción fue lavado varias veces para remover el coproducto (cloruro de sodio). El polvo filtrado fue secado a 70 °C bajo vacío y usado para las caracterizaciones electroquímicas y pruebas en celdas. Los catalizadores preparados sobre CM y CV se nombraron PdNi_2/CM y PdNi_2/CV , respectivamente.

La relación molar Pd:Ni fue elegida según un estudio previo en el cual la actividad catalítica de PdNi_2 era similar a la del PdNi [231] mientras mantenía la estabilidad del catalizador.

La caracterización electroquímica de PdNi/CV preparados con la metodología previamente descrita con relaciones molares de Pd:Ni de 2:1, 1:1 y 1:2 mostró comportamientos corriente-potencial muy similares a pesar de las diferencias de proporciones de los precursores [231,232]. Por esta razón, el catalizador de PdNi_2 fue seleccionado en este estudio porque contiene una cantidad menor de metal noble, lo que implica un costo reducido del catalizador.

Difractogramas de rayos X de los catalizadores de PdNi_2/CM y PdNi_2/CV fueron realizados con un difractómetro Diffrac Brucker AXS, D8 Advanced Plus usando una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) y operando a 35 kV y 30 mA. Un intervalo de 2θ desde 30 hasta 90° fue explorado a una velocidad de 0.02° cada 15 s. Los datos de XRD fueron analizados con el programa Topas Academic para identificar los patrones de XRD y realizar el análisis de Rietveld.

La composición química del catalizador bimetálico fue determinada usando espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de rayos X con un EDX (FalconPB8200) acoplado a un SEM (Philips, modelo 515).

Síntesis de catalizadores de Pt sobre CM

La síntesis del Pt/CM fue realizada por el Dr. Federico A. Viva. Se llevó a cabo mezclando el CM con las cantidades apropiadas de agua Milli-Q (MilliPore) y de la solución precursora de Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Tetrahedron) para obtener una carga final de catalizador del 40 % wt., con una agitación vigorosa manual y luego en baño ultrasónico. Posteriormente se ajustó el pH a 8.0

con una solución acuosa 1M de NaOH (Pro Analysis, Merk) y la solución fue calentada hasta 80 °C. Se agregó luego NaBH₄ (granular 98 %, Sigma Aldrich) en una relación molar de 3:1 (NaBH₄:sal del metal) y la temperatura de la mezcla se mantuvo a 80 °C durante dos horas más. La mezcla fue centrifugada y el sólido lavado y centrifugado sucesivamente hasta que el sobrenadante mostrará un pH neutro y la ausencia de iones cloruros por reacción con solución saturada de AgNO₃. El sólido fue entonces separado y secado en un horno de vacío a 60 °C hasta el día siguiente.

El catalizador fue observado por un Microscopio Electrónico a Transmisión (Philips CM200).

Síntesis de catalizadores de Pt sobre carbón mesoporoso con capilares (CM/cC) y tela de carbón (TC)

La preparación de estos catalizadores fue llevada a cabo por el Lic. Esteban A. Franceschini. La solución precursora del catalizador fue preparada mezclando vigorosamente 1 g de Pluronic F127® con 1 cm³ de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆·6H₂O, Tetrahedron). La mezcla viscosa fue vertida en una celda de tres electrodos con un electrodo de trabajo del carbón de soporte. El contra electrodo fue un platino con una gran área superficial mientras un electrodo de referencia de Ag/AgCl (saturado) fue insertado entre los dos otros electrodos. La reducción fue aplicada de manera galvanostática (10 mA cm⁻² durante 30 min) para tener un control apropiado de la masa de catalizador electrodepositado.

El CM jerárquico (CM/cc) y una tela de carbón (TC) fueron utilizados como electrodos de trabajo para analizar la influencia del soporte catalítico sobre la actividad electrocatalítica. Los compuestos residuales formados durante la electrodeposición fueron removidos con varios lavados con agua durante 72 h. Finalmente, las muestras fueron secadas en un horno de vacío a 80 °C hasta el día siguiente. La masa de electrocatalizador depositado fue obtenida pesando los electrodos antes y después de la electrodeposición. La masa promedio de platino electrodepositado fue de 0,50 ± 0,05 mg cm⁻².

Los catalizadores preparados sobre CM/cC y TC se nombraron Pt/CM/cC y Pt/TC, respectivamente.

4.2.2. Caracterización estructural y electroquímica del PdNi₂

Los experimentos electroquímicos han sido realizados en una celda de tres electrodos. La temperatura de la celda fue controlada mediante un termostato Haake (modelo DC1) a 25 °C. Una malla de platino se usó como contraelectrodo y Hg/Hg₂SO₄/0.5 M H₂SO₄ (0,680 V vs. NHE) como electrodo de referencia. Como electrolito se empleó una solución de H₂SO₄ 0,5 M, preparada con agua doblemente destilada y ácido sulfúrico (Aldrich).

La determinación del área superficial electroquímicamente activa (EAS) ha sido realizada mediante adsorción y redisolución ("stripping") electroquímica de CO quimiosorbido. El potencial de electrodo se mantuvo a 0,25 V/NHE y se burbujeó CO (grado UHP) durante una hora. Después, el CO fue removido purgando el electrolito con nitrógeno durante 15 minutos. Se barrió el potencial de electrodo de 0,05 V a 1,25 V / NHE a una velocidad de 3 mV s⁻¹.

Las medidas con el electrodo de disco rotatorio (Pine Research Instrumentation, modelo AFMSRCE) fueron realizadas con un potenciostato / galvanostato (PARSTAT modelo 2273).

La tinta catalítica fue depositada sobre la superficie del electrodo del disco rotatorio hecho de carbón vítreo (área: 0,07 cm²). La tinta fue preparada mezclando 2 mg de PdNi₂/CM o PdNi₂/CV con 6 cm³ de una solución de 5 wt. % Nafion (DuPont, 1100 EW) y 60 cm³ de alcohol isopropílico. Esta suspensión fue sonicada durante 5 min y 2 cm³ de la tinta fue depositada para cada experimento de electrodo de disco rotatorio.

La carga estimada de catalizador sobre la superficie del electrodo fue de 0,86 mg cm⁻².

4.2.3. Espectroscopia diferencial de masas electroquímica (DEMS)

La técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) permite detectar los productos e intermedios gaseosos o volátiles generados en los procesos electroquímicos, con una gran sensibilidad y en un corto tiempo de respuesta. La detección de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas se obtiene a partir del cociente de su masa (*m*) y su carga (*z*), determinada por el espectrómetro de masas. El análisis cuasi-instantáneo del espectro de masas de sustancias producidas en la celda electroquímica constituye el vínculo

directo entre la corriente que circula y la reacción que tiene lugar en el electrodo. El dispositivo experimental DEMS se muestra en la Figura 47.

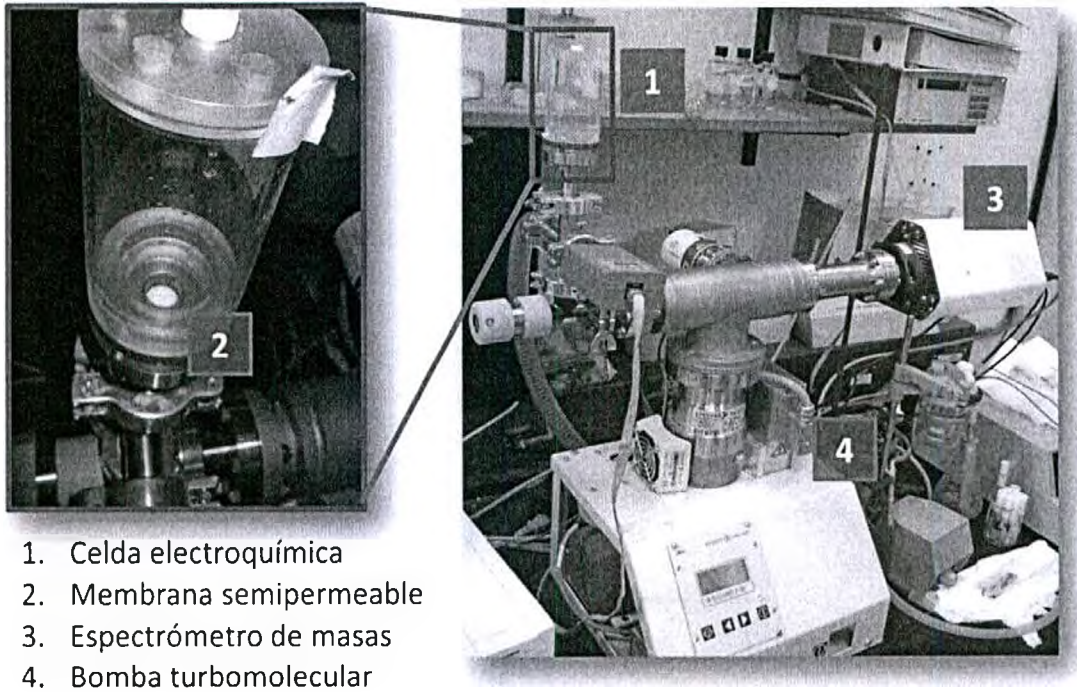


Figura 47: Dispositivo experimental DEMS.

Se implementó la técnica mediante el uso de un sistema diferencial de vacío de dos cámaras y de un espectrómetro de masa cuádrupolo (Pfeiffer). La celda electroquímica se conecta a la primera cámara, que está bajo vacío, mediante una bomba rotatoria (DUO 5 Pfeiffer). Una trampa de nitrógeno líquido ha sido incluida en esta sección para evitar contaminación vapores de aceite.

La segunda cámara se evacua con a una bomba turbomolecular con un diafragma seco Pfeiffer (TSH/U 071 E). Una válvula dosificadora de gas (Pfeiffer, EVN 116) conecta ambas cámaras y el espectrómetro de masas se conecta a la segunda cámara.

Una celda electroquímica de flujo estacionario similar a la usada por Planes et al. [233] fue ubicada arriba de la entrada del DEMS, en la primera cámara de vacío. El electrodo de trabajo es un cilindro de carbón vítreo de 6 mm de diámetro con un agujero de 0,8 mm de diámetro en su centro. Una membrana de PTFE porosa separa la celda de la entrada del DEMS, y

permite el flujo de las especies volátiles desde el electrodo hacia la cámara de análisis. El electrodo de trabajo y la celda electroquímica fueron diseñadas para que el electrodo esté separado unos 100 μm de la membrana porosa, mientras la solución en esta capa fina está en contacto con la solución *bulk* de la celda. Los voltagramas cíclicos se realizan con un potenciostato Autolab (PGSTAT302N), mientras los productos de reacción volátiles son monitoreados por el espectrómetro de masas.

El electrodo disco de trabajo fue preparado depositando 10 μL de la tinta catalítica, previamente preparada, sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (área: 1,13 cm^2).

Se estudiaron tres catalizadores:

- PdNi₂/CM.
- PdNi₂/CV.
- Pt soportado sobre CV (E-TEK).

Según la formulación de la tinta y el área del electrodo, la carga de catalizador usada en estos experimentos fue de 0,24 mg cm^{-2} .

4.3. Celdas de combustible

4.3.1. Preparación del conjunto membrana-electrodo

El conjunto membrana – electrodo consta de 5 capas:

- Capa difusora anódica
- Capa catalítica anódica
- Membrana de Nafion
- Capa catalítica catódica
- Capa difusora catódica

La primera etapa de su preparación consiste en el lavado y activación de la membrana de Nafion 117 cortada en cuadros de 25 cm^2 de área. Se usó el procedimiento siguiente:

- Peróxido de hidrógeno al 5% v/v a 100 °C por una hora
- Agua Milli-Q a 100 °C por una hora
- Solución de ácido sulfúrico 2 M a 100 °C por una hora
- Agua Milli-Q a 100 °C por una hora

Entre cada etapa se lavó la membrana con agua destilada.

En una segunda etapa se prepara la tinta catalítica. En los ensayos se usó la composición siguiente:

- 2,0 mg cm⁻² de catalizador
- 30 mg cm⁻² de agua Milli-Q
- 300 mg cm⁻² de isopropanol
- 15 mg cm⁻² de Nafion al 5% v/v en isopropanol

Se sonicó la tinta durante al menos 30 minutos. La tinta preparada puede ser depositada por esprayado o pintado sobre una sección cuadrada de 5 cm², directamente sobre la membrana o sobre las capas difusoras. La membrana tiene un tamaño mayor al tamaño de la zona activa (el área de la capa difusora) ya que facilita el sellado de la celda.

En el caso del estudio de los catalizadores de Pt sobre carbón mesoporoso realizado en el CINVESTAV México, se adoptó la configuración del grupo mexicano, es decir el pintado directo sobre la membrana con un sistema semi automático.

En el caso de los catalizadores de PdNi₂, se pintaron las capas difusoras catódicas de Toray TGP-H-060 (10% PTFE) con 2,0 mg cm⁻² de carga catalítica y se secaron a 100 °C. Las capas difusoras anódicas usadas eran las GDS 2240 (AvCarb) a las cuales se les depositaron 2,0 mg cm⁻² de PtRu/CV (40 % wt), antes de realizar el prensado en caliente a 120 °C y 100 kg cm⁻² durante 90 segundos.

En el caso del Pt electrodepositado sobre el CM/cC, se realizó el mismo prensado descrito anteriormente, con la única diferencia que la parte catódica (comercial, Fuel Cell Store), estaba compuesta de una capa difusora con una capa catalítica con una carga de Pt de 0,5 mg·cm⁻², la cual nombraremos GDE (Gas Diffusion Electrode). Otros dos MEAs fueron preparados dentro de nuestro grupo de trabajo para comparar el desempeño de este catalizador. Para el primero, como se mencionó anteriormente, se utilizó un catalizador de Pt electrodepositado sobre la

tela de carbón mientras que para el segundo se usó en ambos electrodos el GDE.

4.3.2. Construcción de placas bipolares y capas difusoras

Construcción de las placas bipolares de grafito

El diseño de los campos de flujo sobre las placas bipolares de grafito se realizó mediante una fresadora con control numérico computarizado (CNC). Se hizo el diseño con el programa AutoCAD 2000. Dos placas bipolares fueron construidas, ambas con un diseño de canales de flujo de 1 mm de diámetro tipo serpentina. Para las celdas de 5 cm² (Figura 48), las dimensiones de la serpentina fueron 2,24 cm X 2,24 cm mientras que las celdas de 1 cm² tenían una sección de 1 cm X 1 cm. Los 8 agujeros de 5 mm de diámetro fueron comunes a todos los elementos: las dos placas de grafito y las dos placas de acrílico, las cuales sirvieron como periférico externo de soporte.

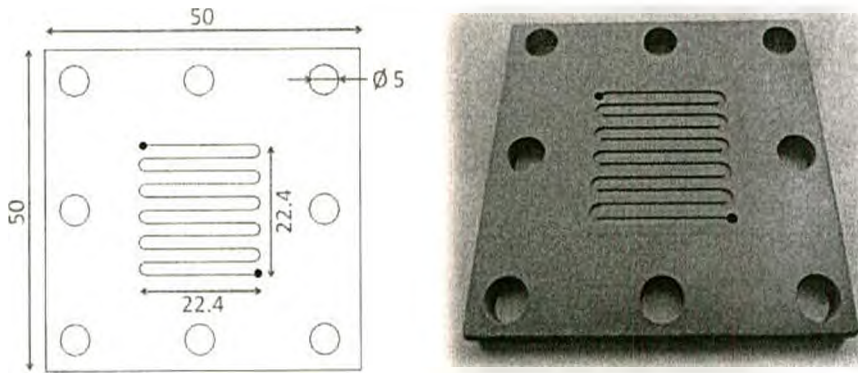


Figura 48: Diseño CAD de los canales de flujo para ser mecanizado sobre grafito POCO para una celda de 5cm². Medidas en mm.

Construcción de la placa difusora de carbón mesoporoso

Se propuso aprovechar la etapa polimérica durante la formación del carbón mesoporoso para mecanizar la pieza (Figura 49). La resina, al ser un material blando, es fácilmente mecanizable.

Como se discutió en la Sección 1.3, para aumentar el transporte de masa dentro de la capa difusora se procedió a un mecanizado de ambas caras de la resina.

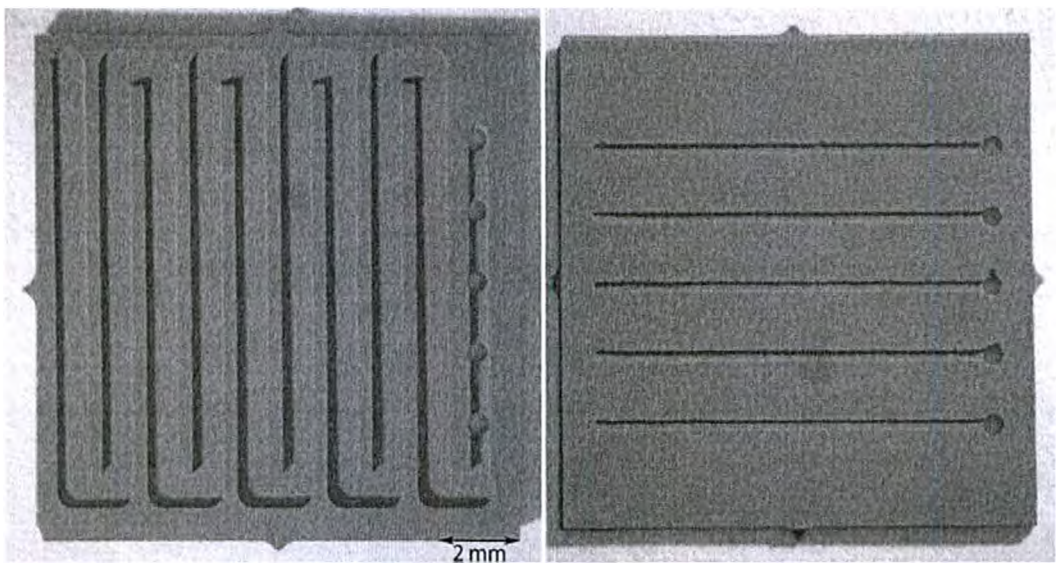


Figura 49: Vistas del polímero mecanizado sobre ambas caras con el CNC. Izquierda: canales de alimentación del metanol. Derecha: canales y agujeros frontales para la salida del CO_2 .

Sobre una de las caras se realizó un diseño serpentina. En la otra cara, se realizó un mecanizado más simple, de líneas paralelas que terminan en un mismo canal hacia la salida. La idea de dicho diseño es ayudar la remoción de las burbujas de dióxido de carbono que se producen en la capa catalítica.

Durante la posterior carbonización de la resina para formar el carbón mesoporoso se mantiene la geometría elegida con una contracción promedio del 25 %. En la Tabla 13, se muestran las dimensiones características de la resina y del carbón obtenido después de una carbonización a 800 °C.

Tabla 13: Dimensiones características de la resina y carbón obtenido con una carbonización a 800 °C.

Tipo	Antes carbonización	Después carbonización	Contracción (%)
Canales: espesor	810	620	23
Canales: espesor de pared	410	300	27
Canales: largo	11600	8800	24
Canales cara de abajo: espesor	240	170	29
Agujeros (diámetro)	560	410	27
Espesor muestra	430	320	26

La Figura 50 muestra el CM mecanizado final. Se trata de una única pieza de carbón monolítico de 1 cm x 1 cm.

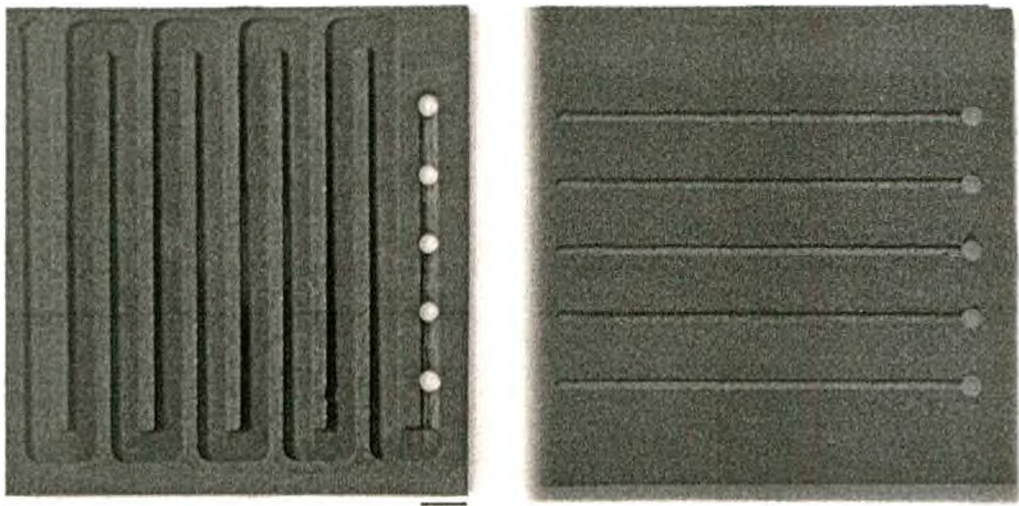


Figura 50: Vistas del carbón, mecanizado de ambas caras, obtenido después de la carbonización a 800°C.

En la Figura 51 se muestran algunos detalles del mecanizado del carbón. Se puede apreciar una muy buena definición de los canales así como de los agujeros por lo que se concluye que el proceso de carbonización no afectó la geometría elegida.



Figura 51: Imágenes SEM mostrando detalles del mecanizado.

Esta pieza se usará más adelante como capa difusora en una celda. Para visualizar el transporte de masa dentro de esta capa difusora, se armó una celda transparente.

4.3.3. Construcción de una celda transparente

Para visualizar y estudiar la capa difusora de carbón mesoporoso mecanizado, se procedió a construir una celda transparente.

Como se pretende ver las burbujas de CO₂, su formación y posible eliminación, se fabricó una placa de PCB (tipo circuito impreso común) para la parte anódica de la celda, a la cual se le hizo una ventana (7 mm X 7 mm), que luego se rellenó con un polímero transparente de polidimetilsiloxano (PDMS).

Usar el PCB es una forma de tener un material que de una estructura rígida a la celda y que además sea un conductor eléctrico. Posteriormente se realizó un depósito de oro para mejorar la conductividad eléctrica de la pieza. En la Figura 52 se muestra el resultado. En la imagen de la izquierda se puede ver el escalón entre el cobre del PCB y el depósito de oro.

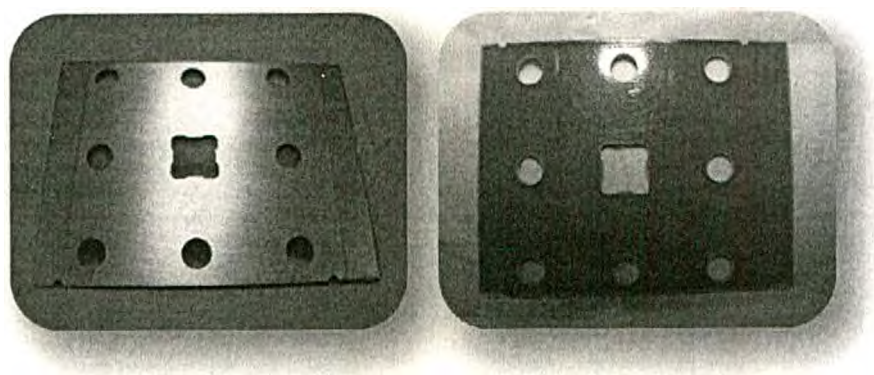


Figura 52: Placa de PCB mecanizada con ventana para la visualización de la placa difusora. Izquierda: cara en contacto con el carbón. Derecha: cara exterior de la celda donde se conectan los tubos para la entrada y salida del metanol.

La placa bipolar catódica fue construida como se mostró en la Figura 48, es decir una placa de grafito con diseño de canales de flujo tipo serpentina de 1 cm².

4.3.4. Construcción de monoceldas de combustible PEM: periféricos de LTCC

El procesado de las cerámicas de baja temperatura de sinterizado (LTCC) tiene varias etapas que se representan en el diagrama de flujo de la Figura 53 :

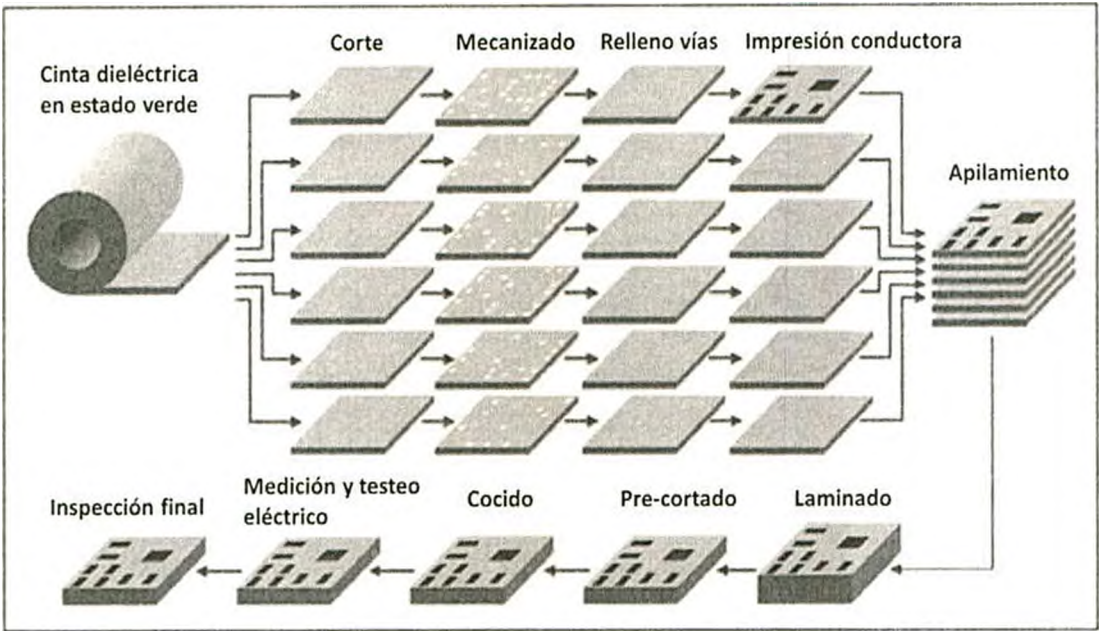


Figura 53: Diagrama de flujo del proceso de fabricación de LTCC. Adaptado de [234].

A continuación se detallan las etapas en la construcción de los periféricos, que incluyen en una misma pieza, campos de flujos y colectores de corriente.

Materiales

Se usó la cerámica LTCC de E.I. du Pont de Nemours and Company (951PX GREEN TAPE TM 6"X6" SH 100). Las morfologías (Figura 54) y composiciones químicas (Figura 55 y Tabla 14) de la cerámica cruda (o en estado verde, es decir antes de su cocido) fueron determinadas por SEM y EDAX respectivamente.

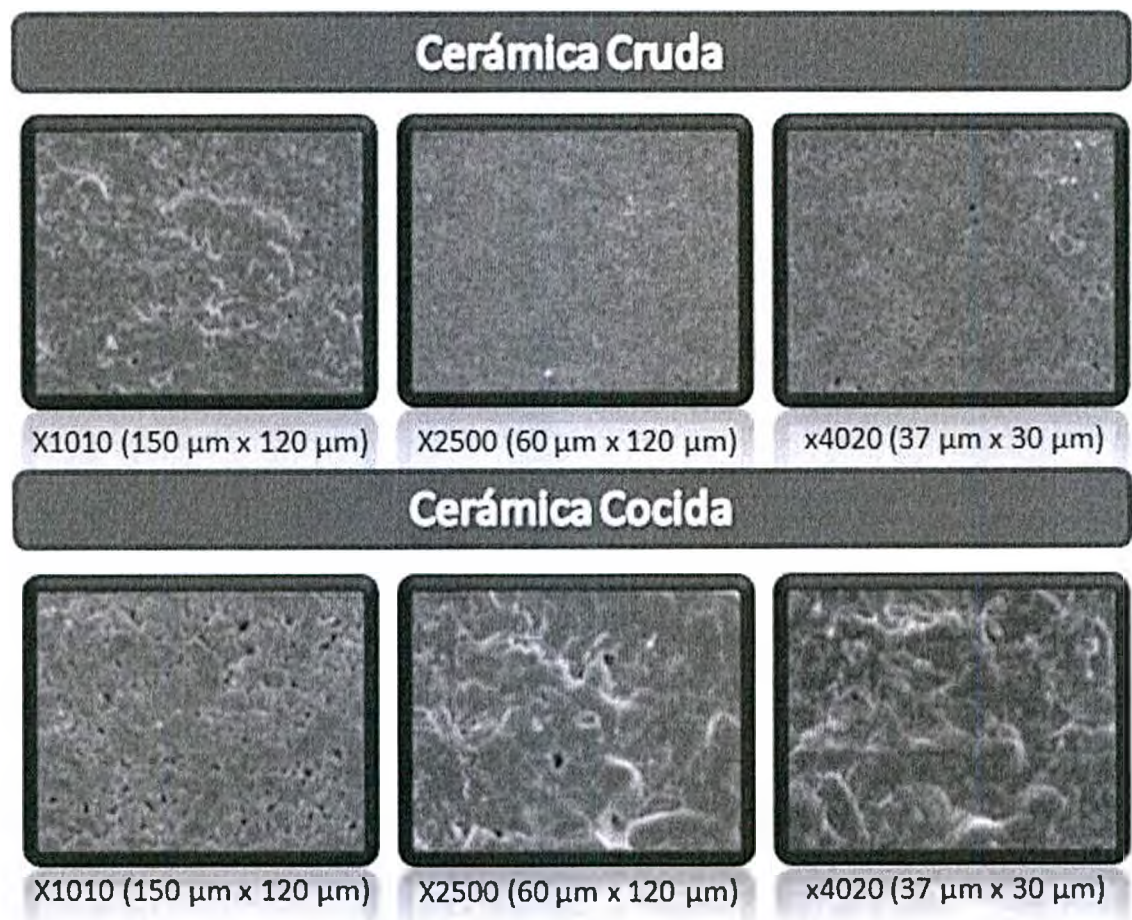


Figura 54: Imágenes SEM a distintos aumentos de la cerámica cruda y de la cerámica cocida.

Las imágenes muestran una porosidad muy baja de la cerámica en estado verde y todavía menor después del sinterizado debido a la presencia de material vítreo en su composición. Las cerámicas en estado verde son mucho más blandas que después del sinterizado y por lo tanto son fácilmente mecanizables.

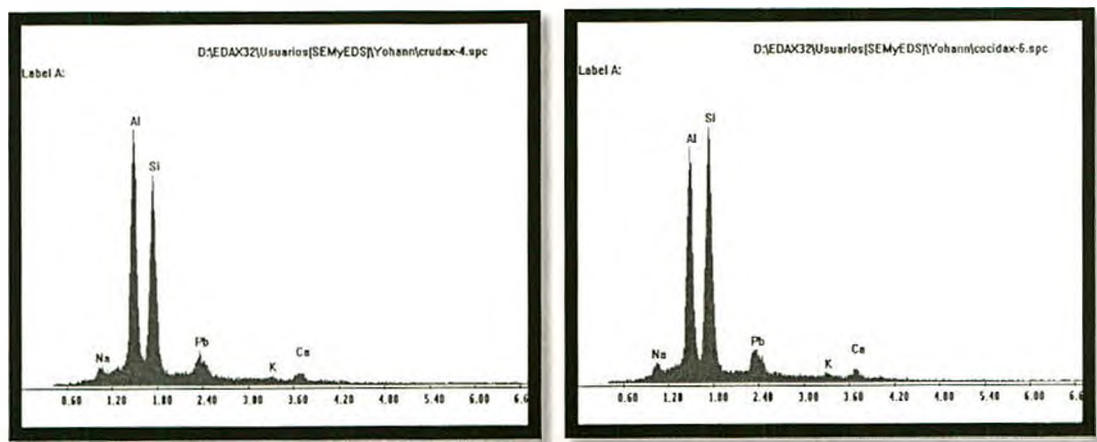


Figura 55: Espectros EDAX de la cerámica cruda y cocida.

Tabla 14: Composiciones atómicas de la cerámica cruda y cocida determinadas por EDAX.

Elemento	Cruda	Cocida
Na	7.8	9.5
Al	44.0	37.8
Si	43.7	48.0
Pb	2.3	2.4
Otros	2.2	2.3

El análisis EDS no muestra mayores diferencias en las composiciones de la cerámica cruda y cocida.

Diseño

Se realizó el diseño de cada capa de la celda con el programa de diseño AutoCAD 2000. Se eligió una configuración con un sistema 3D de canales de alimentación del lado anódico (Figura

56). El sistema multicapa completo se muestra en la Figura 57 donde se puede apreciar la vista de costado de las 10 capas. Los canales de las 3 primeras capas tienen un ancho de 400 μm y un espesor de 250 μm que corresponde al espesor de una capa. Un canal más grande (2 mm de diámetro entre las capas 02 y 08 y 3,5 mm de diámetro en la capa final 01) permite la conexión de la aguja para alimentar la celda con la solución de metanol.

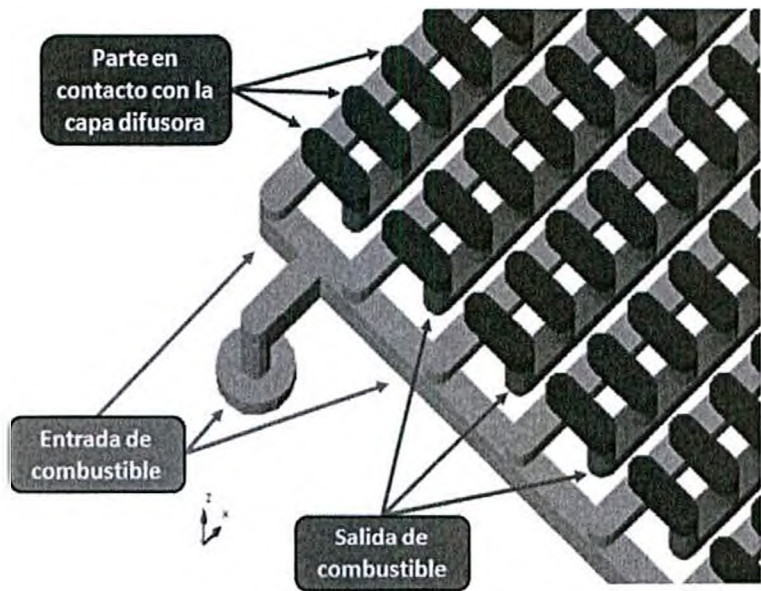


Figura 56: Sistema 3D de los canales de alimentación del metanol. El verde representa la entrada del combustible que se divide en forma paralela, el azul representa la parte en contacto con la capa difusora y el rojo muestra la salida del combustible.

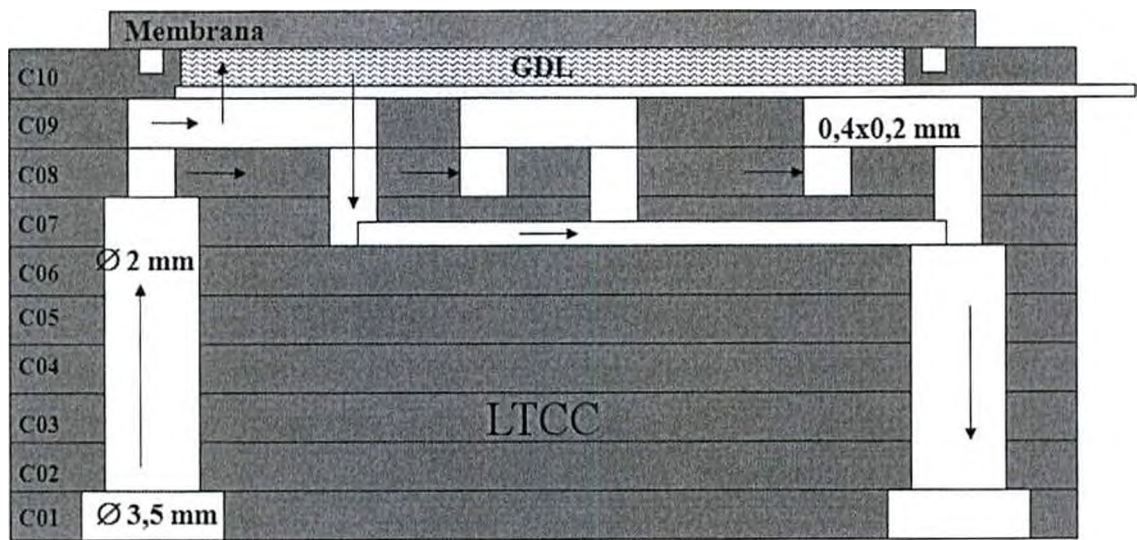


Figura 57: Periférico anódico fabricado en LTCC.

También se preparó el periférico para la parte catódica, mucho más simple que para la parte anódica, con un sistema de agujeros pasantes sobre todo el espesor de la pieza. Esto permite que el oxígeno entre en contacto con la capa difusora catódica. El periférico catódico se mostrará en la Figura 62.

Mecanizado

Con la ayuda del programa Galaad/Lancelot (2 ½) se pudo transferir los diseños CAD a la máquina de CNC para el fresado de las capas, un ejemplo se muestra en la Figura 58.

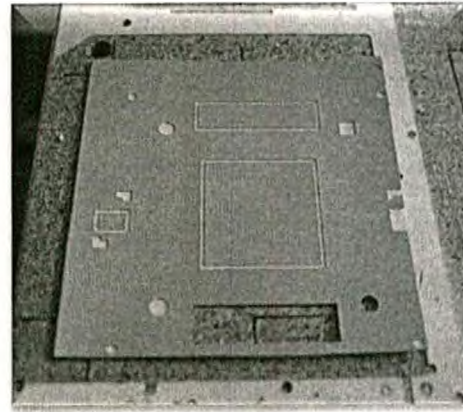


Figura 58: Máquina CNC y capa de LTCC cruda mecanizada.

Serigrafía

Se realizó una serigrafía con pasta de PdAg (6146 de DuPont) con la ayuda de una máscara sobre la capa 09. Esta capa está directamente en contacto con la capa difusora. El objetivo es introducir un depósito conductor sobre la cerámica, que más adelante será recubierto con un depósito de oro para realizar el contacto eléctrico del periférico. Se procedió a un secado de la pasta conductora al aire libre durante 15 minutos y a un secado a 90 °C durante 15 otros minutos (espesor del depósito < 15 µm).

Alineación, laminado, corte y sinterizado

Se colocaron en el sistema de alineación todas las capas y se laminó el conjunto a 70 °C, con 30 bar de presión durante 10 minutos. Una prensa Shimeq con dos platos calefactores permitió realizar esta etapa.

Una vez realizado el laminado, se pudo cortar todo el contorno del conjunto de 10 capas a las dimensiones definitivas con una fresa End Mill (EM) de 2,00mm de diámetro.

Se realizó el sinterizado del conjunto de 10 capas laminado y cortado en un horno con el programa de temperatura siguiente (velocidad de calentamiento y enfriamiento: 10 °C min⁻¹): aumento de temperatura desde ambiente a 350 °C, la cual se mantiene durante 45 min, luego aumento hasta 850 °C mantenida durante 30 min y finalmente enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Deposición de oro

Para mejorar el contacto entre la ultima capa del conjunto de LTCC (parte anódica y catódica) y la capa difusora, se realizó el depósito de una fina capa de oro sobre el deposito previo de PdAg aplicado durante la serigrafía. Se usó un equipo de sputtering (Cressington Sputter Coater 108auto) con un tiempo de deposición de 90 segundos.

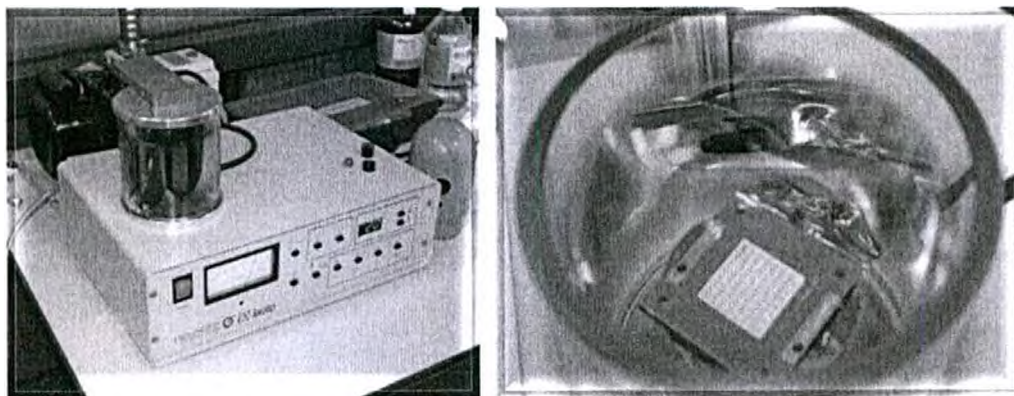


Figura 59: Izquierda: Equipo de sputtering. Derecha: Colocación de la mitad anódica de LTCC.

Se verificó la baja resistividad de este depósito metálico de oro. Las resistencias eléctricas de cada mitad del periférico de LTCC construido, medidas entre la parte central de la pieza (la que estará en contacto con la capa difusora) y el contacto eléctrico hacia el circuito externo, fueron $R_1 = 72 \text{ m}\Omega$ y $R_2 = 81 \text{ m}\Omega$.

En la Figura 60 se muestra la parte anódica con el depósito de oro. Su espesor fue medido por AFM realizando un escalón, es decir una zona con y otra sin deposito. El espesor fue de aproximadamente 150 nm.

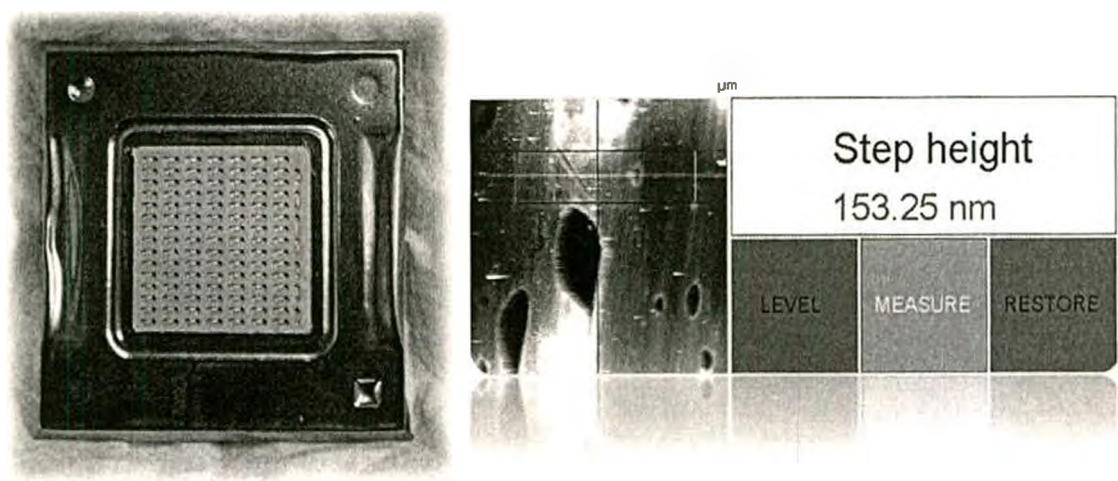


Figura 60: Izquierda: Mitad anódica de LTCC después del depósito de oro. Derecha: Imagen AFM del depósito de oro y su espesor.

El resultado final del periférico de LTCC se puede apreciar en la Figura 61 para la parte anódica con el detalle de la estructura 3D de los campos de flujo y en la Figura 62 para la parte catódica (en la monocelda ya ensamblada).

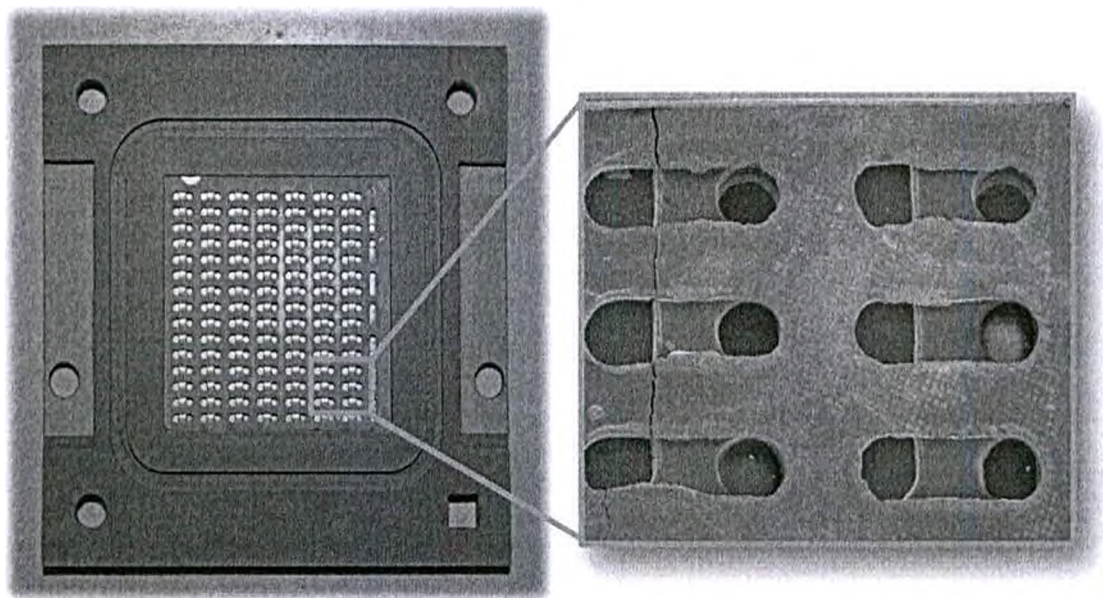


Figura 61: Parte anódica final e imagen SEM de los canales 3D en la cerámica cocida (X30 imagen de 5mm x 4mm).

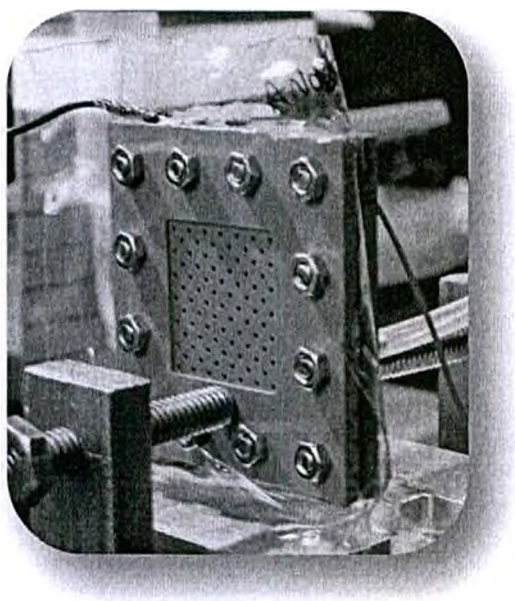


Figura 62: Parte catódica de los periféricos de LTCC.

4.3.5. Construcción de la estación de prueba de celdas de combustible DMFC

La elaboración de una estación de prueba de celdas de combustible es fundamental para determinar la eficiencia de los componentes de la celda. En la Figura 63 se muestra un

diagrama que representa dicha estación.

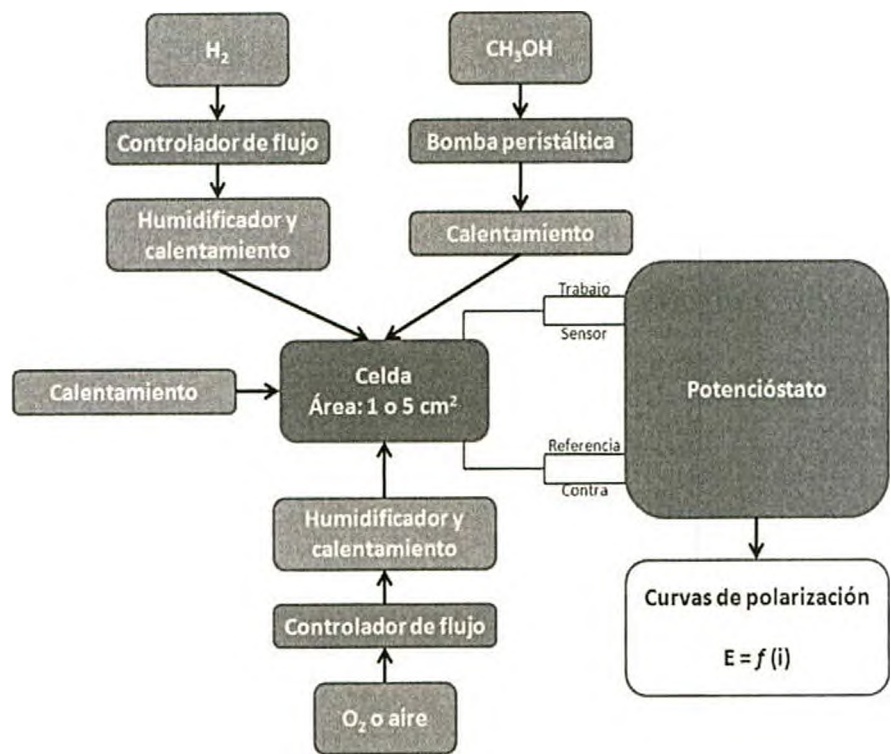


Figura 63: Representación esquemática del dispositivo de testeo de celdas de combustible.

Para el control de la alimentación en reactivos, se usaron controladores de flujo de gas (Alicat Scientific MC-200CCM-D) cuya precisión es de $0,1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ y una bomba peristáltica (Milton Roy, miniPump®) para la alimentación de la solución acuosa de metanol.

La humidificación de los gases se realizó mediante el burbujeo del gas en un recipiente con agua. El calentamiento del gas se realizó con una resistencia eléctrica ubicada en dicho recipiente y se controló la temperatura con un controlador de tipo on/off.

El calentamiento de la solución acuosa de metanol se logró haciendo circular la misma por una tubería inmersa en un recipiente con agua a temperatura controlada.

La temperatura de la celda de combustible fue mantenida al valor deseado mediante una cinta calefactora y un controlador de temperatura on/off, utilizando una termoresistencia de platino como sensor. Finalmente, las curvas de polarización se obtuvieron con un potenciostato / galvanostato Autolab PGSTAT302N, Echochimie.

Durante la estadía en el grupo del CINVESTAV de México, las pruebas en celda de hidrógeno del catalizador de Pt/CM fueron realizadas con un equipo comercial, un módulo de prueba de celdas de combustible Fuel Cell Test System serie 890B (ElectroChem Inc) con controladores de flujo y presión Globe Tech (División of ElectroChem Inc) Compucell GT totalmente integrados. Los MEA se montaron en una monocelda de combustible (ElectroChem Inc FC05-01SP-REF) que consiste de dos colectores de corriente monopolares de grafito pirolítico no poroso, con campos de flujo tipo serpentín que abarcan un área de 5 cm^2 .

Capítulo 5: Resultados

5.1. Carbones mesoporosos

5.1.1. Área superficial y distribución de tamaño de poro

Determinación por adsorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra CM800 se indica en la Figura 64, donde se puede observar un incremento en el volumen de nitrógeno adsorbido a baja presión relativa (que indica la presencia de microporos) y el lazo de histéresis a alta presión relativa, característico de la presencia de mesoporos.

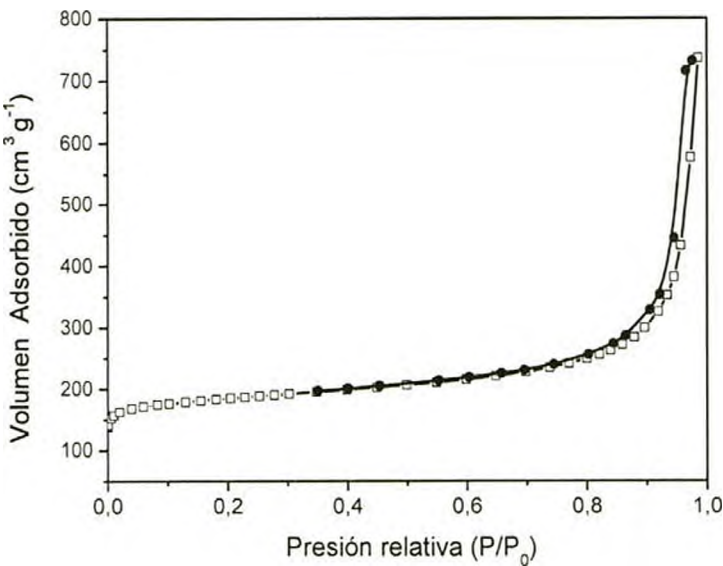


Figura 64: Isotherma de adsorción de nitrógeno del CM800: ramas de adsorción (□) y desorción (●).

Según la clasificación de la IUPAC [178], la isoterma del CM800 es del tipo IV, y el lazo de histéresis es del tipo H1 (ver Figura 35 y Figura 36); isothermas similares han sido obtenidas para las muestras de CM1000, CM800/cC y CM/1000cC.

El análisis de la isoterma usando la ecuación BET (Ecuación (11)) indica que las muestras de carbón mesoporoso tienen un área superficial específica moderada ($670\text{-}750\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) comparada con los CMO que pueden llegar hasta $1800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [98].

En la Tabla siguiente, se resumen los valores obtenidos:

Tabla 15: Área específica de las muestras de carbón mesoporoso y del CV.

Muestra	$S_{BET}\text{ (m}^2\text{ g}^{-1}\text{)}$
CM800	700
CM1000	670
CM800/cC	742
CM1000/cC	690
CM AcNiX1	634
CM AcNiX2	697
CV	211

Los valores obtenidos para todas las muestras de CM tienen una superficie específica mucho mayor a la del CV, material tradicionalmente utilizado como soporte catalítico en celdas de combustible. El valor medido para CV de $211\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ es cercano a los valores reportados para este material (ver Tabla 4)

En cuanto a la adición del Ni en la síntesis del CM, esto no tuvo impacto sobre la superficie específica.

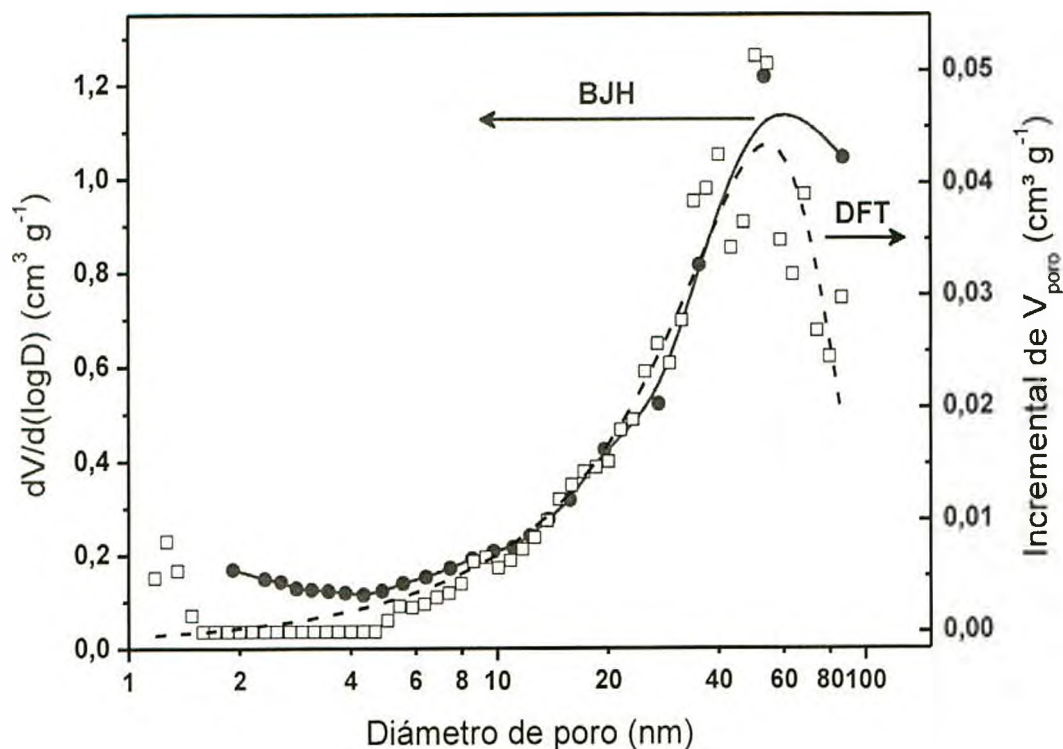


Figura 65: Distribución de tamaño de poro para el CM800 establecida con los modelos BJH (●) y DFT (□) a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N_2 .

La distribución de tamaño de poro (Figura 65), calculada usando los modelos BJH (rama adsorción) y DFT a partir de los datos de la isoterma, suponiendo una geometría rendija de poro, muestra un máximo en 40 – 60 nm para el CM800 y CM1000 (no mostrado). No se observó diferencias apreciables en la distribución del tamaño de poro entre los dos modelos, lo que indica que para este intervalo de tamaño de poro, el modelo clásico basado en la ecuación de Kelvin refleja bien donde se sitúa el máximo de la distribución. Por otra parte, no se puede comparar los volúmenes generados por cada tamaño de poro ya que la representación de la distribución de poro difiere de un modelo a otro. La distribución de tamaño de poro con el modelo BJH se representa generalmente graficando $dV/d \log D$ en función de D , con lo cual se obtiene una mejor representación de los resultados. Como se ha mencionado en la 3.2.1, los modelos basados en la ecuación de Kelvin, tal como el BJH, pueden tener tendencia a sobreestimar los volúmenes de poros chicos, lo cual se observa para tamaños inferiores a 5 nm, donde aparece algún volumen según BJH y ningún poro según el DFT. Los puntos entre 1 y 2 nm se pueden deber a un artefacto del equipo debido a que nos encontramos en los valores límites de presiones relativas que puede alcanzar el equipo. Por lo

tanto los resultados obtenidos por este método para pequeños tamaños de poro ($< 2 \text{ nm}$) no son muy confiables. Pero como se verá en la Sección 5.1.2, existen microporos que son responsables en gran parte de la superficie específica del material. La micro ($< 2 \text{ nm}$) y la mesoporosidad ($2 - 50 \text{ nm}$) del CM esta atribuida a su estructura, que consiste de clusters de esferas porosas uniformes en una matriz bastante regular [87], como se puede ver en la imagen SEM de la Figura 68.

El tipo H1 del lazo de histéresis a alta presión relativa está asociado a materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro relativamente estrecha, pero comparativamente más ancha que la observada para CMO.

En resumen, la distribución de tamaño de poro de los CM es bastante diferente de las reportadas por Yoshizawa et al. [106] para papel de carbón (Carbel CFP300) y tela de carbón (Carbel CL) (ver Figura 26). Estos dos materiales tienen una estructura con capilares a la cual le fue depositada una capa microporosa con una porosidad de aproximadamente 100 nm . El tamaño de los capilares es de aproximadamente $30 \text{ }\mu\text{m}$ para el papel de carbón y una amplia distribución de tamaño de poro desde 5 hasta $100 \text{ }\mu\text{m}$ para la tela de carbón.

Actualmente se están usando capas difusoras a las cuales se les agrega una capa microporosa (en particular para mejorar el transporte de masa), y por consecuencia, el CM se parece más estos materiales. También la distribución de tamaño de poro de los CM es un poco distinta de los materiales comúnmente usados como soportes catalíticos (ver Figura 13) que tienen sus poros principalmente en el rango de 20 a 100 nm (casi no tienen porosidad debajo de 20 nm).

Determinación por SANS

La determinación del tamaño de poro de CM usando la técnica SANS se llevó a cabo a temperatura ambiente sobre dos muestras: CM1000 y AcNiX1 cuyos catalizadores para su síntesis fueron acetato de sodio y acetato de níquel respectivamente.

Por el medio de una transformada inversa de Fourier de los datos experimentales es posible determinar la distribución de tamaño de poro. Estos resultados están presentados en la Figura 66.

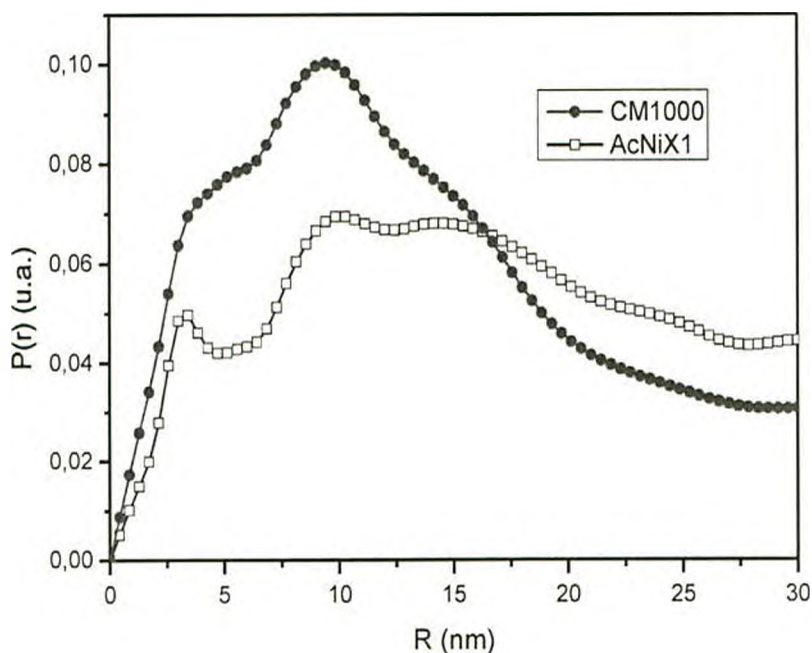


Figura 66: Distribución de tamaño de poro de CM por transformación indirecta de Fourier de los datos del SANS.

En el rango de pequeños tamaños, lo cual es accesible por la técnica SANS, se puede apreciar diferencias en la distribución del radio de poro de las 2 muestras; ambas parecen tener un pico cerca de los 3 – 5 nm. La muestra CM1000 tiene un radio máximo cerca de los 10 nm; mientras que la muestra AcNiX1 presentan una distribución más ancha con un máximo ancho entre $r = 10 - 20$ nm, por lo que no difieren mucho de los resultados BET.

Se aprecia que el volumen de poro de la muestra CM1000 comparado con AcNiX1 es mayor, lo que se va a confirmar también en la comparación de los volúmenes totales de poro (ver Tabla 16).

Como se ha mencionado anteriormente, la adsorción de gases no puede detectar la porosidad cerrada o los poros demasiados estrechos, al contrario del método SANS que si puede detectar tanto la porosidad abierta como la cerrada. Es probablemente la razón por la cual, con la técnica SANS se determinó la presencia de poros con diámetro inferior a 10 nm, lo cuales no fueron detectados con la adsorción de N_2 , ya que son demasiados estrechos o completamente cerrados.

Analizando la Figura 65, se observa que el análisis con DFT de la isoterma de N_2 , muestra la presencia de los primeros poros con diámetro de 5 nm, lo que corresponde al primer pico de la curva de distribución de poro establecida mediante el SANS pero con un volumen de poro

relativo (normalizado con respecto al máximo volumen de poro obtenido) menor en comparación con el SANS.

En resumen, la técnica SANS parece dar una distribución de poro continua en todo el rango de diámetros de poro hasta 60 nm. Esta distribución resulta ser más ancha que la obtenida por BJH o DFT a partir de la isoterma de N₂.

Estos resultados obtenidos mediante SANS son los primeros que se obtuvieron analizando muestras de CM. Estudios complementarios serán necesarios para caracterizar en más detalle la estructura de estos materiales, o sea determinar qué proporción de poros están abiertos o accesibles al N₂. Esto parece ser un paso importante en el entendimiento del efecto de las condiciones de síntesis de los CM sobre la estructura final del material.

5.1.2. Volumen total de poros y volumen de microporos por adsorción de nitrógeno

Los resultados de la caracterización estructural para el CM800, CM1000, CM800/cC y CM1000/cC están resumidos en la Tabla 16.

Tabla 16: Volumen de poro total y volumen de microporo de las muestras de carbón mesoporoso y del CV.

Muestra	Volumen de poro total (cm ³ g ⁻¹)	Volumen de microporos (cm ³ g ⁻¹)
CM800	1,14	0,20
CM1000	0,95	0,21
CM800/cC	0,99	0,20
CM1000/cC	0,96	0,19
CM AcNiX1	0,86	0,20
CM AcNiX2	1,20	0,19
CV	0,36	0,04

El volumen total de poro (a $P/P^0 = 0,98$) es un poco más grande para el CM800 comparado con el CM1000, mientras que la distribución de tamaño de poro es similar para las dos muestras.

Los resultados resumidos en la Tabla 16 son concordantes con los reportados para materiales similares [83,84].

En la Figura 67 se muestra la contribución de los microporos al volumen total de poro para cada uno de los materiales.

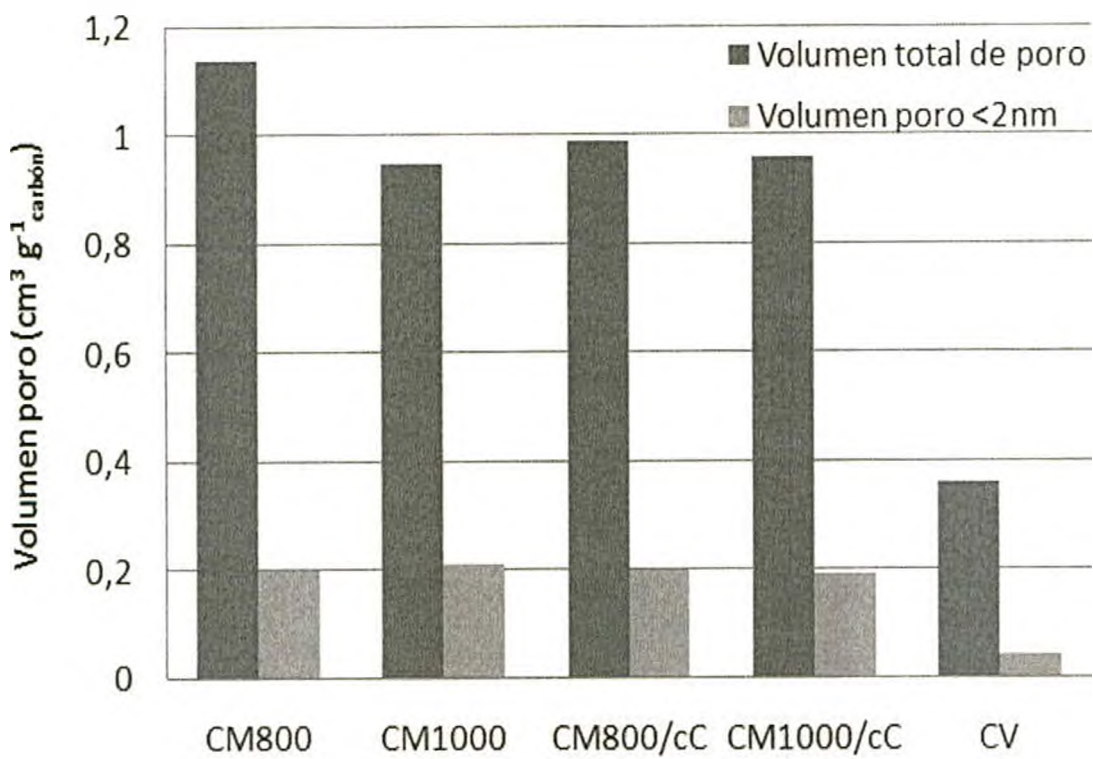


Figura 67: Volumen total de poro y volumen de poro atribuido a los microporos (< 2 nm).

Se puede observar que el volumen total de poro de los CM es 5 veces superior al del CV. Esto explica la mayor superficie específica de los CM comparado con el CV. El volumen de microporo es similar para todas las muestras de CM.

En el estudio preliminar de la adición de níquel en la síntesis del CM, se midieron dos muestras: AcNiX1 y AcNiX2 que tienen un volumen total de poro (volumen de microporo) de 0.86 (0.20) y 1.2 (0.19) cm³ g⁻¹, respectivamente. Estos valores muestran que el volumen de microporo casi no cambia con la adición del níquel pero que el volumen total de poro es

ligeramente inferior para el AcNiX1 y superior para el AcNiX2 comparado con todas las muestras preparadas con acetato de sodio. En resumen, el agregado de níquel en la síntesis no modifica apreciablemente la porosidad y el contenido de microporos.

5.1.3. Morfología

La morfología de los CM fue caracterizada mediante imágenes SEM y AFM y análisis de la rugosidad con un perfilómetro de superficies y AFM.

Las Figura 68 y Figura 69 muestran la morfología del CM800 obtenidas con SEM y AFM, respectivamente.



Figura 68: Imagen SEM del CM800.

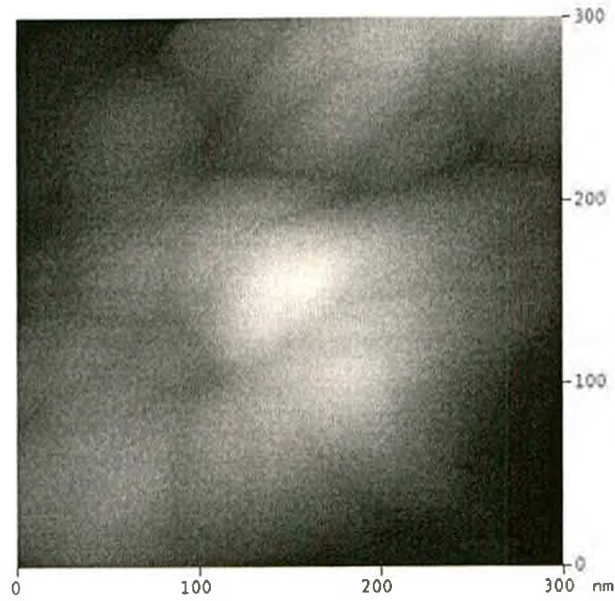


Figura 69: Imagen obtenida con AFM del CM800.

Como se mencionó en el Capítulo 1, con el fin de mejorar el desempeño de la GDL en condiciones de humidificación o en el caso de una GDL anódica de DMFC, el CM puede ser fabricado con capilares que tienen un diámetro del orden de los micrones [87]. Una imagen SEM del CM800/cC mostrando la distribución de los capilares se puede ver en la Figura 70.

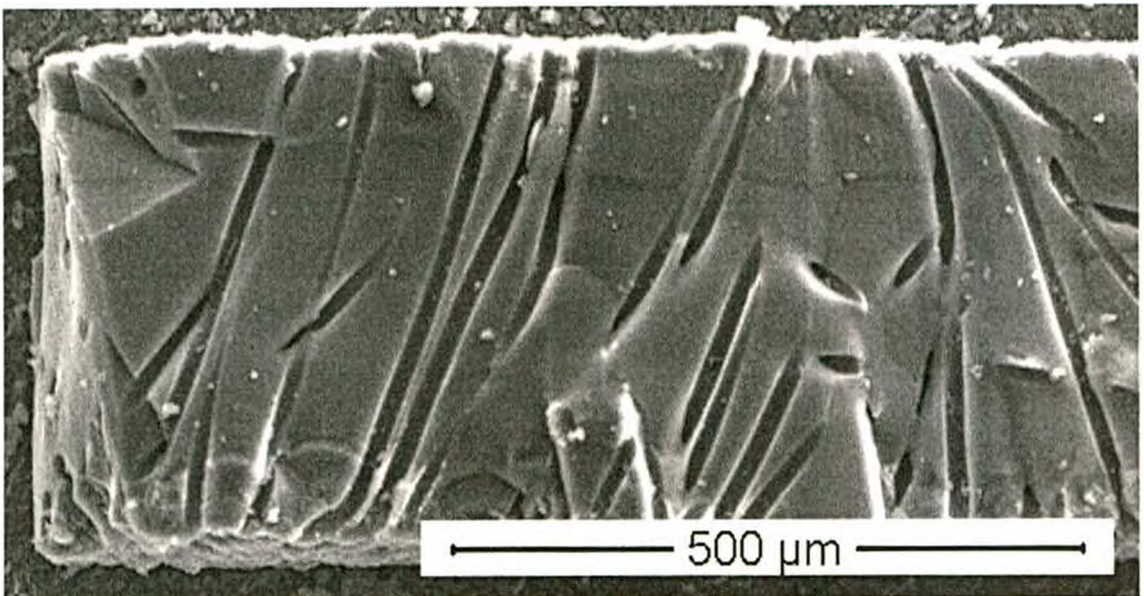


Figura 70: Imagen SEM del CM800/cC. Capilares de 15 μm conectan ambas caras del material.

La rugosidad del CM800 se midió por dos técnicas distintas; mediante perfilometría y AFM. Con el perfilómetro se obtuvo valores de rugosidad entre 70 y 80 nm que son coherentes con

la rugosidad de 95 nm obtenida con el AFM. Estos valores son muy inferiores a los reportados para otras capas difusoras, casi un factor 200 y 400 comparado con el papel de carbón y la tela de carbón, respectivamente (ver Tabla 7). Esto presenta la ventaja que el CM, usado en su forma monolítica como capa difusora, tendrá un mejor contacto con la placa bipolar. Esto será confirmado más adelante con las medidas de resistencia de contacto entre el CM y la placa bipolar de grafito.

5.1.4. Resistividad específica en el plano y a través del plano

En la Tabla 17 se resumen los valores de resistividad eléctrica medida en el plano del carbón mesoporoso y de otros materiales comerciales, usados comúnmente como capas difusoras en celdas de combustible. Estas medidas se realizaron con los dos métodos previamente discutidos (4.1.3).

Tabla 17: Resistividad eléctrica en el plano de varios materiales carbonosos usados como capa difusora.

Muestra	Espesor (μm)	ρ _e (mΩ cm)	Técnica	Referencia
CM800	254	135	van der Pauw	
		215	4 puntas alineadas	
CM1000	316	35	van der Pauw	
		38	4 puntas alineadas	
CM800/cC	282	270	4 puntas alineadas	
CM1000/cC	298	73	4 puntas alineadas	
Toray TGP-H 060	190	6.3	4 puntas alineadas	
		5,5 ^a		[128]
		5,8		[127]
Toray TGP-H 090	280	5,0	van der Pauw	
		6,2	4 puntas alineadas	
		5,6		[127]
Toray TGP-H 120	370	4,7		[127]
		4,8-7,2 ^b		[235]
Papel de tela de carbón	380	9		[127,128]

^a valor promedio entre las dos direcciones del plano
^b el valor más bajo corresponde a 0% de PTFE, el más alto a 40% de PTFE

La primera observación que se puede hacer es que las resistividades de los CM obtenida con el método de van der Pauw son ligeramente inferiores a las obtenidas con el método de 4 puntas alineadas. Una explicación de este resultado, es que la pintura de plata usada para realizar los cuatro contactos penetró parcialmente dentro de la muestra, lo que tendría el efecto de disminuir su resistividad. Por esta razón se considera que los resultados obtenidos con el método de 4 puntas son los más confiables.

La menor resistividad del CM1000 comparada con la del CM800 se puede explicar por el hecho de que la pirolisis de la resina fenólica lleva a una destrucción de la red polimérica y la formación de las capas hexagonales de carbón la cual se expande con el aumento de temperatura, alcanzando su límite de grafitización por encima de los 2500 °C. Debido a este proceso de grafitización, la conductividad eléctrica del carbón mesoporoso, la cual es similar a un aerogel de carbón, aumenta dramáticamente en la región de temperaturas entre 500 – 800 °C, también aumenta moderadamente después de 800 °C y alcanza un plateau a más altas temperaturas [236]. De este modo, aumentar la temperatura final de carbonización resulta en cambios en el material, que no solamente favorecen el aumento de la conductividad eléctrica [237], pero también incrementan el encogimiento (la densidad aumenta) [74], reduciendo la resistencia de contacto interpartícula y los contenidos de hidrógeno y oxígeno [236,238].

El valor de resistividad del CM1000 indica que es un buen candidato para su uso en celdas de combustible, así también como soporte para catalizadores electrodepositados [239].

La resistividad del carbón mesoporoso con capilares de 15 µm de diámetro (atravesando el material preferentemente en la dirección normal) y carbonizado a 1000 °C (CM1000/cC) [87] se reporta también en la Tabla 17. La resistividad del CM1000/cC es casi un factor dos más alta que la medida para el CM1000, lo cual es una consecuencia de la reducción del área superficial debido a la presencia de capilares, estimada en un 40 % del área geométrica.

Tabla 18: Resistividad eléctrica en el plano de varias capas difusoras comerciales medidas por la técnica de 4 puntas alineadas.

Muestra	Espesor (μm)	ρ_e (mΩ cm)
GDS2240 (lado fibras) - Ballard	242	29
GDS2240 (lado capa microporosa) - Ballard	242	31
MGL 200	236	6,2
LT1200 (lado fibras) - ETEK	188	40
LT1200 (lado capa microporosa) - ETEK	188	43
Toray030 10% PTFE	100	7,0
Toray060 10% PTFE	190	5,5

En la Tabla 18 se muestran los resultados de otras capas difusoras. Se puede ver que las capas difusoras más conductoras son siempre las de Toray. La conductividad de la GDS2240 que se usó como capa difusora anódica en los ensayos en celda del PdNi₂ es ligeramente superior a la del Toray pero del mismo orden que los CM1000. No se ven diferencias apreciables cuando se mide la resistividad de los materiales con capa microporosa del lado de esta capa o del lado de las fibras.

Con la adición de un 10 % de PTFE, no se apreciaron diferencias muy notables comparadas con las mismas capas difusoras sin PTFE. En general, la adición de PTFE no perjudica mucho las propiedades eléctricas del material ya que el PTFE se queda sobre las fibras y en el entrecruzamiento de estas. En otras palabras, no muchos puntos de contacto entre fibra desaparecen con la adición de este agente hidrofóbico, o por lo menos, un 10 % de PTFE no es suficiente para obtener una disminución significativa de la conductividad eléctrica.

Tabla 19: Resistividad eléctrica en el plano de varios CM con variantes en su síntesis (temperatura de carbonización de 800 °C).

Muestra	Espesor (μm)	ρ (mΩ·cm)
CM AcNa X1 = CM1000	254	38
CM AcNa X2	695	52
CM AcNa X8	447	13
CM AcNi X1	256	167
CM AcNi X2	465	16
CM AcNi X8	551	38
CM AcNi X16	679	30

En la Tabla 19 se muestran los resultados para varios CM con distintos catalizadores en su síntesis. En particular se probó un aumento la concentración de la concentración de AcNa o AcNi. Los resultados obtenidos son muy interesantes ya que se obtienen valores de resistividad eléctrica que se acercan a las capas difusoras comerciales con mayor conductividad. En particular el AcNaX8 y el AcNiX2 mostraron resistividad de unos 15 mΩ cm. Se atribuye estos cambios a un mayor grado de grafitización del carbón, pero un aumento demasiado importante de la concentración del catalizador conlleva a una separación de fase durante la etapa de polimerización de la resina RF. Esto parece ser la explicación de por qué la resistividad eléctrica vuelve a subir después de cierta concentración de catalizador. Es de notar que no figuran en los resultados los datos del AcNaX16 ya que no se logró formar un material en su forma monolítica estructurada debido a la separación de fase.

Se supone que el CM preparado es completamente isotrópico [237], es decir que las conductividades en el plano y a través del plano son iguales. En la Tabla 20 se compara la resistividad a través del plano con los valores reportados en la literatura para papel de carbón y tela de carbón disponibles comercialmente [128,127,235].

Tabla 20: Resistividad eléctrica a través del plano de varios materiales carbonosos usados como capa difusora.

Muestra	ρ (m Ω cm)	Referencias
CM800	215 ^a	Este trabajo
CM1000	38 ^a	Este trabajo
CM1000/cC	73 ^a	Este trabajo
Toray TGP-H-060	80	[127,128]
Toray TGP-H-090	80	[127]
Toray TGP-H-120	80	[127]
Toray TGP-H-120	95-270 ^b	[235]
Tela de carbón	132	[127]

^a: valores asumidos

^b: el valor más bajo corresponde a 0% de PTFE, el más alto a 40% de PTFE

El efecto del contenido de PTFE sobre la resistividad está ilustrado en la Tabla 20 para el papel carbón Toray TGP-H-120, considerando los resultados reportados por Lobato et al. [235]. Las resistividades en el plano y a través del plano aumentan de un factor 1.5 y 2.8 respectivamente cuando el contenido de PTFE pasa de 0% a 40%. Como consecuencia de ello, todas las resistividades del CM deben ser comparadas con materiales carbonosos comerciales que no tengan PTFE.

Los resultados de resistividad en el plano (Tabla 17) muestran que el CM1000 es entre 4 y 7 veces más resistivo que el papel Toray y la tela de carbón, y la diferencia es más de 10 veces comparando con el CM1000/cC. La resistividad más baja de las capas difusoras comerciales se debe a que están hechas de fibras de carbón orientadas mayoritariamente en la dirección del plano, de tal manera que la conductividad ocurre preferencialmente en esa dirección. Al contrario, cuando se comparan los valores de resistividades a través del plano, el CM1000 y CM1000/cC tienen menor resistividad que las GDL comerciales. La conducción de los electrones desde la zona catalítica hacia el colector de corriente se realiza mayoritariamente en esta dirección y por esta razón, se espera que el uso de CM preparado de esta forma mejorara la eficiencia de la celda. Para completar esta información, es necesario realizar el análisis de la resistencia de contacto entre la capa difusora y el colector de corriente, que se mostrará en la próxima sección.

La resistividad eléctrica también puede ser comparada con los CMO preparados por Joo et al. [240], a partir de fenantreno y sacarosa con un método de nano replicación usando sílice mesoporosa como plantilla. Estos autores reportaron resistencias en el plano de 54 y 202 $\text{m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ para los CMO preparados con fenantreno y sacarosa respectivamente, por arriba de los valores de 5.5 y 1.2 $\text{m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ obtenidos en este trabajo para el CM800 y CM1000, respectivamente. Este resultado puede ser asociado a un grado de grafitización más bajo (es decir un contenido de oxígeno más alto) del CMO comparado al CM monolítico.

5.1.5. Resistencia de contacto: efecto de la presión

En la Figura 71 se muestra el comportamiento de la resistencia de contacto en función de la presión aplicada entre una placa bipolar de grafito con el CM800, CM1000/cC, Toray TGP-H-090 y tela de carbón usando la configuración presentada en la Figura 45 y la Ecuación (57), en función de la presión aplicada. Para capas difusoras de papel de carbón, Nitta et al. [225] y Kleeman et al. [241] han mostrado que la resistividad a través del plano depende fuertemente de la compresión. En particular, la resistividad del Toray TGP-H-060 decrece de un factor seis entre 1 y 5 bar, pero se reduce a la mitad aumentando la presión de 5 a 15 bar [241]. En el caso de las muestras de CM, se supone que su resistividad a través del plano es independiente de la presión debido a su alto módulo de compresión. Por lo tanto, en el cálculo de la resistencia de contacto usando la Ecuación (56) se supone que el producto $\rho_{GDL}e_{GDL}$, que contribuye en una pequeña proporción de la resistencia total medida, permanece constante al cambiar la presión.

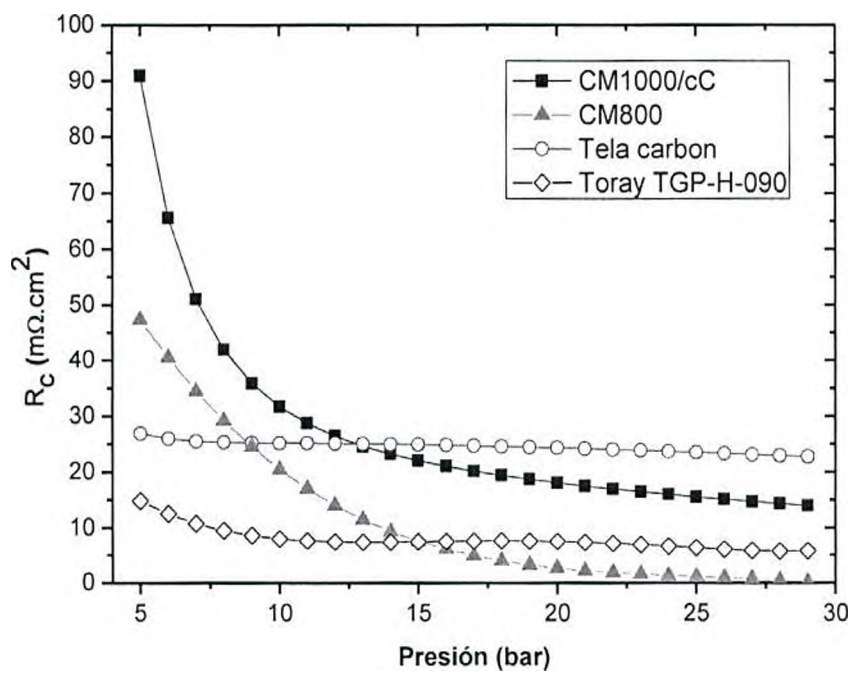


Figura 71: Resistencia de contacto como función de la presión para CM1000/cC (■), CM800 (▲), tela de carbón (○) y Toray TGP-H-090 (◊).

El decaimiento de la resistencia de contacto del CM800 al aumentar la presión sigue la misma tendencia observada para el papel carbón y la tela de carbón, pero es más pronunciada hasta los 10 bar. A presiones superiores a 15 bar, la resistencia de contacto grafito/CM800 se encuentra por debajo de la del grafito/Toray, y alcanza valores marcadamente menores a presiones por encima de 20 bar. La resistencia de contacto grafito/CM1000/cC es muy inferior a la del grafito/tela de carbón a presiones mayores de 15 bar, pero aún por encima de 25 bar es más alta que la del Toray. Sin embargo, la pendiente de la curva resistencia de contacto vs. presión para el grafito/CM1000/cC indicaría que a presiones más altas la resistencia de contacto podría alcanzar valores similares a los del grafito/Toray.

La diferencia en las resistencias de contacto entre el CM800 y CM1000/cC, que se mantiene constante arriba de 15 bar, se atribuye a la reducción del área de contacto de la PB con el CM1000/cC debido a la presencia de capilares en la superficie.

Estos resultados son interesantes en relación al uso del CM como GDL en una celda PEM, donde el stack se ensambla con presiones entre 10 y 20 bar para un desempeño óptimo [242]. La dependencia de la resistencia de contacto con la presión para el CM y Toray puede ser

explicada por las diferencias de modulo de compresión. El modulo de Young determinado por nanoindentación [243] de un CM similar al usado en este estudio, es aproximadamente 6.6 GPa, mientras que la determinación macroscópica del modulo de Young lleva a valores entre 1,8 GPa (estrés inferior a 3 MPa) hasta 4,8 GPa (estrés superior a 3 MPa) [244].

Se supone que este modulo es isotrópico en un CM mientras que las propiedades mecánicas del papel Toray son altamente anisotrópicas. Según Kleeman et al. [241], el papel carbón Toray en la dirección del plano de la capa difusora es mucho más duro que en la dirección transversal donde la porosidad domina las propiedades mecánicas. Por esta razón, el modulo de Young en la dirección del plano del material es aproximadamente 7 GPa, es decir, del orden de las fibras de carbón que componen el material, pero decrece a decenas de MPa en la dirección transversal.

Un reciente análisis de las propiedades mecánicas de Toray TGP-H-060/090 ha mostrado que, a bajas presiones, el modulo de Young en la dirección transversal de la capa difusora varía entre 1,4 MPa y 14 MPa, se mantiene constante a 14 MPa para presiones intermedias, y finalmente aumenta con la presión a altas presiones hasta llegar a valores de 30 MPa [245]. Por lo tanto, comparado con el CM, el papel carbón Toray es un material relativamente blando, y todavía son mucho más blandas las telas de carbón. Por esta razón la resistencia de contacto, como se puede observar en la Figura 71 para el papel Toray y la tela de carbón son casi constantes por encima de 5 bar. La resistencia de contacto de la tela de carbón siempre esta por encima de la del papel Toray. Esto se podría explicar por la rugosidad de la tela que es el doble de la del papel de carbón (ver Tabla 7).

Los altos valores de resistencia de contacto para los materiales mesoporosos a baja presión y su rápido decaimiento con el aumento de la presión pueden ser explicados considerando su alto modulo de compresión comparado con los GDL comerciales. Así, una presión de 10 bar aplicada sobre la capa de CM de 300 μm de espesor reducirá su espesor de aproximadamente 160 nm, que es del orden de magnitud de la rugosidad del CM (ver Sección 5.1.3). El decaimiento de la resistencia de contacto entre el carbón y la PB con el aumento de la presión, debido al aplanamiento de la superficie rugosa y el consiguiente aumento del área de contacto real, fue estudiado Mench et al. [147,246] y discutido en la Sección 2.4.6.

Los valores muy bajos de resistencia de contacto que se obtienen a altas presiones para el CM pueden ser explicadas en parte también por los errores de medición, cuya estimación fue del

10 % hasta 10 bar, más del 25 % arriba de los 25 bar y hasta un 50 % para presiones mayores a 29 bar. Estos errores se deben en gran parte al hecho que la la resistencia de contacto es proporcional a la diferencia de resistencias de las dos muestras utilizadas en el experimento (Ecuación (57)) y a medida que la presión aplicada aumenta, la resistencia medida entre los experimentos se va acercando, lo que aumenta el error experimental.

Como se puede ver en la Figura 72 la dependencia de la resistencia de contacto del Toray TGP-H-090 es similar a las reportadas por otros autores para esta capa difusora a base de papel de carbón con y sin PTFE® [128] en contacto con grafito.

No es posible realizar una comparación cuantitativa de la resistencia de contacto del Toray y de la tela de carbón con resultados publicados [128,134,222,224,247,248] porque se usaron otros materiales distintos al grafito como PB, tales como cobre [134] o acero inoxidable [222,247], o porque la capa difusora podía ser de otra marca [134,222,224] o tener algún contenido de PTFE [128,134,222,224].

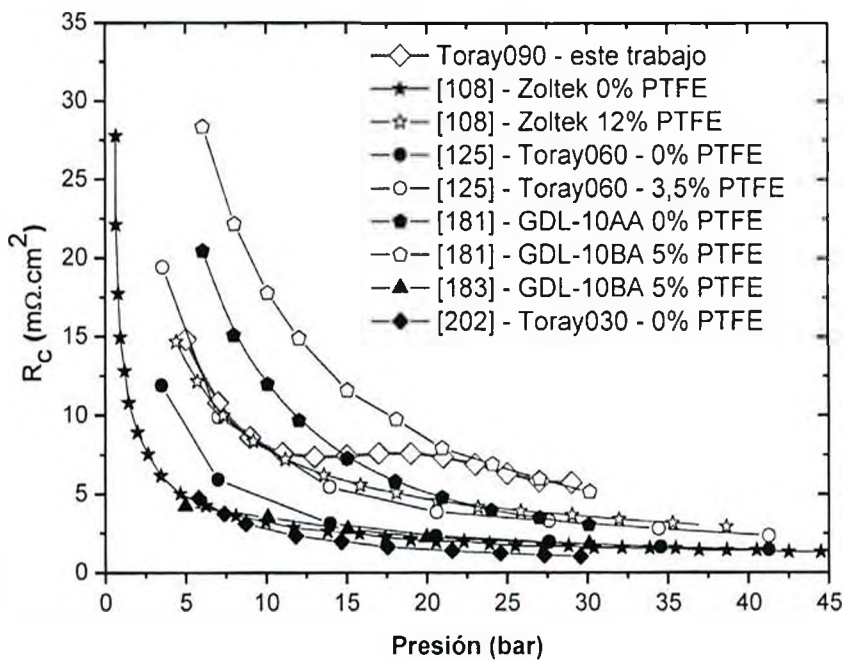


Figura 72: Comparación de la resistencia de contacto del papel Toray TGP-H-090 y otros materiales similares publicados en la literatura.

Los valores de resistencia de contacto reportados en la Figura 71 para Toray TGP-H-090 sin PTFE son similares a los reportados por Mathias et al. [128] para el Toray-TGP-H-060 con 3.5% de PTFE a presiones hasta 12 bar, y son dos veces más altas que los del Toray TGP-H-060 sin PTFE. Probablemente, las diferencias se deban en parte a la diferente rugosidad de las PB de grafito utilizadas en los experimentos.

Se pudieron observar grandes diferencias entre el mismo material (Toray TGP-H-060) con y sin tratamiento hidrofóbico. La adición del agente hidrofóbico aumenta sensiblemente la resistencia de contacto mientras que en la Sección anterior, se había visto que las resistencias *bulk* no se veían tan influenciadas por esta adición. Este se debe a que el PTFE se queda en parte sobre las fibras y en los entrecruzamientos de estas lo cual reduce el contacto entre grafito y fibras de carbón mientras que con el método de 4 puntas, los contactos eléctricos penetran en parte el material.

5.1.6. Permeabilidad a agua y soluciones de metanol

La permeabilidad hidráulica medida para una solución 5M de metanol en el CM800 a 20°C es de $K = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$. Este valor permite calcular la permeabilidad intrínseca usando la Ecuación (27) y los valores de $\mu = 1,5 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ y $\gamma = 9,53 \text{ kN m}^{-3}$ como viscosidad dinámica y peso específico (correspondiente a la densidad multiplicado por gravedad) de la solución de metanol [249]. El valor calculado de permeabilidad intrínseca es $k = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ m}^2$.

La permeabilidad intrínseca del papel de carbón Toray TGP-H-090 sin PTFE (porosidad = 0.78) es de $8,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ [250] cinco órdenes de magnitud más alto que el carbón mesoporo. Este resultado es esperado, ya que el carbón Toray posee poros más grandes. Por esta razón, es importante estimar la eficiencia del carbón mesoporoso como capa difusora en una DMFC calculando el número de moles de metanol que puede alcanzar la superficie catalítica después de permear a través de una capa de carbón mesoporoso de 200 μm de espesor. Usando la ley de Darcy (Ecuación (24)), una caída de presión correspondiente a una diferencia de altura de 10 cm y una conversión completa del metanol a CO_2 , una solución 5M de metanol sería capaz de generar una densidad de corriente de 15 mA cm^{-2} .

Para metanol puro, la densidad de corriente para las mismas condiciones podría alcanzar los 74 mA cm^{-2} lo que está cerca del estado del arte para celdas DMFC pasivas [251]. El desempeño podría ser mejorado aumentando la diferencia de presión o, preferencialmente, usando el carbón mesoporoso con capilares, lo que haría aumentar la permeabilidad intrínseca hasta $1,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ [87].

Con el valor de permeabilidad determinado, se usó la Ecuación (27) de Carmon-Kozeny para calcular un diámetro promedio de partícula usando V_p ($1,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) obtenido de la isoterma BET y $V_c = 0,690 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ el volumen específico del carbón compacto, medido por Bruno et al. [243]. La porosidad calculada del CM800 es $\epsilon = 0,62$, valor que esta dentro del intervalo de validez de la ecuación de Kozeny-Carman. Usando la Ecuación (28), se calculó el diámetro promedio de partícula de $d = (43 \pm 13) \text{ nm}$.

Este valor es comparable al calculado con la imagen SEM (Figura 68) donde se observa tamaños de partículas entre 60 y 80 nm.

Por otro lado, la Ecuación (28) se usa también en su forma original, la cual supone un medio poroso formado por capilares cilíndricos paralelos a la dirección del flujo. En este caso el diámetro de los capilares, d_p , reemplaza el diámetro de partícula en la Ecuación (28), y el resultado ($d_p = 43 \text{ nm}$) es coherente con la distribución de poro mostrada en la Figura 65.

5.1.7. Mojabilidad y penetración de agua y soluciones acuosas de metanol

Los ángulos de contacto de una gota de agua y una solución acuosa de metanol 1 M sobre Toray TGP-H-090, HOPG y carbón vítreo permanecen constantes hasta 30 s después del contacto con la superficie mientras en el caso del CM los ángulos de contacto decrecen muy rápidamente y el proceso de imbibición se completa en unos pocos segundos. La imbibición se vuelve más lenta cuando el CM está parcialmente lleno de líquido como lo muestra la Figura 73 donde una segunda gota fue depositada en la misma región donde la primera gota ya penetró. No se observó diferencia significativa entre los procesos de imbibición en el CM800 y el CM1000.

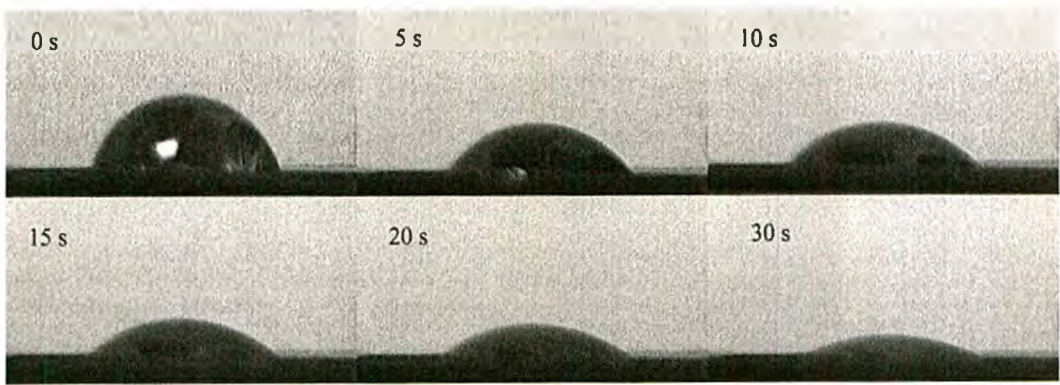


Figura 73: Evolución en el tiempo de una segunda gota depositada sobre el sustrato CM800.

En la Tabla 21 se resumen los ángulos de contacto determinados para todos los sustratos. Los ángulos de contacto para el carbón vítreo y el HOPG son ligeramente inferiores a 90° lo que indica un comportamiento hidrofílico y son constantes en el tiempo para ambos fluidos, como es de esperar para estructuras no porosas. La imbibición del fluido no se observó para el Toray TGP-H-090, un papel de carbón poroso compuesto de fibras de carbón sin recubrimiento de PTFE. La naturaleza hidrofóbica, revelada por los ángulos de contacto para las dos soluciones, explica porque las gotas no penetran el material. Benziger et al. [253] concluyeron que debe aplicarse un mínimo de 1200 Pa de presión para iniciar el mojado de un Toray TGP-H-120, permitiendo que fluya agua a través del mismo.

Tabla 21: Angulo de contacto para agua y metanol 1 M sobre diferentes superficies carbonosas.

Muestra	Angulo de contacto (agua)	Angulo de contacto (metanol 1M)	Referencia
HOPG	85 ± 4	74 ± 2	Este trabajo
Carbón vítreo	76 ± 4	70 ± 4	Este trabajo
Toray TGP-H-090	155 ± 5	135 ± 5	Este trabajo
Toray TGP-H-090	104 ± 4		[252]
Toray TGP-H-060 ^a	135		[128]
Toray TGP-H-120	115 ± 3		[253]
CM800 ^b	74 ± 2	68 ± 2	Este trabajo
CM	141		[120]
CM	81		[254]
CMO	79.1 ± 1.5		[255]
CMO	38.4		[256]

^a: Avanzando/retrocediendo

^b: Valores iniciales ($t = 0$)

Los valores de ángulo de contacto reportados para el Toray TGP-H-090 y otros materiales parecidos y sin tratamiento con PTFE muestran valores en un rango bastante amplio, pero siempre son superiores a los 100° [128,252,253]. Para materiales también a base de fibras de carbón, Ihonen et al. [257] encontraron valores de ángulo de contacto para agua de aproximadamente 154° (aún cuando el contenido de PTFE pasa de 10 a 30 % wt). Un valor similar fue encontrado por Konduru [258] que además analizó el efecto de temperatura (25, 55 y 85°C) sin detectar variaciones significativas del ángulo de contacto en todas las capas difusoras probadas.

Gurau et al. [120] han notado que los grandes ángulos de contacto no podían ser explicados por la presencia de agentes hidrofóbicos adentro de los poros del GDL, pero si por la contribución de rugosidades superiores a $1\text{ }\mu\text{m}$ sobre la superficie del GDL.

En el caso de la superficie de los CM, la rugosidad superficial es mucho menor que este valor limite y, por consecuencia, el ángulo de contacto inicial es más bajo que el observado para Toray TGP-H-090, y el material es claramente hidrofílico. Un comportamiento similar fue reportado para CM y CMO con tamaño de poros más chicos [254-256,259] a excepción de un reciente estudio de Cao et al. [254] donde se observa un comportamiento súperhidrofóbico para un CM preparado a partir de una resina fenólica y usando una plantilla de Pluronic 127. Cabe destacar que este CM tiene un tamaño de poro uniforme de $2,2\text{ nm}$ y un volumen de poro de $0,12\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, lo que lleva a un comportamiento de mojado totalmente diferente al de nuestro CM.

Un análisis más detallado del ángulo de contacto dinámico sobre el CM se muestra en la Figura 74 donde se ve claramente que soluciones acuosas de metanol en el rango de concentración de 2-3 M apenas mojan la superficie del CM mientras que para concentraciones más altas, incluso metanol puro, la solución moja y penetra el CM sin la formación de una gota.

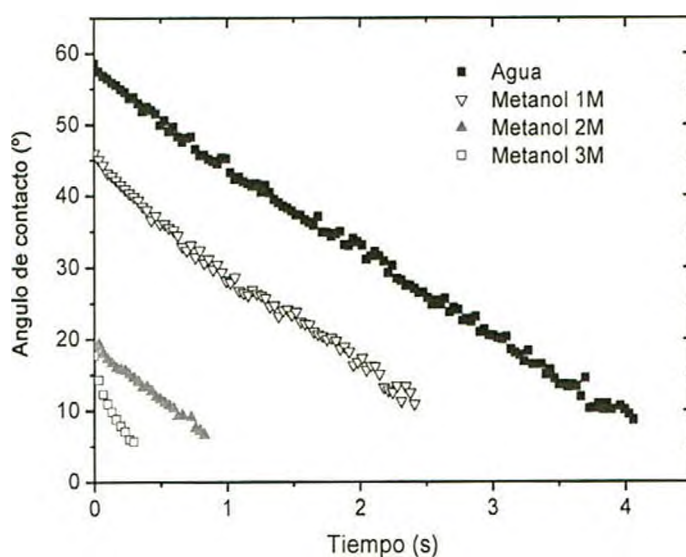


Figura 74: Angulo de contacto dinámico para agua y soluciones acuosas de metanol sobre CM1000: (■) agua, (▽) metanol 1M, (▲) metanol 2M, (□) metanol 3M.

Los resultados del presente trabajo, muestran una dinámica similar a la publicada por Clarke et al. [208] quienes estudiaron el mojado y la imbibición de agua de soluciones de glicerol (teniendo casi la mitad de la tensión superficial del agua) sobre una membrana filtrante microporosa, con un diámetro de poro de 0,1 a 0,65 μm , fabricada a partir de mezcla de ester de celulosa. Observaron una gran diferencia en la cinética de imbibición, siendo dos órdenes de magnitud más rápido para el líquido con tensión superficial más baja.

La tensión superficial del agua pura es de $72,01 \text{ mN m}^{-1}$ a 25°C y decae abruptamente con la concentración de metanol, alcanzando la mitad de este valor para una solución de metanol de concentración cercana a los 12 M y $22,51 \text{ mN m}^{-1}$ para el metanol puro a 25°C (Figura 75 y [260]).

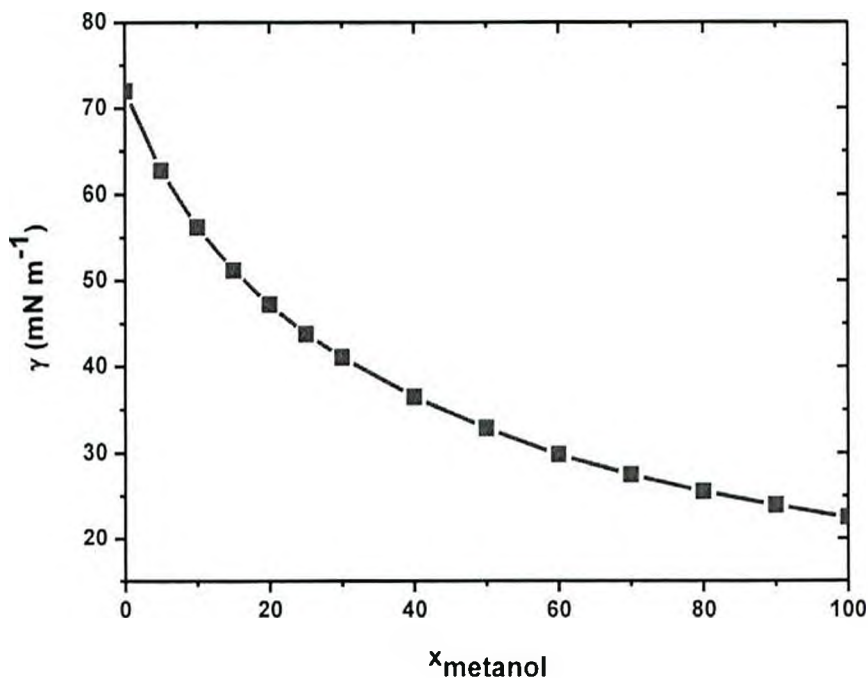


Figura 75: Tensión superficial a 25 °C para mezclas agua/metanol. Adaptado de [260].

Por esta razón, la relajación del ángulo de contacto de una solución concentrada de metanol se espera que ocurra en un periodo de tiempo menor a 10 ms, lo cual está por debajo del límite accesible con el dispositivo experimental utilizado. Por esta razón, se optó por estudiar el mojado e imbibición con un fluido mucho más viscoso, como el glicerol. Los resultados se muestran en la Figura 76.

Starov [203] desarrolló un modelo, detallado en la Sección 3.4, que considera, simultáneamente el incremento del radio de la base de la gota durante el mojado y su decaimiento durante la imbibición. Este modelo fue detallado en la Sección 3.4. Bajo mojado parcial (ver Figura 39), el proceso ocurre en tres etapas.

- 1) el ángulo de contacto decrece mientras el radio de la base de la gota aumenta.
- 2) el radio de la base de la gota queda constante mientras el ángulo de contacto decrece linealmente con el tiempo.
- 3) el radio de la gota decrece hasta que la gota desaparece.

Hilpert y Ben-David [210] desarrollaron un modelo detallado del mojado e imbibición que reconoce las tres etapas descritas por Starov, nombrándolas como IDA, CDA y DDA.

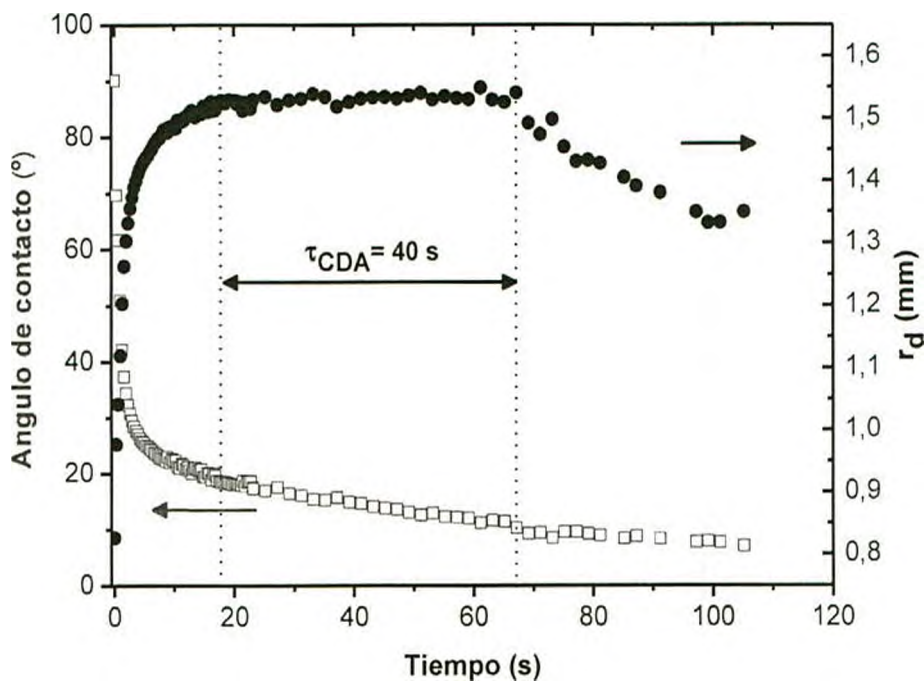


Figura 76: Ángulo de contacto dinámico (□) y radio de la base (●) de una gota de glicerol sobre el CM1000.

La dependencia en el tiempo del ángulo de contacto y del radio de la gota puede servir para obtener los parámetros característicos del material mesoporoso, como se mencionó en la Sección 3.4.

Se procedió a usar los resultados obtenidos sobre una muestra de CM1000 con glicerol ($\frac{\gamma}{\eta} = 1,05 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$ y $V_0 = 1,19 \times 10^{-9} \text{ m}^3$) aplicando el procedimiento descrito por Starov con el propósito de determinar el valor del factor de lubricación ω . Se obtuvieron los siguientes valores: $R_0 = 0,07633 \text{ cm}$, $\tau = 9,7597 \times 10^{-4} \text{ s}$ y $n = 0,07353$. De estos valores y usando la Ecuación (38) se obtiene $\omega = 1,89 \times 10^{-2}$, que es un valor un poco mayor a los obtenidos por Starov [203] pero del mismo orden de magnitud. Como lo habían remarcado los autores, la presencia de rugosidad cambia las condiciones de mojado. Esto podría explicar las diferencias obtenidas pues seguramente los valores de rugosidad del CM y de los materiales usados por Starov son distintos.

Starov et al. [203,204] hicieron este tratamiento suponiendo un sustrato poroso saturado de líquido cuyo espesor es muy inferior al tamaño de la gota. Se debería repetir el experimento

con un espesor de material mucho menor al tamaño de la gota. En nuestro caso, el espesor de la capa porosa era de 300 μm , lo cual no es tan despreciable frente a una gota de aproximadamente 0.8 mm de altura inicial.

Se probó usar la Ecuación (39) para calcular valores de permeabilidad a partir de los datos medidos de la Figura 76. No se pudo extraer conclusiones de este análisis (se obtuvieron valores de permeabilidad negativa) ya que el modelo, desarrollado para una capa porosa de espesor pequeño comparado con el tamaño de la gota de modo que la muestra este llena de líquido, no se cumple en nuestro caso.

A partir del desarrollo de Denesuk et al. [211] se pudo elaborar una tabla comparativa de los τ_{CDA} que se obtienen a partir de la Ecuación (47) para distintos radios de poro (en el intervalo de tamaños de poro del CM) usando por un lado la permeabilidad intrínseca determinada experimentalmente (ver Sección 5.1.6) y por otro lado la permeabilidad específica definida por Denesuk en la Ecuación (45). Además, se supone que el ángulo del líquido dentro del poro es $\theta = 0$, es decir que el líquido moja perfectamente la pared de los poros y que, el CM siendo isotrópico, $a_p = \epsilon$, es decir que la porosidad superficial es igual a la porosidad *bulk*.

Tabla 22: Valores calculados de τ_{CDA} para distintos valores de radio de poro usando el valor de permeabilidad k experimental o obtenido con el modelo de Denesuk.
 $\frac{\gamma}{\eta} = 1,05 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$, $V_0 = 1,19 \times 10^{-9} \text{ m}^3$, $\epsilon = 0,62$, $R = 1,52 \times 10^{-4} \text{ m}$.

$r_p \text{ (nm)}$	$\tau_{CDA} \text{ (s)}$		$k_{Denesuk} \text{ (m}^2\text{) } \times 10^{-17}$
	$k_{exp} = 1,70 \times 10^{-17} \text{ m}^2$	$k_{Denesuk}$	
30	528	31	6,98
25	305	38	4,84
20	156	47	3,10
15	66	63	1,74

Experimentalmente, se obtuvo $\tau_{CDA} \approx 40 \text{ s}$, tiempo durante el cual el radio de la gota no varía más del 0,8 %.

La distribución de tamaño de poro determinada por adsorción de nitrógeno (ver Sección 5.1.1) tenía su máximo para radios entre 20 y 25 nm. Los valores estimados con el modelo de

Denesuk utilizando la Ecuación (47) con el valor de permeabilidad intrínseca determinado experimentalmente, predicen tiempos más largos que los observados experimentalmente, y todavía podrían ser más largos si el ángulo de contacto del líquido con la pared del poro difiere de cero. Una posible explicación a esta discrepancia es que el tamaño de poro efectivo difiere del tamaño determinado por adsorción de nitrógeno, aunque la explicación más plausible es que se debe a la dificultad de modelar adecuadamente el proceso complejo de mojado/imbibición ya que los grupos superficiales de los materiales pueden influenciar la medida.

Con el objetivo de verificar el modelo para un material menos complejo, se aplicó el mismo cálculo para interpretar los datos experimentales de Clarke et al. [208] para el mojado/imbibición. Se seleccionaron los resultados de mojabilidad de una mezcla de agua, glicerol y hexileno glicol sobre una membrana filtradora de $0,22\ \mu\text{m}$ de diámetro y con una porosidad $\varepsilon = 0,75$. El espesor de esta membrana es de $150\ \mu\text{m}$.

En la Figura 77 se muestra los resultados que se obtuvieron de la evolución temporal del ángulo de contacto y del radio de la gota (datos experimentales: $\frac{\gamma}{\eta} = 1,05\ \text{m s}^{-1}$, $V_0 = 1,08 \times 10^{-13}\ \text{m}^3$).

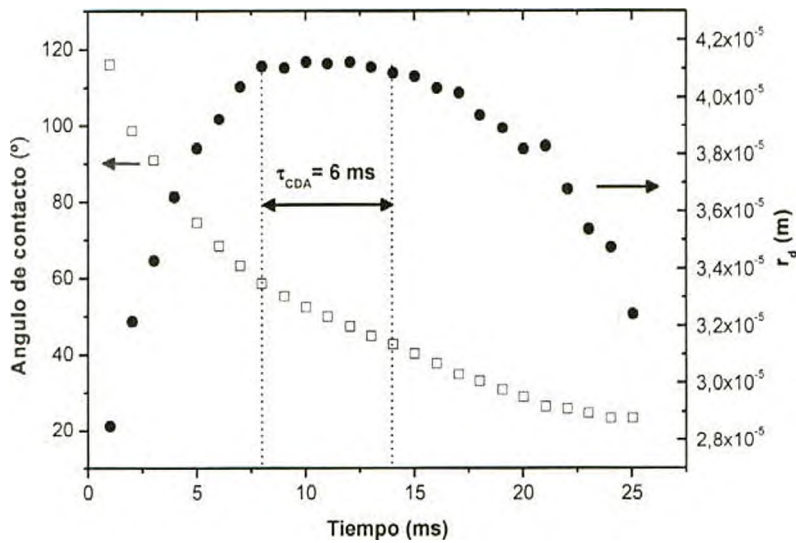


Figura 77: Resultados experimentales de Clarke et al. [208].

Con estos datos experimentales y usando la Ecuación (48) se calculó el $\tau_{CDA} \approx 13\ \text{ms}$, es decir dos veces más que el resultado experimental de 6 ms. El acuerdo puede considerarse

razonable teniendo en cuenta las suposiciones del modelo. Como vimos anteriormente con el caso del CM, el modelo tiende a sobreestimar τ_{CDA} .

En el caso del CM, usando la Ecuación (48) con un τ_{CDA} de 40 s se obtiene un radio de poro de 23.5 nm (usando el valor de permeabilidad definida por Denesuk en la Ecuación (45)), muy cercano al valor establecido por adsorción de nitrógeno.

La razón por la cual se obtuvieron valores más altos con el modelo de Denesuk surge en un principio del uso de la permeabilidad intrínseca experimental cuyo valor puede ser un poco distinto del real debido a los errores de medición (ver Sección 4.1.4).

Para ajustar los datos experimentales con las predicciones del modelo de Denesuk, el valor de permeabilidad intrínseca debería ser un poco más del doble del valor determinado en la Sección 5.1.6. En este caso, el valor de permeabilidad específica del modelo de Denesuk determinado a partir del τ_{CDA} es de $4,28 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ (el valor experimental es de $1,70 \times 10^{-17} \text{ m}^2$).

5.1.8. Formación de agua a nivel microscópico

Además de este estudio amplio del mojado e imbibición sobre los CM, se propuso usar el microscopio electrónico de barrido en su modo ambiental para estudiar la condensación de gotas de agua sobre la superficie. Vale aclarar que la condensación es un fenómeno bien distinto al mojado/imbibición. La idea era ver si se podía extraer alguna información sobre el ángulo de contacto a nivel microscópico o bien tratar de ver en qué zonas se formaban las gotas de agua. En la Figura 78 se muestra una de las imágenes que se obtuvieron mediante esta técnica.

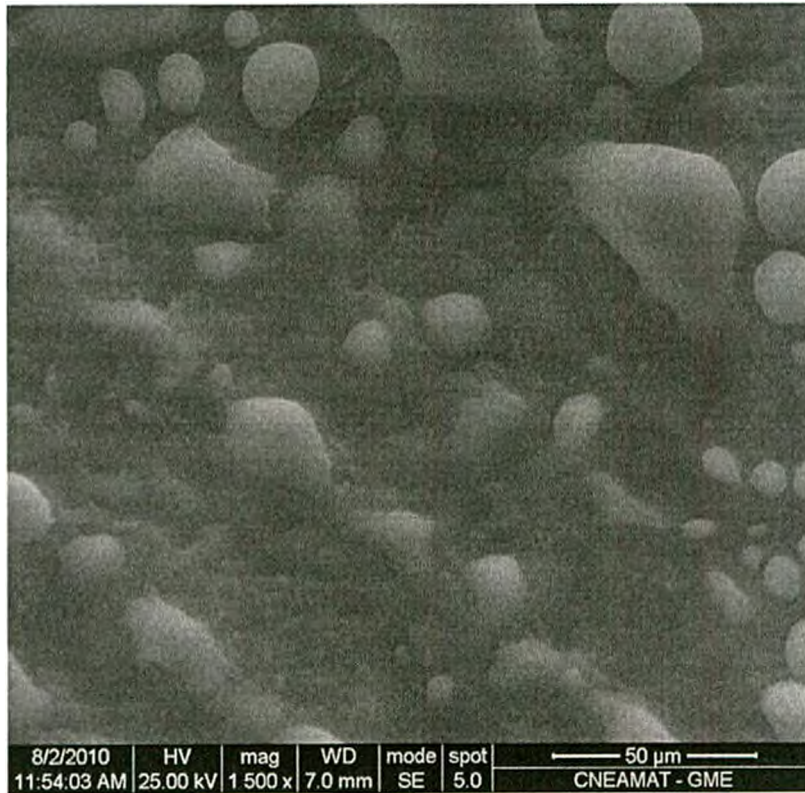


Figura 78: Imagen SEM ambiental de la condensación de gotas sobre el CM800.

Se puede observar que las gotas se formaron en los defectos de la superficie, pero no se pudo observar la formación de la gota directamente a la salida de un poro, ya que su tamaño es demasiado chico. Tampoco fue posible sacar un ángulo de contacto promedio, ya que las gotas no se formaban con una geometría esférica y además existe un fenómeno de coalescencia, cuando las gotas crecen, entran en contacto con una gota vecina y se forma una gota más grande.

5.1.9. Sorción de agua

En la Figura 79 se representan los datos de sorción de agua obtenidos sobre el CM800. Cada punto corresponde a un estado estacionario de sorción cuando no se detectaba más cambio en la masa de la muestra.

La isoterma es del tipo III (ver Figura 36), a la diferencia de la isoterma de adsorción obtenida con N_2 que era de tipo IV. Esta diferencia puede ser explicada por la diferencia de polaridad del

adsorbato como se explicará en detalle más adelante.

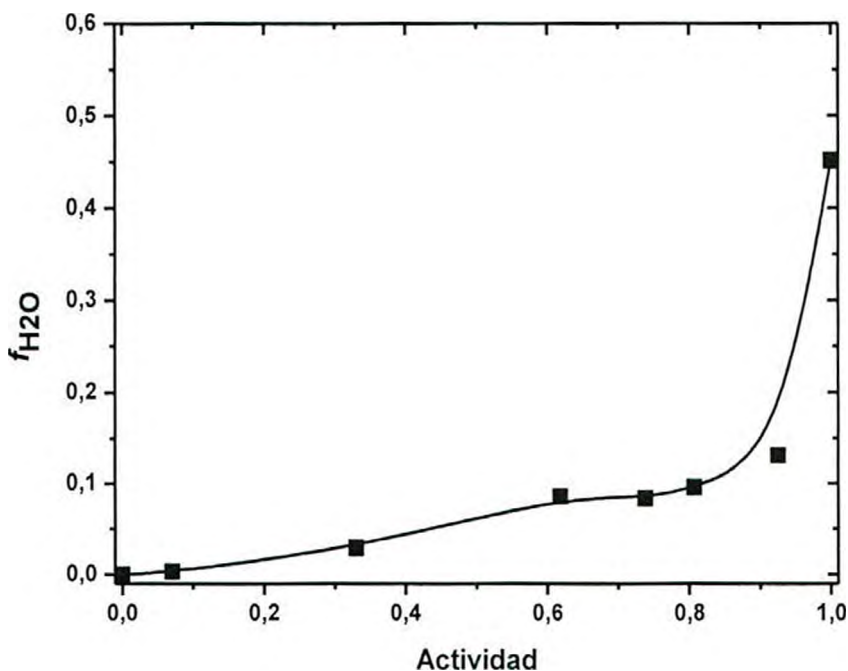


Figura 79: Sorción de agua en CM800.

La forma de la isoterma es casi lineal hasta una actividad de agua de 0,85 y luego aumenta de forma exponencial.

Como se ha comentado en la Sección 3.3.2, a partir de valores intermedios de actividad de agua, la sorción de agua se debe a la formación de multi capas de moléculas de agua cerca de los sitios hidrofílicos y luego a una condensación capilar cuando los agregados de agua son suficientemente grandes para coalescer.

La actividad de agua a la cual aumenta rápidamente la cantidad de líquido absorbido corresponde al fenómeno de capilaridad. De este valor se puede usar la Ecuación (30) para calcular un valor de radio de poro del capilar (esta Ecuación supone un poro de forma cilíndrica). Como el incremento se produce entre 0,85 y 0,90 de actividad de agua, se estima que el radio del poro está entre 3 y 5 nm, en buen acuerdo con la distribución de tamaño de poro determinado por SANS (ver Figura 66).

En la Figura 80 se muestra que la sorción de agua es relativamente lenta. Solo a partir de unas

500 horas se alcanza el plateau de sorción. Esta cinética se podría explicar por el uso de un carbón mesoporoso monolítico. La adsorción debería ser más rápida para un material en polvo.

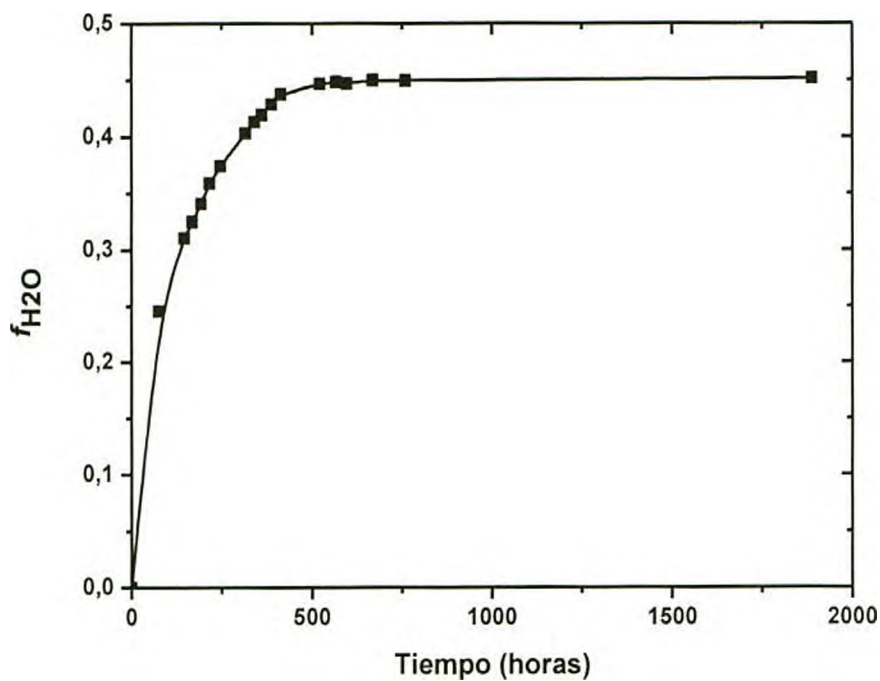


Figura 80: Dinámica de la sorción de agua (actividad = 1) para el CM800.

Un estudio de Soboleva et al. [195] reportó isotermas de sorción de vapor de agua (adsorción y desorción) realizadas sobre dos tipos de carbones (Vulcan XC -72 y Ketjen Black) así también sobre los mismos materiales con Pt depositado. Es interesante comparar estos materiales con el CM ya que ambos pueden servir como soporte catalítico. En la Figura 81 se muestra la comparación de los datos de literatura (solo la curva de adsorción) correspondientes a materiales en polvo y los datos del CM monolítico.

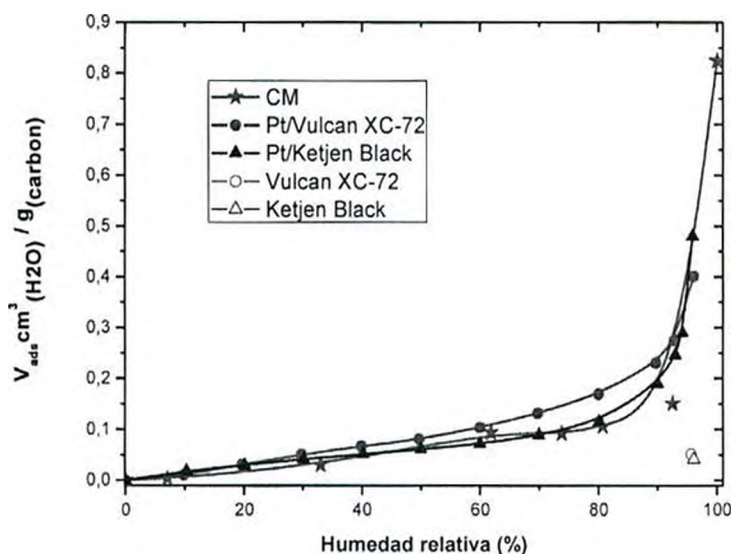


Figura 81: Sorción de agua para el CM y datos de Soboleva et al. [195] para carbones comerciales (Vulcan XC-72 y Ketjen Black) con y sin Pt.

La capacidad de adsorción de los polvos de carbón (Vulcan y Ketjen) fueron muy bajas ($\approx 0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{carbón}}^{-1}$) para el único punto experimental informado cerca del 95% de humedad relativa. Los autores atribuyen estos resultados a la naturaleza hidrofóbica de los materiales, aún cuando se reportaron ángulos de contacto de 84° y 79° [261] para el Ketjen Black y el Vulcan XC-72, respectivamente.

Se observa que cuando se deposita Pt sobre los carbones, pasan a ser materiales más hidrofílicos, debido a las propiedades de mojado del Pt. Las isothermas son del tipo III (ver Figura 35), con baja sorción a humedades relativas bajas y un aumento exponencial para rangos más altos de humedad. Este tipo de isoterma, como la del CM, es característica de interacciones intermoleculares fuertes del gas (como es el caso del vapor de agua debido a la formación de enlaces hidrógeno), e interacciones débiles entre el gas y el adsorbato (como son las interacciones entre las moléculas de agua y la superficie poco polar del negro de carbón).

Los resultados de Soboleva et al. [195] muestran que el Pt/Ketjen Black adsorbe más agua que el Pt/Vulcan XC-72 en el intervalo de humedad de 30 a 90 %, probablemente debido a la fracción más grande de mesoporos en los cuales ocurre la condensación capilar, como se había mostrado con las curvas de distribución de tamaño de poro (Figura 13) y a la diferencia de hidrofobicidad del CM comparado con el CV y el KB.

5.2. Caracterización de los catalizadores de PdNi₂

Para resumir porque se decidió estudiar el PdNi₂ como catalizador catódico en una DMFC, se van a dar a continuación un resumen de la caracterización de este material.

La caracterización morfológica y la composición de PdNi₂/CM y PdNi₂/CV indican un grado de aleación del Ni más alto y un tamaño de partícula menor en el caso del soporte de CM, como resultado de su superficie específica más alta y la presencia de grupos superficiales que mejoran la aleación del metal.

Las caracterizaciones electroquímicas indican que el catalizador de PdNi₂ soportado sobre CM da sobrepotencial más bajo para la misma densidad de corriente, comparado con al catalizador soportado sobre CV. Los parámetros cinéticos para la RRO para el PdNi₂/CM muestran que es capaz de lograr la reducción a una velocidad muy similar a aleaciones a base de Pd y Pt reportadas en la literatura como estado del arte, con la ventaja de una carga de metal muy baja. Esto podría ser el resultado de una mejor dispersión de las nanopartículas de PdNi₂ y del mayor grado de Ni aleado en el catalizador PdNi₂/CM.

Finalmente, los resultados de DEMS realizados por primera vez sobre estos catalizadores que se muestran en la Figura 82 indican que el PdNi₂ no tiene actividad para la oxidación de metanol en el intervalo 0 – 1.4 V vs ENH.

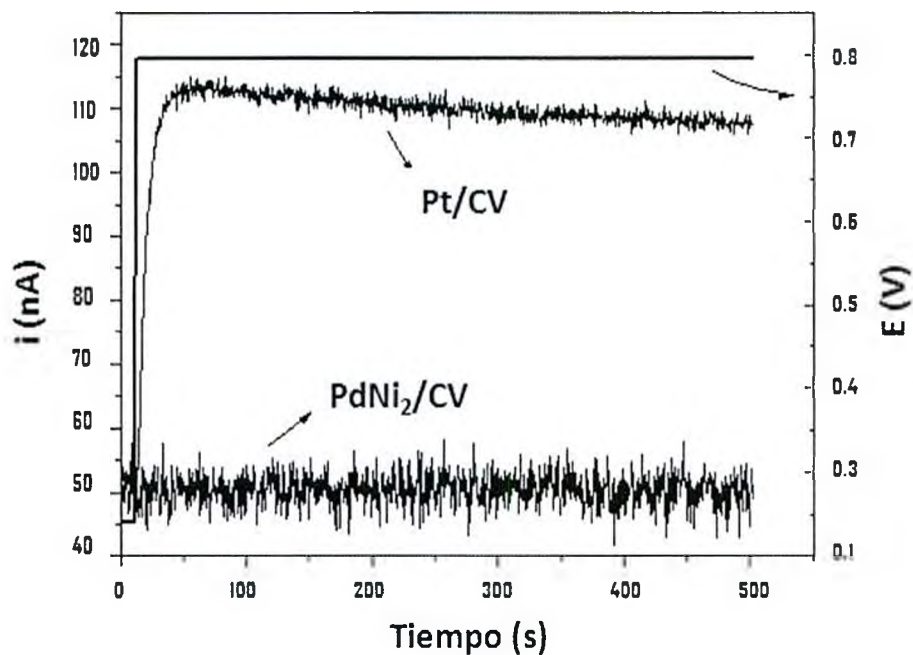


Figura 82: Evolución en el tiempo de la corriente iónica del DEMS correspondiente al CO₂ ($m/z = 44$) para una solución 0.5 M CH₃OH / 0.5 M SO₄H₂ solución para los catalizadores de Pt/CV y PdNi₂/CV.

En resumen, los resultados muestran claramente que el catalizador de PdNi₂/CM es apropiado para ser un catalizador catódico en una DMFC donde se requiere una alta actividad para la RRO y una buena tolerancia al metanol. Más detalles se pueden encontrar en la referencia [262].

5.3. Estudio del CM como soporte catalítico - Pruebas en celdas de combustible

5.3.1. Pt/CM como electrodo en celdas PEM alimentadas con hidrógeno

Se realizaron ensayos en celda de los catalizadores de Pt preparados sobre CM y CV. A modo de información, en la Figura 83 se muestra una imagen TEM con la distribución de tamaño de partícula correspondiente al catalizador Pt/CM.

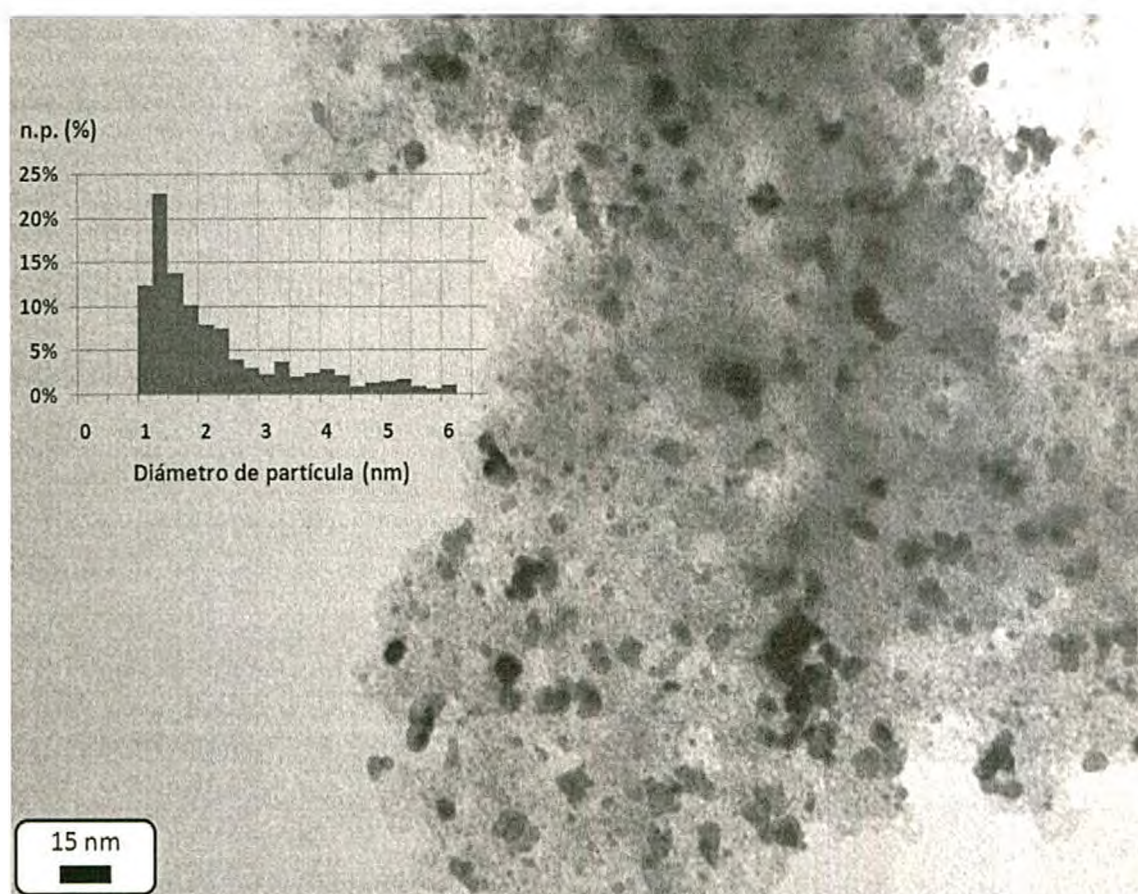


Figura 83: Imagen TEM del catalizador de Pt sobre CM con la distribución del diámetro de partícula basado en la observación de 944 partículas.

La distribución del diámetro de partícula tiene su máximo entre 1 y 2 nm. El diámetro promedio de partícula calculado fue de 3,1 nm.

Algunos autores analizaron la distribución del tamaño de partículas del catalizador de Pt sobre CV [263,264]. Para el Pt (10 wt %) de la compañía ETEK, se encontró un diámetro de partícula entre 2 y 3 nm [263]. Para el mismo Pt comercial, pero con una carga del 20 wt %, otros autores [264] determinaron mediante imágenes SEM indicaron un tamaño de partícula uniformemente distribuido cercano a los 3 nm.

La preparación de Pt sobre CM produce tamaños de partícula ligeramente inferiores que los obtenidos sobre CV. El incremento de superficie catalítica obtenida por la mayor dispersión de las partículas de catalizador ayuda a tener una mayor actividad catalítica [265].

En la Figura 84, se muestran las curvas de polarización obtenidas para el Pt/CM usado tanto como ánodo como cátodo y el Pt/CV. Los resultados son muy interesantes. La máxima potencia se obtuvo para el Pt / CM usado como ánodo. El Pt / CM como cátodo presenta un desempeño ligeramente inferior al del Pt / CV comercial.

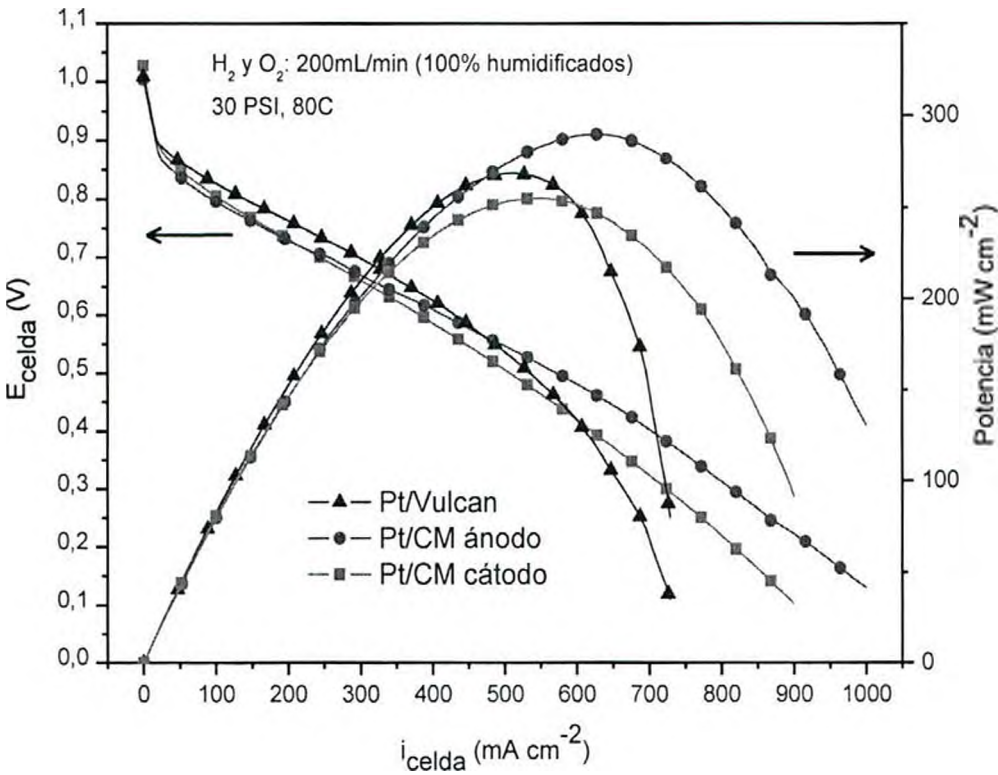


Figura 84: Curva de polarización para 3 configuraciones diferentes: Triángulos: A = Pt/CV, C = Pt/CV; Cuadros: A = Pt/CM, C = Pt/CV; Círculos: A = Pt/CV, C = Pt/CM. A = Ánodo; C = Cátodo.

El hecho de que el soporte mesoporoso funcione mejor en el ánodo que en el cátodo se podría explicar por el hecho que la microporosidad del CM (muy superior a la del CV) (ver Tabla 4 y Tabla 16) no favorece la eliminación del agua. Soboleva et al [195,51] estudiaron el rol de los microporos y mesoporos en la sorción de agua y la actividad en celdas de combustible y concluyeron que poros con un tamaño inferior a 20 nm facilitan la adsorción de agua por condensación capilar, mientras que una distribución de tamaño de poro más centrada en la zona de los mesoporos (como es el caso del CV, cuya distribución es más ancha que la del CM), ayudaba a repeler el agua. También, la naturaleza hidrofílica del CM (ver resultados de ángulo de contacto), podría explicar que no sea tan adecuado para ser usado en el cátodo de una celda de combustible PEM, pues se puede producir la inundación parcial del electrodo.

En resumen, estos resultados muestran que se obtienen mayores densidades de corriente usando el CM tanto en el cátodo que en el ánodo en comparación con el CV, lo que indicaría que en el CM el transporte de masa está globalmente facilitado.

Antolini [98] también explicó que la distribución de tamaño de poro, y en particular el contenido de mesoporos era muy importante para el uso de este tipo de materiales en celdas de combustible. Concluyó que un soporte carbonoso debía tener una alta mesoporosidad, en el rango de 20 a 40 nm, para permitir una alta superficie específica accesible para el combustible.

Marie et al. [83] explicaron el efecto del tamaño de poro preparando dos tipos de aerogeles y desconvolucionando la curva de polarización en tres contribuciones: las pérdidas por cinética, las pérdidas óhmicas y las pérdidas por transporte de masa. Encontraron que cuanto mayor era la porosidad en la región de los mesoporos, menor era la limitación para transporte de masa. Estos resultados están generalmente asociados con la difusión del oxígeno. Estos autores no encontraron diferencias en las pérdidas cinéticas y óhmicas para las dos distribuciones de poro.

En resumen, los carbones mesoporosos presentan la ventaja de tener una alta superficie específica con un alto contenido de mesoporos que permiten tener una alta dispersión de las partículas catalíticas y su estructura facilita el transporte de masa a altas densidades de corriente. Sin embargo, si estos materiales presentan un gran proporción de microporos, esto podría resultar perjudicial ya que favorecen la retención de agua y se podría llegar a la inundación de la celda en la parte catódica de la misma.

De esto derivan las propuestas de usar una capa microporosa adicional además de la capa difusora.

5.3.2. PdNi₂/CM como cátodo en DMFC

El catalizador de PdNi₂ fue sintetizado sobre dos soportes: CV y CM. Para comparar con los productos comerciales, se estudió un catalizador Pt/CV.

Se probaron varias concentraciones de metanol (de 1 a 5 M), a tres temperaturas distintas (25, 50 y 75 °C) y alimentación con oxígeno puro o aire (30 cm³ min⁻¹ sin humidificación).

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las curvas de polarización.

Resultados para el PdNi₂/CV

En la Figura 85 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el catalizador PdNi₂/CV para una concentración de metanol 1 M.

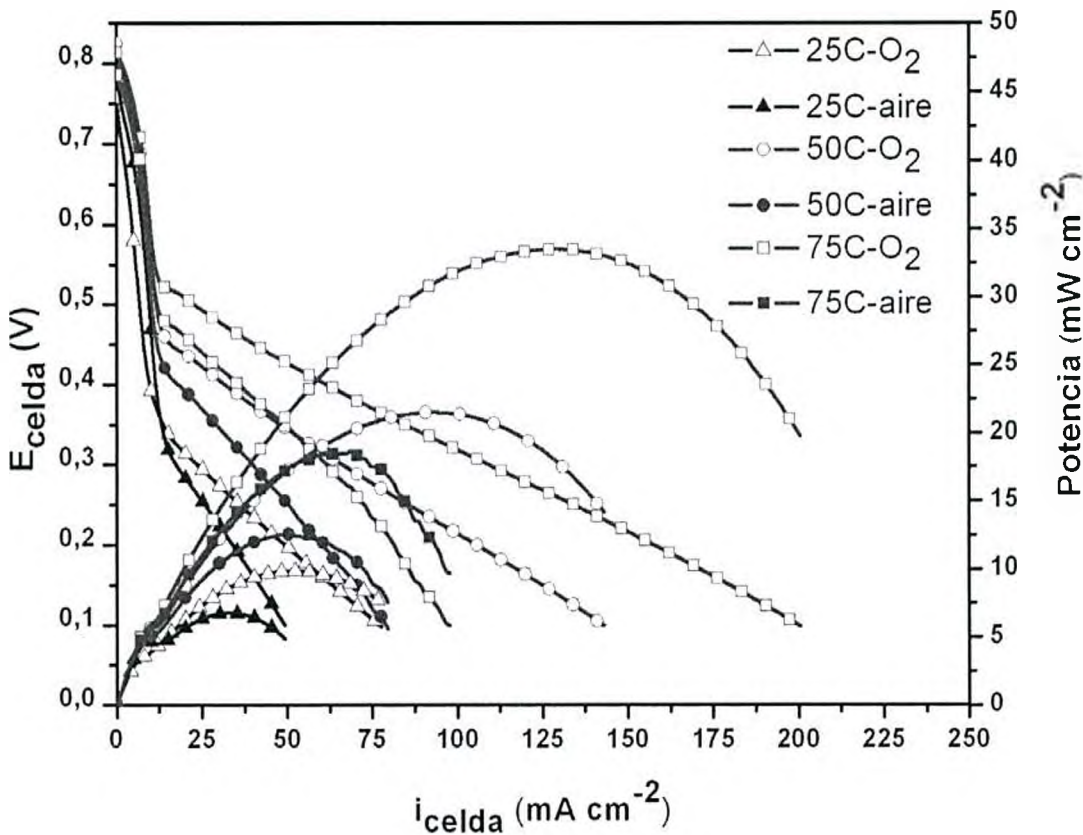


Figura 85: Curva de polarización del PdNi₂/CV – [CH₃OH]=1M.

En la Figura 86 se muestran los máximos de densidad de potencia obtenidos para cada concentración de metanol y a las tres temperaturas, para O₂ y aire.

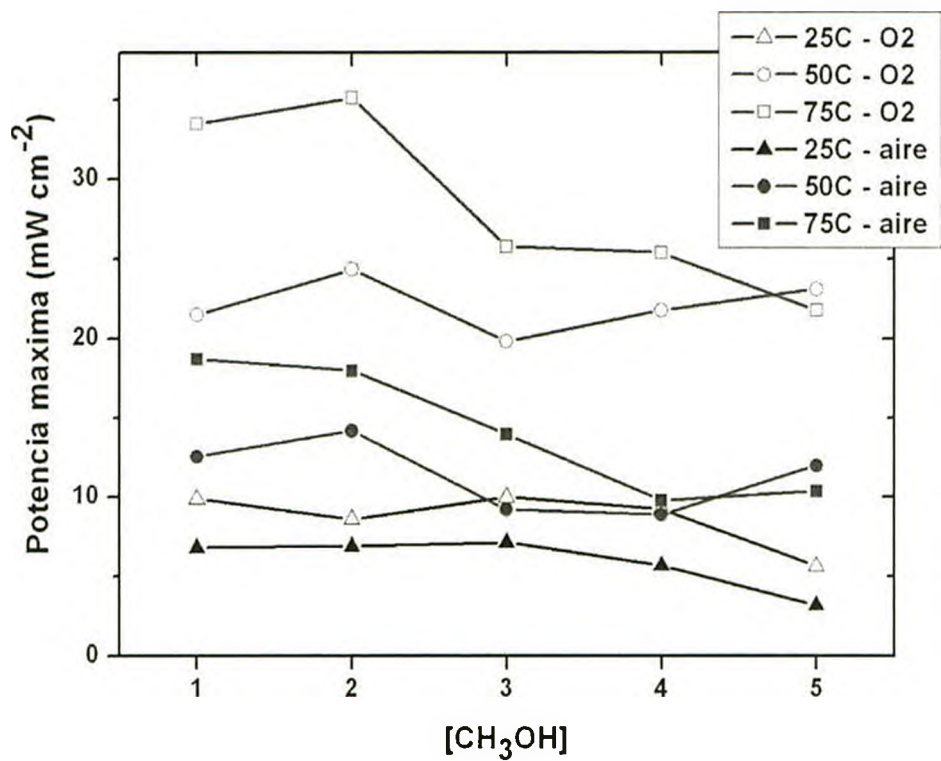


Figura 86: Comparación del máximo de densidad de potencia para PdNi₂/CV en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75°C) con O₂ y aire.

De la Figura 86 se puede concluir que la mayor eficiencia se obtiene para una concentración de metanol de 2M. Como es de esperar, la eficiencia es mayor cuando se usa oxígeno puro que aire; el efecto del *crossover* de metanol se empieza a notar a temperaturas altas y obviamente a concentraciones altas de metanol. De las dos curvas a 75 °C, se aprecia muy bien la caída de potencia cuando la solución de metanol usada es muy concentrada (5M).

Resultados para el Pt/CV

En la Figura 87 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el catalizador Pt/CV para una concentración de metanol 1 M.

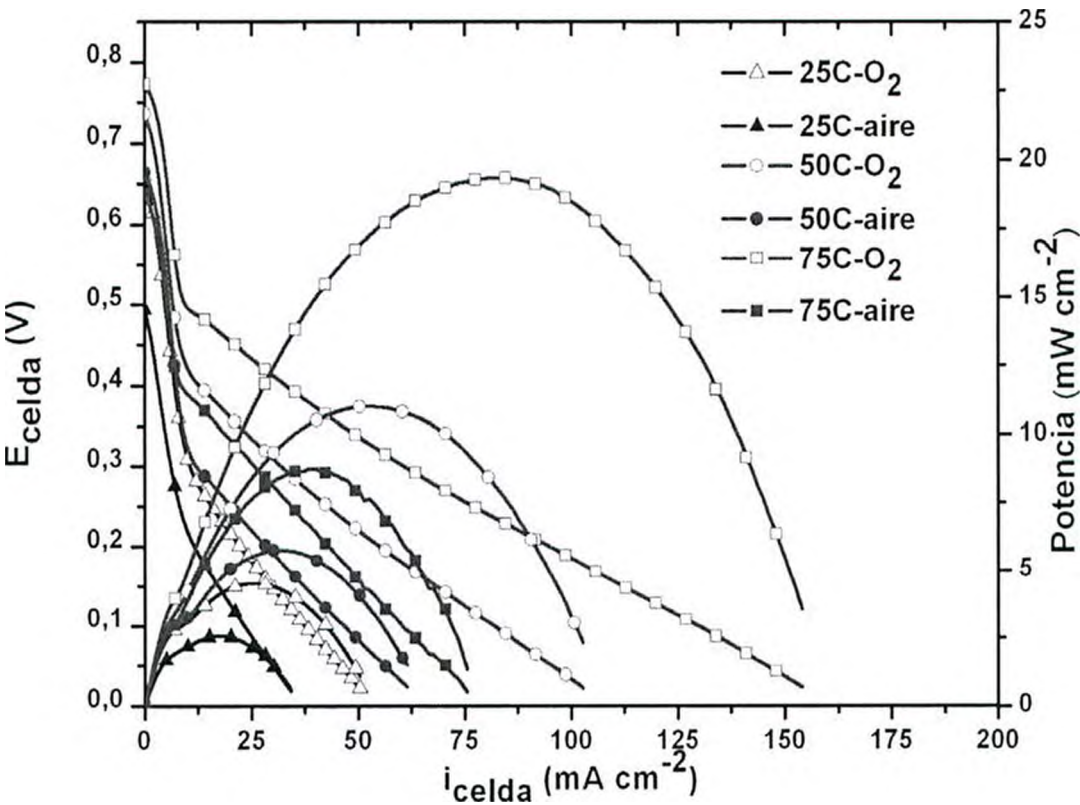


Figura 87: Curva de polarización del Pt/CV – [CH₃OH]=1M.

En la Figura 88 se muestran los máximos de densidad de potencia obtenidos para cada concentración de metanol y a las tres temperaturas, para O₂ y aire.

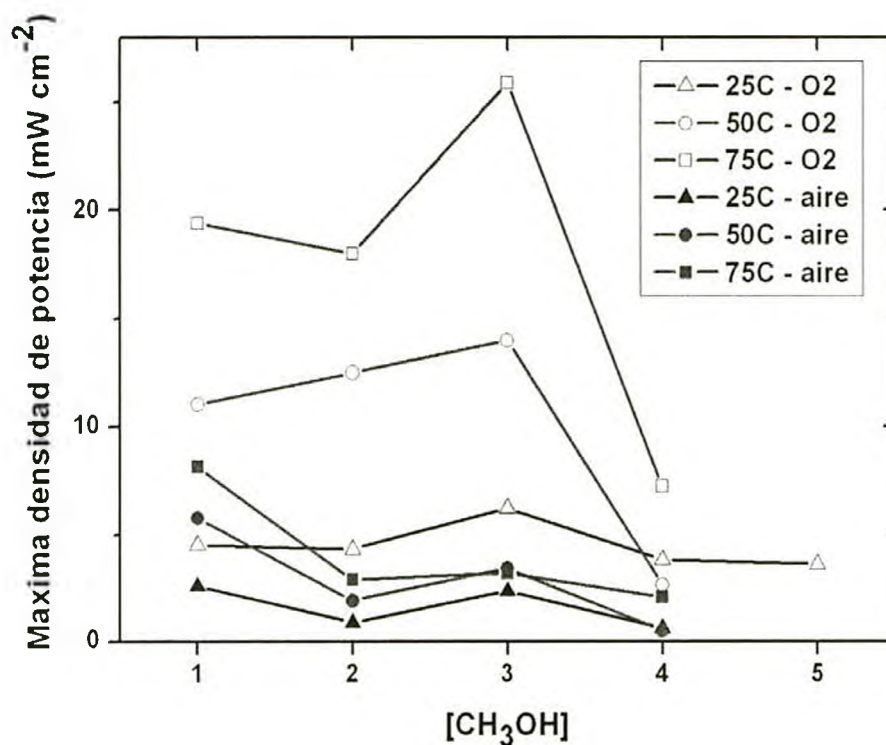


Figura 88: Comparación del máximo de densidad de potencia para Pt/CV en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75°C) con O₂ y aire.

Se obtuvo la mayor densidad de potencia para la solución 3 M de metanol a todas las temperaturas con alimentación con O₂. Cuando se usó aire, los mejores resultados se obtuvieron para la solución 1 M de metanol, pero las diferencias con los resultados obtenidos con la solución de 3 M son muy pequeñas. A partir de concentraciones 4 M de metanol hay una disminución muy fuerte del desempeño de la celda, lo que hace pensar que el *crossover* se hace más notable y que probablemente se está envenenando el catalizador. Los resultados obtenidos con la solución 5 M de metanol fueron demasiado pobres.

Resultados para el PdNi₂/CM

En la Figura 89 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el catalizador PdNi₂/CM para una concentración de metanol 1 M.

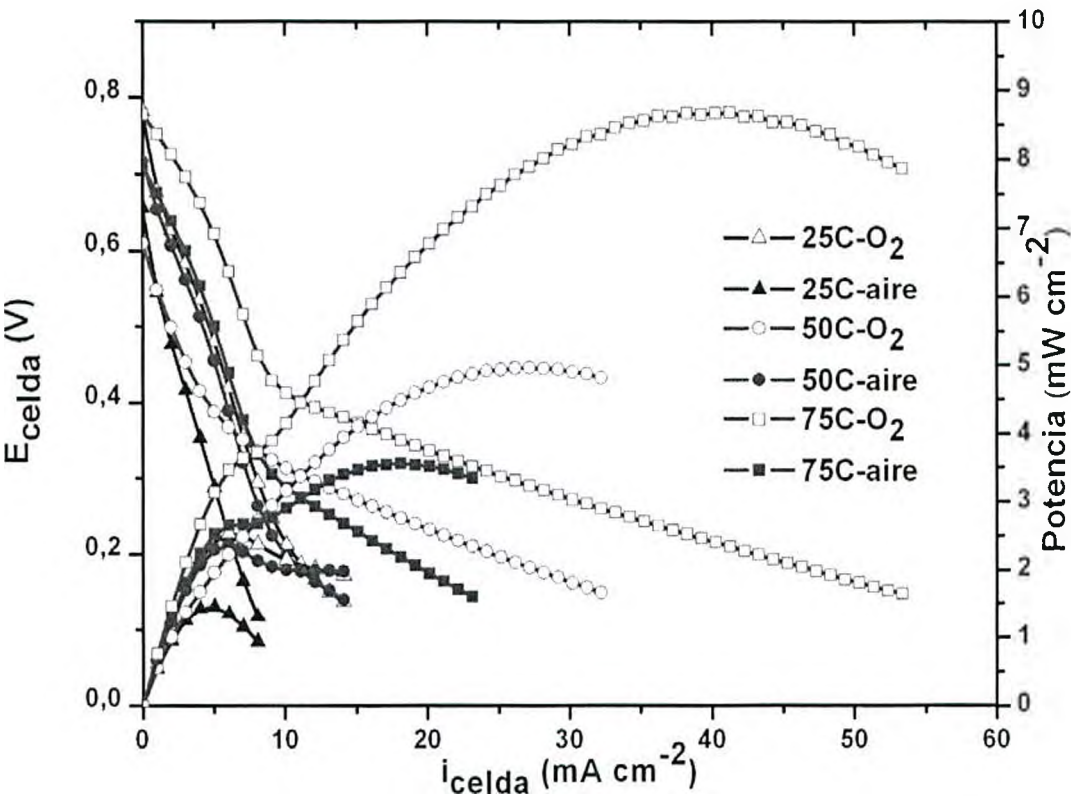


Figura 89: Curva de polarización del PdNi₂/CM – [CH₃OH]=1M.

En la Figura 90 se muestran los máximos de densidad de potencia obtenidos para cada concentración de metanol y a las tres temperaturas, para O₂ y aire.

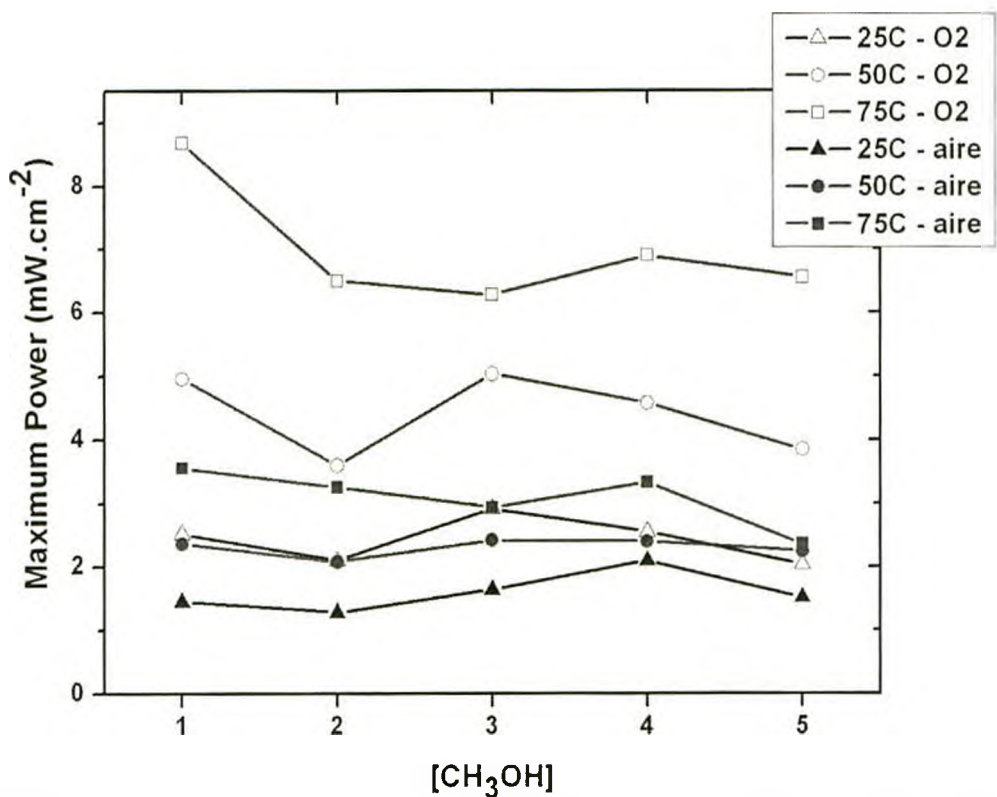


Figura 90: Comparación del máximo de densidad de potencia para PdNi₂/CM en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75 °C) con O₂ y aire.

Los resultados no son tan buenos como en los casos de PdNi₂/CV y Pt/CV; una posible explicación es que el CM ha mostrado el mejor desempeño cuando se usa como ánodo en celdas PEM alimentadas con hidrógeno. Puede haber un efecto de inundación que no permite la llegada óptima del oxígeno hasta los sitios activos del catalizador.

En este caso es difícil determinar la concentración óptima de metanol; a 75 °C, los mejores resultados fueron obtenidos con la solución 1 M, a 50 °C con la 3 M, y a 25 °C con la 3 M para oxígeno y con la 4 M para aire. En todos los casos, la potencia máxima obtenida no decae mucho al aumentar la concentración de metanol, lo que parece razonable analizando los resultados del catalizador frente al envenenamiento (ver Figura 82) ya que el PdNi₂ no es activo con el metanol.

Las dos Figuras que siguen comparan el desempeño de los tres catalizadores con oxígeno (Figura 91) y aire (Figura 92).

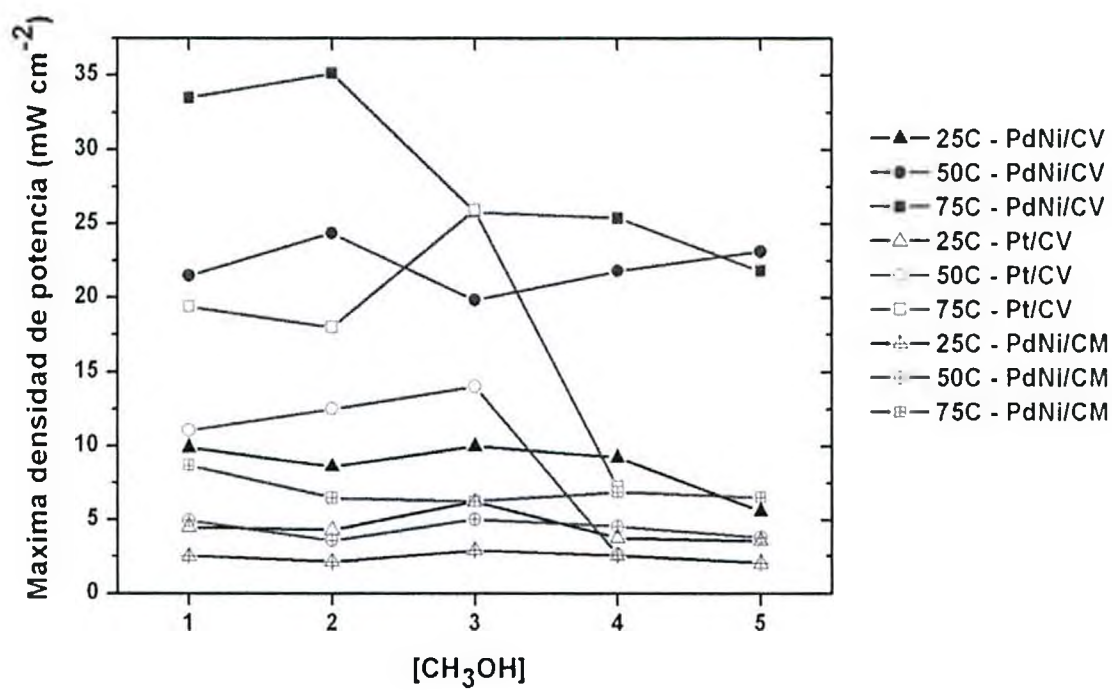


Figura 91: Comparación del máximo de densidad de potencia para los 3 catalizadores en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 and 75°C) con O₂.

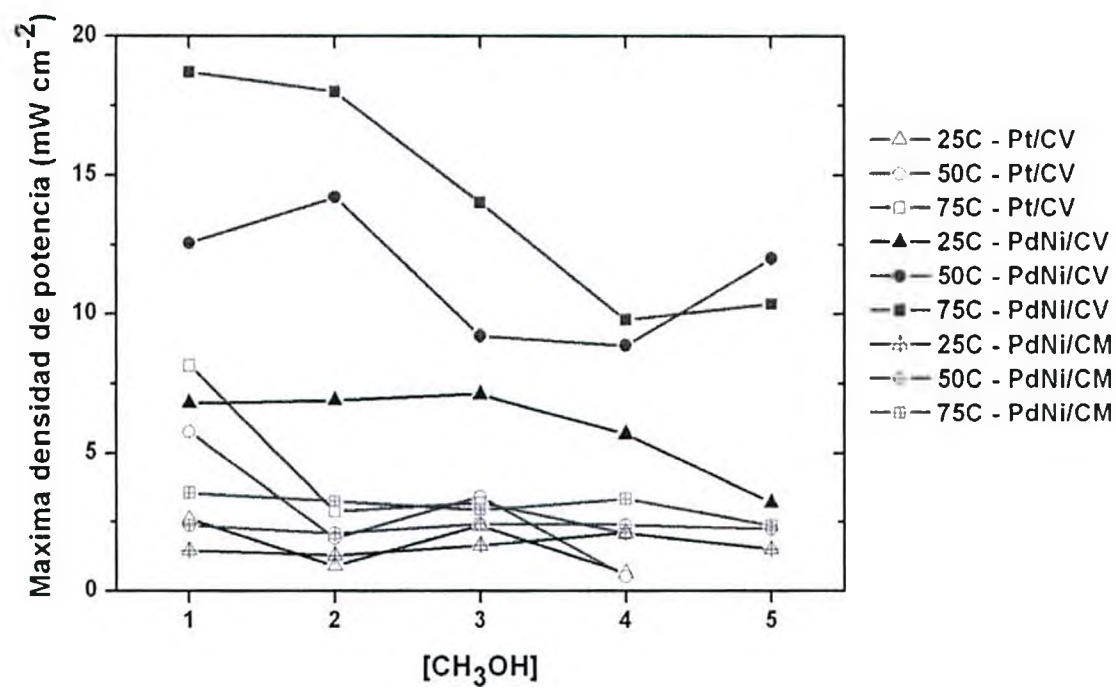


Figura 92: Comparación del máximo de densidad de potencia para los 3 catalizadores en función de la concentración de metanol para tres temperaturas (25, 50 y 75°C) con aire.

En la Tabla 23 se resumen todos los máximos de densidades de potencia obtenida para los 3 catalizadores (Pt/CV, PdNi₂/CV y PdNi₂/CM) a 3 temperaturas (25, 50 y 75 °C) con alimentación con aire u oxígeno y soluciones acuosas de metanol (1 a 5 M).

Tabla 23: Máximas densidades de potencia obtenidas para los 3 catalizadores, con oxígeno o aire y a 3 temperaturas distintas.

Temperatura (°C)	[CH ₃ OH] (M)	O ₂			Aire		
		Pt/CV	PdNi ₂ /CV	PdNi ₂ /CM	Pt/CV	PdNi ₂ /CV	PdNi ₂ /CM
25	1	4,5	9,9	2.5	2,6	6,8	1.5
	2	4,3	8,6	2.1	0,9	6,9	1.3
	3	6,2	10,0	2.9	2,4	7,1	1.6
	4	3,8	9,2	2.6	0,6	5,7	2.1
	5	3,6	5,6	2.0	-	3.2	1.5
50	1	11,0	21,5	5.0	5,8	12,6	2.4
	2	12,5	24,4	3.6	1,9	14,2	2.1
	3	14,0	19,8	5.0	3,4	9,2	2.4
	4	2,6	21,8	4.6	0,5	8,9	2.4
	5	-	23.1	3.9	-	12	2.2
75	1	19,4	33,5	8.7	8,2	18,7	3.6
	2	18,0	35,1	6.5	2,9	18,0	3.3
	3	25,9	25,8	6.3	3,2	14,0	2.9
	4	7,2	25,4	6.9	2,1	9,8	3.3
	5	-	21.8	6.6	-	10.3	2.4

* si no figuran valores es que la potencia medida era insignificante

De todas las condiciones experimentales probadas, el PdNi₂/CV siempre mostró el mejor desempeño lo que confirma la mayor actividad del PdNi₂ para la RRO comparado con el Pt (ver Sección 5.2). Sin embargo, cuando el PdNi₂ está soportado sobre el CM, este no muestra densidades tan altas que soportado sobre CV. Esto se podría deber a que la estructura porosa del CM ayuda a la retención de agua, y estando en la parte catódica, puede llegar a una inundación parcial de la zona catalítica lo que impide el acceso del oxígeno.

Comparando solamente Pt/CV y PdNi₂/CM, se observa que a concentraciones altas de metanol (4 y 5 M) se obtienen mejores resultados para el PdNi₂/CM. Lu et al. [266] estudiaron un soporte carbonoso estructurado para el catalizador de Pt-Ru y comparando con el catalizador E-TEK (20 % wt.) encontraron un máximo de potencia para el catalizador comercial de 18 mW cm⁻² con una solución 3 M de metanol a 65 °C, un resultado similar al obtenido en este este.

5.3.3. Pt/CMcC como ánodo en en celdas PEM alimentadas con hidrógeno

Como se puede observar en la prueba en celda de combustible PEM alimentada con hidrógeno a 60 °C, el catalizador de Pt electrodepositado sobre CM con estructura jerárquica de poros (el carbón solo se puede ver en la Figura 70) mostró el mejor desempeño comparado con un catalizador depositado de la misma manera sobre tela de carbón y un MEA construido con componentes totalmente comerciales (GDE).

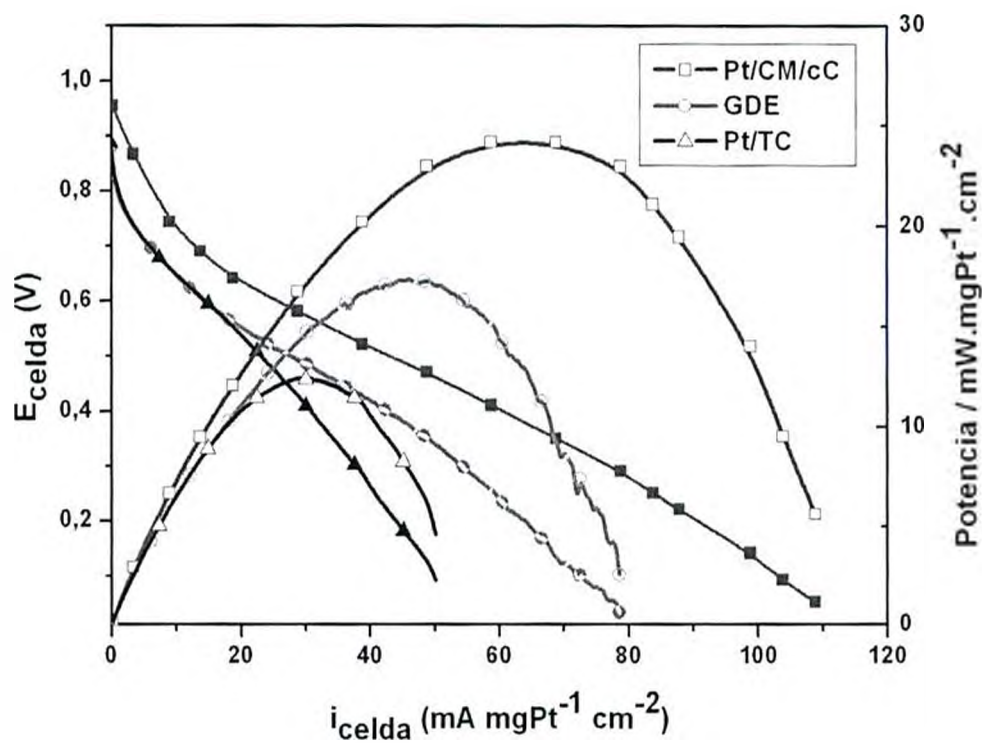


Figura 93: Curva de polarización de Pt/CM/cC, Pt/TC y GDE como ánodo. Cátodo: GDE. T = 60 °C, H₂ y O₂ a 50 cm³ min⁻¹.

Además de presentar la mayor potencia (27 contra 12,4 y 17 mA mg_{Pt}⁻¹ cm⁻² para el Pt/TC y GDE, respectivamente), en todo el rango de densidad de corriente, el potencial Pt/CM/cC es superior a los otros dos, lo que indica claramente que hay una menor polarización de activación para este catalizador.

Finalmente, las limitaciones por transporte de masa se notaron a densidades de corriente mucho mayores que para el catalizador comercial y el Pt/TC.

Otra explicación posible al mejor desempeño de este catalizador, es que su soporte ha mostrado tener una menor resistencia de contacto con las placas bipolares cuando se había comparado con la tela de carbón. Esto se había mostrado en la Figura 71, donde se podía apreciar que a una presión de 15 bar, similar a la presión que soportan los materiales en la celda, esta resistencia era ligeramente menor para el CM/cC comparado con la tela de carbón.

Más detalles de aspectos de Pt mesoporoso se pueden encontrar en la referencia [267].

5.4. Ensayos en microceldas de combustible alimentadas con metanol

5.4.1. Formación y transporte de burbujas de CO₂ en la microcelda

Se propuso estudiar el transporte de masa dentro de una DMFC, y más particularmente la formación y posible eliminación de las burbujas de CO₂ en el ánodo a partir del dispositivo presentado en la Figura 94.

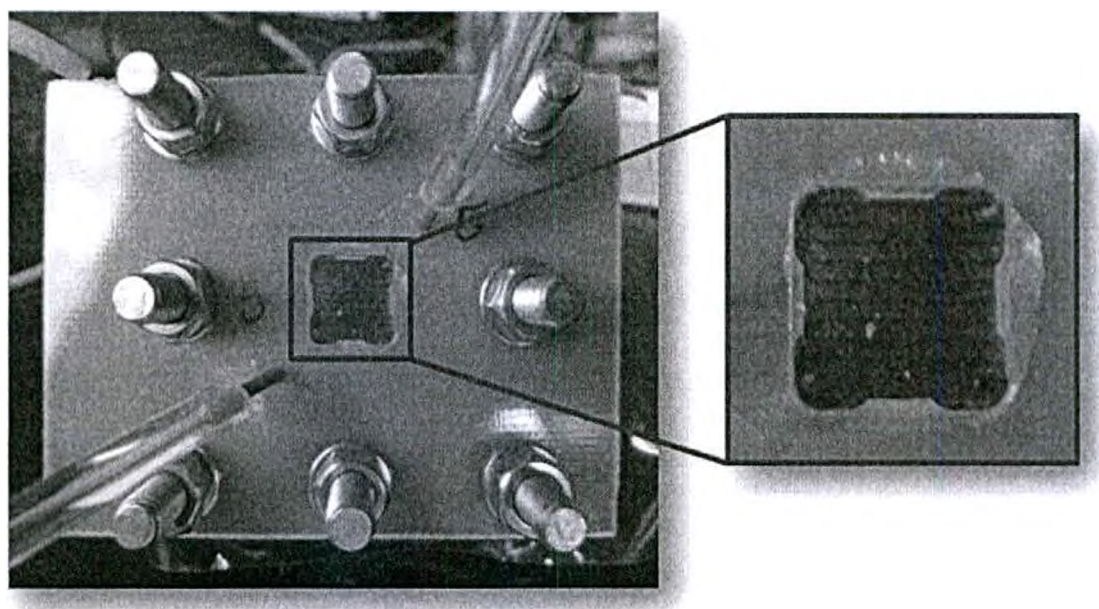


Figura 94: Dispositivo de celda transparente para el estudio de la formación y eliminación de burbujas de CO_2 sobre las capas difusoras. Ejemplo mostrado con el CM mecanizado.

Debido a las bajas densidades de corriente no se pudo observar el fenómeno. En realidad, la densidad de corriente era insuficiente como para permitir que el dióxido de carbono formado no se disuelva completamente en la solución de metanol.

Para poder estudiar el transporte de CO_2 , hay que lograr mayores densidades de corriente. En otras palabras, en las condiciones actuales de nuestras DMFC, la formación y eliminación de las burbujas de CO_2 , no representa un problema.

5.4.2. Curvas de polarización: efecto de la temperatura

En la Figura 95 se pueden observar las curvas de polarización del catalizador PdNi_2/CM obtenidas a distintas temperaturas con metanol 1 M y O_2 .

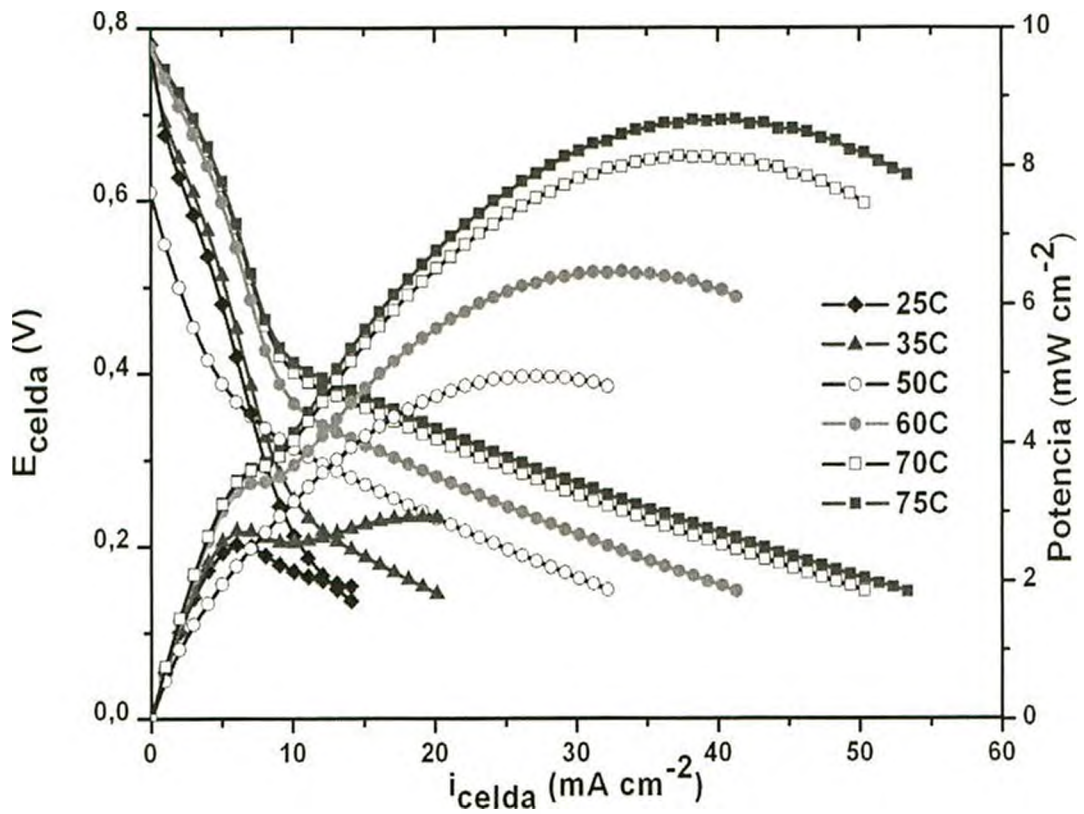


Figura 95: Efecto de la temperatura sobre el desempeño de una celda con PdNi_2/CM , $[\text{CH}_3\text{OH}]=1\text{M}$ y O_2 a $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

Como es de esperar, a medida que la temperatura aumenta, la densidad de potencia aumenta. Esto traduce la influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica de los catalizadores.

5.5. Construcción de un prototipo – uso de los periféricos de LTCC

Los periféricos (cuya fabricación fue presentada en la parte 4.3.4) hechos a partir de LTCC sirvieron para construir un prototipo de DMFC que funciona en forma totalmente pasiva

(Figura 96). Para esta demostración, se usó un MEA comercial (FuelCellStore) de 5 cm² de área activa con 2 mg cm⁻² de Pt en el cátodo y 4 mg cm⁻² de PtRu en el ánodo que permitió alimentar un pequeño motor.

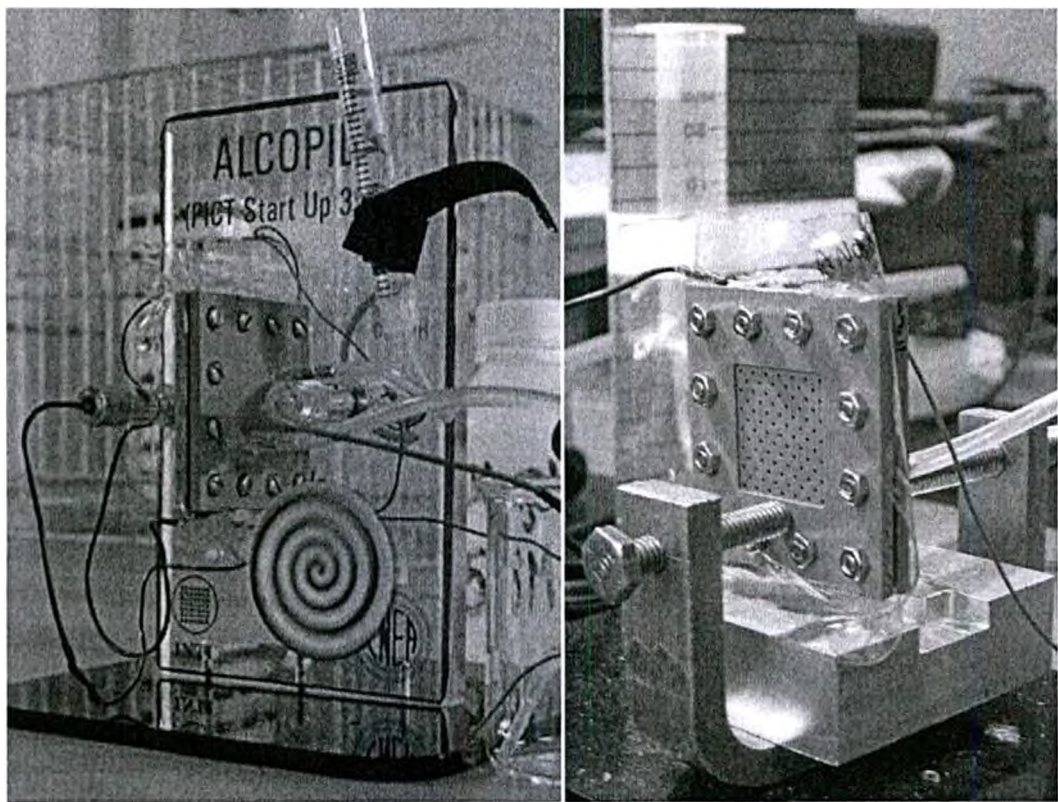


Figura 96: Prototipo de DMFC pasiva con periféricos de LTCC. Lado anódico (izquierda) y catódico (derecha).

Esta celda fue caracterizada en el laboratorio en forma semi pasiva (alimentación de metanol 1M a 0,5 cm³ min⁻¹) y su curva de polarización se muestra en la Figura 97.

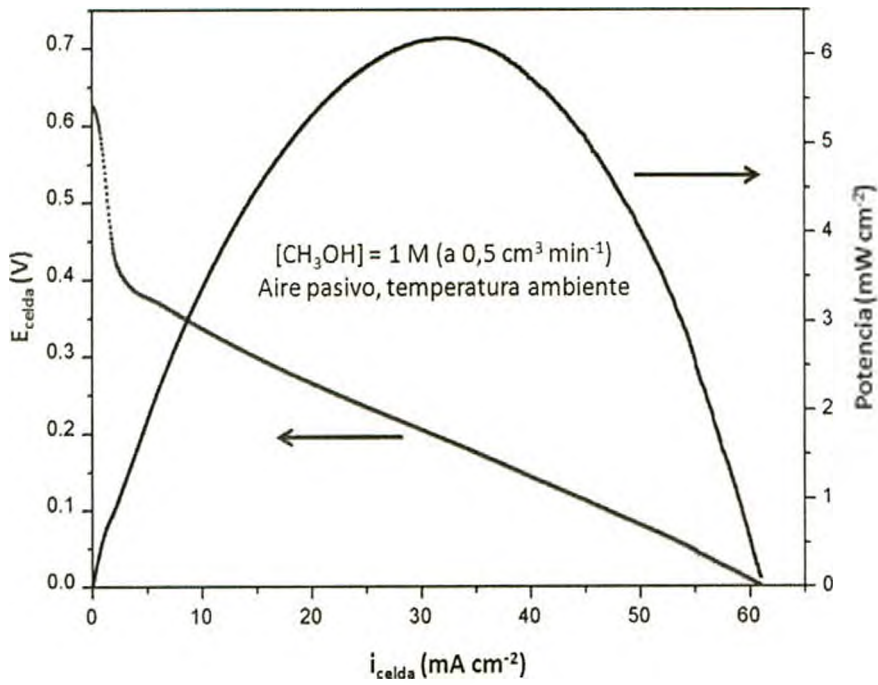


Figura 97: Curva de polarización obtenida con la DMFC semi-pasiva de LTCC.

La potencia máxima obtenida es de 6 mW cm^{-2} , lo cual es muy prometedor comparado con los resultados que se mostraron en la Tabla 2 para la misma temperatura de operación y una alimentación pasiva con aire.

Capítulo 6: Conclusiones

A lo largo de este trabajo de tesis, se han caracterizado ampliamente materiales carbonosos mesoporosos con estructura jerárquica de poro, preparados a partir de una resina resorcinol formaldehído para su aplicación en celdas de combustible PEM de metanol directo.

Para determinar las propiedades relevantes para el uso de estos materiales en dichas celdas, se diseñaron y construyeron dispositivos experimentales, como así mismo un banco completo de testeo de celdas PEM alimentadas con hidrógeno o metanol.

La caracterización de la estructura porosa de estos materiales ha sido establecida con técnicas tradicionales tales como adsorción de nitrógeno, con la aplicación de distintos modelos a partir de los datos de la isoterma, como también con técnicas más modernas como la dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS). Se determinaron valores de superficie específica, volumen total de poro, volumen de microporos y se determinaron de esta manera las distribuciones de tamaño de poro.

Estos datos fueron complementados con otros experimentos, como por ejemplo las medidas de permeabilidad, que indicaron que el material era lo suficientemente permeable a metanol como para permitir una densidad de corriente conveniente en una celda PEM alimentada con metanol, y que posee un tamaño de poro efectivo que concuerda con el máximo de la curva de distribución de tamaño de poro. Otra de las corroboraciones del tamaño de poro surge de la isoterma de sorción de agua, que permite determinar un radio de poro responsable de la sorción por capilaridad que coincide con los valores obtenidos por SANS.

El estudio de mojabilidad indicó las propiedades hidrofílicas del CM y la capacidad de las soluciones acuosas de metanol a penetrarlo. Cuanto más alta es la concentración de metanol, más rápido es el proceso de mojado e imbibición. Además, se demostró que se podían usar los datos experimentales de mojado e imbibición para analizar el tiempo característico durante el cual el radio de una gota depositada en la superficie del material queda invariante. Mediante el uso de un modelo de mojado-imbibición, se pudo predecir un tamaño de poro equivalente, el cual en el caso del CM lleva a valores muy razonables y cercanos a los establecidos con la isoterma de adsorción de nitrógeno.

La microporosidad y mesoporosidad podrían ser los responsables en parte del buen desempeño del CM utilizado como soporte de catalizadores. Con la utilización del Pt soportado sobre los materiales desarrollados, se obtuvieron mayores densidades de potencia, como así mismo una mayor densidad de corriente límite comparado con el Pt soportado sobre carbón Vulcan en una celda PEM alimentada con hidrogeno. Además, se concluyó que el soporte de CM funciona mejor como ánodo que como cátodo; esto se debe a que el CM tiene tendencia a retener el agua en sus poros y como cátodo, podría haber inundación parcial, por lo cual la zona catalítica sería inaccesible al oxígeno. Sin embargo en condiciones de una celda operando sin humidificación previa, esta retención de agua podría resultar beneficiosa. En resumen, los mesoporos del carbón utilizado como capa difusora o soporte de catalizador permiten una buena alimentación de los combustibles al catalizador.

Los resultados de las pruebas en DMFC han mostrado el mejor desempeño del PdNi_2 comparado con el Pt ambos soportados sobre CV como cátodos. Esto es coherente con la mayor actividad del PdNi_2 para la RRO y la no reactividad del PdNi_2 con el metanol (el cual está presente debido al *crossover* a través de la membrana). Sin embargo, cuando el PdNi_2 fue soportado sobre CM, este catalizador ha mostrado un menor desempeño probablemente debido, como se ha mencionado anteriormente, a que el uso de este soporte en el cátodo de una celda, puede favorecer la inundación de la zona y por lo tanto incrementa la resistencia al transporte de oxígeno hasta la zona catalítica.

Existe una relación óptima entre la superficie específica y el contenido de microporos y mesoporos, ya que una alta superficie específica (debida en gran parte a los microporos) garantiza la obtención de una mayor dispersión del catalizador. En cuanto a los mesoporos, estos permiten tener una buena accesibilidad del combustible a los sitios catalíticos, lo cual promueve una mejor utilización del catalizador.

También se caracterizaron las propiedades eléctricas del material que son relevantes para su uso como capa difusora o soporte de catalizador:

- su conductividad eléctrica mostró que era lo suficientemente conductor y que aumentando la temperatura de grafitización se podía obtener mayor conductividad eléctrica.
- la resistencia de contacto con grafito es menor que la de los materiales comerciales para presiones aplicadas superiores a 15 bar, que es una presión típica en el armado

de una celda. Esto resulta de la rugosidad del CM, que es bastante inferior a la de los materiales comerciales y de sus propiedades mecánicas adecuadas.

Por otro lado, los estudios preliminares CM que usan un catalizador de acetato de níquel en vez del acetato de sodio en su síntesis, se muestran muy prometedores, ya que se pueden obtener materiales con mayor conductividad eléctrica, sin que su superficie específica o su volumen de poro disminuyan demasiado.

Se mostró la posibilidad de aprovechar la etapa polimérica de la síntesis del CM para mecanizar canales que sirven de campos de flujo, con el fin de mejorar la alimentación del combustible y la eliminación de los productos de reacción.

Finalmente se demostró que el uso de la cerámica LTCC era apta para construir periféricos de celda, en particular permitiendo integrar los campos de flujo y colector de corriente en una misma y única pieza. Se ha podido hacer funcionar una celda de combustible alimentada con metanol de forma totalmente pasiva.

Perspectivas

Como perspectivas de este trabajo de tesis, se puede nombrar los siguientes puntos:

- Estudiar el carbón mesoporoso en su forma monolítica, pensando en una estrategia para mejorar el transporte del agua como la propuesta por Sinha et al. [124] con una capa difusora con una mojabilidad controlada, i.e. con dos tipos de poros, unos hidrofílicos para el transporte del agua, otros hidrofóbicos para la entrada del gas (Figura 98).

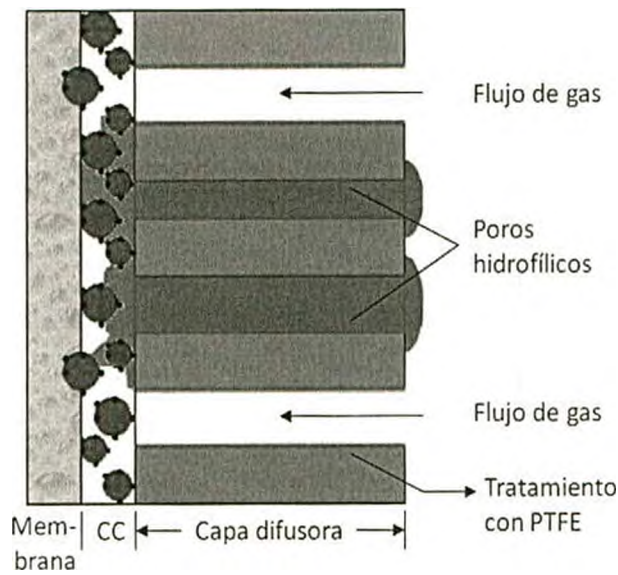


Figura 98: Esquema de la representación de una GDL con mojabilidad controlada. Adaptado de [124].

- Determinación de la porosidad hidrofílica y hidrofóbica [250] de los CM.
- Se podría estudiar los efectos de tratamientos hidrofóbicos sobre los CM:
 - Efecto sobre el transporte de masa.
 - Efecto sobre la conductividad *bulk*.
 - Efecto sobre la resistencia de contacto.
- Continuar con las celdas con periféricos de LTCC: incorporación de sensores de metanol, de corriente (se podría realizar un mapeo de densidades de corriente), introducción de válvulas (para uso de metanol más concentrado o puro en aplicaciones pasivas).

- Mejorar la aplicación de la tinta catalítica.
- Pruebas en celda de capas difusoras hechas con CM monolítico.
- Mejorar el desempeño de la celda transparente con la capa difusora de CM mecanizado para poder observar la formación de burbujas de CO_2 (una vez que se obtengan densidades de corrientes superiores a las actuales).
- Como se ha mencionado en la Sección 2.2.1, el volumen total de poro y el volumen de microporos son muy importantes para soporte de catalizadores y sería interesante estudiar el efecto del cociente de estos dos volúmenes sobre la dispersión, tamaño de partícula del catalizador y su desempeño en celdas de combustible.
- Continuar el estudio de la estructura porosa de los carbones mesoporosos: los resultados preliminares han mostrado la presencia de poros chicos probablemente no accesibles. Puede ser muy pertinente determinar el efecto de los parámetros de síntesis de los CM sobre la proporción de poros cerrados. Se podría utilizar la adsorción de CO_2 a 273 K para determinar si los poros son cerrados o estrechos.
- Finalmente, se podría realizar una simulación del transporte de masa en un sistema poroso con las características del CM.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

Referencias

- [1] H.R. Corti. *Ciencia Hoy* 99 (2007) 33 – 45.
- [2] F. Barbir, T. Gómez. *Int J Hydrogen Energy* 21 (1996) 891 – 901.
- [3] J. Larminie, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, (2003).
- [4] S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, S.L. Ho, U.A. Hasran. *J Power Sources* 163 (2007) 743 – 754.
- [5] M. Broussely, G. Archdale. *J Power Sources* 136 (2004) 386 – 394.
- [6] A. Kamitani, S. Morishita, H. Kotaki, S. Arscott. *J Micromech Microeng* 18 (2008) 125019 – 125028.
- [7] M. Miu, M. Danila, T. Ignat, F. Craciunoiu, I. Kleps, M. Simion, A. Bragaru, A. Dinescu. *Superlattice Microst* 46 (2008) 291 – 296.
- [8] P. Costamagna, S. Srinivasan. *J Power Sources* 102 (2001) 242 – 252.
- [9] M. Glora , M. Wiener , R. Petricevic, H. Probstle, J. Fricke. *J Non-Cryst Solids* 285 (2001) 283 – 287.
- [10] Y. Yang, Y. C. Liang, *J Power Sources* 165 (2007) 185 – 195.
- [11] S.-C. Yao, X. Tang, C.-C. Hsieh, Y. Alyousef, M. Vladimer, G. K. Fedder, C. H. Amon. *Energy* 31 (2006) 636 – 649.
- [12] S. Bouaidat, O. Hansen, H. Bruus, C. Berendsen, N. K. Bau-Madsen, P. Thomsen, A. Wolff, J. Jonsmann. *Lab Chip* 5 (2005) 827 – 836.
- [13] C. W. Wong, T. S. Zhao, Q. Ye, J. G. Liu. *J Electrochem Soc* 152 (2005) A1600 – A1605.
- [14] P. Argyropoulos, K. Scott, W.M. Taama. *Electrochim Acta* 44 (1999) 3575 – 3584.
- [15] G. Q. Lu, C. Y. Wang. *J Power Sources* 134 (2004) 33 – 40.
- [16] C. Litterst, S. Eccarius, C. Hebling, R. Zengerle, P. Koltay. *J Micromech Microeng* 16 (2006) S248 – S253.
- [17] *Fuel Cell Handbook*, Seventh Edition, 2004. U.S. Department of Energy. 1 – 8.
- [18] T.S. Zhao. *Micro Fuel Cells. Principles and Applications*. Elsevier (2009) pp. 54.
- [19] S. Atkinson. *Membrane Technology* 12 (2005) 6 – 8.
- [20] <<http://www.sonyinsider.com/2009/03/11/sony-shows-off-direct-methanol-fuel-cell-battery-usb-charging-station>>
- [21] <http://www.toshiba.com/taec/news/press_releases/2009/dmfc_09_580.jsp>
- [22] R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci. *J Power Sources* 127 (2004) 112 – 126.
- [23] T.S. Zhao, C. Xu, R. Chen, W.W. Yang. *Prog Energy Combust* 35 (2009) 275 – 292.
- [24] M.K. Ravikumar, A.K.J. Shukla. *J Electrochem Soc.* 143 (1996) 2601 – 2606.
- [25] K. Scott, W. Taama, J.J. Cruickshank. *J Appl Electrochem* 28 (1998) 289 – 297.
- [26] J. Ge, H.J. Liu. *J Power Sources* 142 (2005) 56 – 69.
- [27] *Fuel Cell Handbook*, Fifth Edition, 2000. U.S. Department of Energy.
- [28] F.T. Bacon. *Electrochim Acta* 14 (1969) 569 – 585.
- [29] *Fuel Cell Handbook*, Seventh Edition (2004). U.S. Department of Energy 4 – 14.

-
- [30] R.-H. Song, D. R. Shin. *Int J Hydrogen Energy* 26 (2001) 1259 – 1262
- [31] K. Kasahara, M. Morioka, H. Yoshida, H. Shingai. *J Power Sources* 86 (2000) 298 – 301.
- [32] G.J.K. Acres. *J Power Sources* 100 (2001) 60 – 66.
- [33] C.K. Dyer. *Sci Am* (1999) 88 – 93.
- [34] T.S. Zhao, W.W. Yang, R. Chen, Q.X. Wu. *J Power Sources* 195 (2010) 3451 – 3462.
- [35] Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen. *Fuel Cells Bull* 2007 (2007) 12 – 15.
- [36] D.P. Wilkinson, J. Stumper, S.A. Campbell, M.T. David, G.J. Lamont. US Patent 5976726 (1999).
- [37] H.F. Zhang, I.-M. Hsing. *J Power Sources* 167 (2007) 450 – 454.
- [38] Lim, C.Y. Wang. *J Power Sources* 113 (2003) 145 – 150.
- [39] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M.Leger, C. Lamy. *J Electroanal Chem* 444 (1998) 41 – 53.
- [40] U.A. Paulus, U. Endruschat, G.J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H.Bönnemann, R.J.Behm. *J Catal* 195 (2000) 383 – 393
- [41] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez. *Appl Catal B-Environ* 63 (2006) 137 – 149.
- [42] J. Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Springer, London, UK (2008) 89.
- [43] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez. *J Power Sources* 160 (2006) 957 – 968.
- [44] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota. *Electrochem Commun* 6 (2004) 105 – 109.
- [45] M.-H. Shao, K. Sasaki, R. R. Adzic. *J Am Chem So* 128 (2006) 3526 – 3527.
- [46] V. Raghuvier, P. J. Ferreira, and A. Manthiram. *Electrochem Commun* 8 (2006) 807 – 814.
- [47] V. Raghuvier, A. Manthiram, and A. J. Bard. *J Phys Chem B* 109 (2005) 22909 – 22912.
- [48] L. Carrettel, K.A. Friedrich, U. Stimming. *Fuel cells – Fundamentals and applications*. John Wiley, Chichester, UK (2003).
- [49] V. Gurau, M.J. Bluemle, E.S. De Castro, Y.-M. Tsou, T.A. Zawodzinski Jr., J. A. Mann Jr.. *J Power Sources* 165 (2007) 793 – 802.
- [50] M.B. Ji, Z.D. Wei, S.G. Chen, X.Q. Qi, L. Li, Q. Zhang. *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 2765 – 2770.
- [51] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft. *ACS Appl Mater Interfaces* 2 (2010) 375 – 384.
- [52] A.L. Dicks. *J Power Sources* 156 (2006) 128 – 141.
- [53] G.S. Chai, S.B. Yoon, J.S. Yu, J.H. Choi, Y.E. Sung. *J Phys Chem B* 108 (2004) 7074 – 7079.
- [54] V. Rao, P.A. Simonov, E.R. Savinova, G.V. Plaksin, S.V. Cherepanova, G.N. Kryukova, U. Stimming. *J Power Sources* 145 (2005) 178 – 187
- [55] V. Raghuvier, A. Manthiram. *J Electrochem Soc* 152 (2005) A1504 – A1510.
- [56] Z. Yue, J. Economy. *Micropor Mesopor Mater* 96 (2006) 314 – 320.
- [57] Uchida J., Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, A. Ohta. *J Electrochem Soc* 142 (1995) 2575 – 2576.

-
- [58] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. *Appl Catal A* 253 (2003) 337 – 358.
- [59] S. Iijima. *Nature* 354 (1991) 56 – 58.
- [60] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson. *J Appl Electrochem* 36 (2006) 507 – 522.
- [61] Y. Xing. *J Phys Chem B* 108 (2004) 19255 – 19259.
- [62] B. Zhang, L.J. Chen, K.Y. Ge, Y.C. Guo, B.X. Peng. *Chin. Chem Lett* 16 (2005) 1531 – 1534.
- [63] A. Kongkanand, S. Kuwubata, G. Girishkumar, P. Kamat. *Langmuir* 22 (2006) 2392 – 2396.
- [64] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. *Adv Mater* 15 (2003) 101 – 114.
- [65] E.J. Juárez-Pérez, E.G. Calvo, A. Arenillas, J.A. Menéndez. *Carbon* 48 (2010) 3305 – 3308.
- [66] N. Mahata, M.F.R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo. *J Colloid Interface Sci* 324 (2008) 150 – 155.
- [67] E.G. Calvo, C.O. Ania, L. Zubizarreta, J.A. Menéndez, A. Arenillas. *Energy & Fuels* 24 (2008) 3334 – 3339.
- [68] E. Frackowiak, F. Béguin. *Carbon* 39 (2001) 937 – 950.
- [69] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar. *Carbon* 43 (2005) 455 – 465.
- [70] V.I. Zheivot, V.V. Molchanov, V.I. Zaikovskii, V.N. Krivoruchko, N.A. Zaitseva, M.S. Shchuchkin. *Micropor Mesopor Mater* 130 (2010) 7 – 13.
- [71] L. Zubizarreta, J.A. Menéndez, J.P. Marco-Lozar, J.P. Pirard, J.J. Pis, A. Linares-Solano, A. Cazorla-Amorós, A. Arenillas. *Carbon* 48 (2010) 2722 – 2733.
- [72] H. Probstle, C. Schmitt, J. Frick. *J Power Sources* 105 (2002) 189 – 194.
- [73] O. Czzakel, K. Marthi, K. Gueissler, K. Laszlo. *Micropor Mesopor Mater* 86 (2005) 124 – 133.
- [74] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard. *Carbon* 42 (2004) 619 – 628.
- [75] H.Y. Tian, C.E. Buckley, M. Paskevicius, D.A. Sheppard. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 671 – 679.
- [76] L. Zhang, H. Liu, M. Wang, L. Chen. *Carbon* 45 (2007) 1439 – 1445.
- [77] Y. Zhu, H. Hu, W. Li, X. Zhang. *Carbon* 45 (2007) 160 – 165.
- [78] L. Zubizarreta, A. Arenillas, A. Dominguez, J.A. Menéndez, J.J. Pis. *J Non-Cryst Solids* 354 (2008) 817 – 825.
- [79] R.W. Pekala. *J Mater Sci* 24 (1989) 3221 – 3227.
- [80] C.F. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mástragostino. *J Power Sources* 172 (2007) 578 – 586.
- [81] B. Liu, S. Creager. *J Power Sources* 195 (2010) 1812 – 1820.
- [82] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard. *Energ Convers Manage* 49 (2008) 2461 – 2470.
- [83] J. Marie, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, P. Achard. *J Appl Electrochem* 37 (2007) 147 – 153.
- [84] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mástragostino. *J Power Sources* 161 (2006) 826 – 830.

-
- [85] B.M. Babic, Lj.M. Vracar, V. Radmilovic, N.V. Krstajic. *Electrochim Acta* 51 (2006) 3820 – 3826.
- [86] E. Guilminot, F. Fischer, M. Chatenet, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, P. Achard, E. Chainet. *J Power Sources* 166 (2007) 104 – 111.
- [87] M.M. Bruno, H.R. Corti, J. Balach, G.N. Cotella, C.A. Barbero. *Funct. Mater. Lett.* 2 (2009) 135 – 138.
- [88] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, C.A. Barbero. *Colloid Surface A* 362 (2010) 28 – 32
- [89] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec. *Adv Mater* 13 (2001) 677 – 681.
- [90] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo. *Nature* 412 (2001) 169 – 172.
- [91] J.S. Choi, W.S. Chung, H.Y. Ha, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, H.I. Lee. *J Power Sources* 156 (2006) 466 – 471.
- [92] L. Wang, S. Lin, K. Lin, C. Yin, D. Liang, Y. Di, P. Fan, D. Jiang, F.S. Xiao. *Micropor Mesopor Mater* 85 (2005) 136 – 142.
- [93] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. *J Am Chem Soc* 122 (2000) 10712 – 10713.
- [94] V. Raghuvier, A. Manthiram. *Electrochem Sol State Lett* 7 (2004) A336 – A339.
- [95] C. Liang, S. Dai. *J Am Chem Soc* 128 (2006) 5314 – 5319.
- [96] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama. *Chem Commun* (2005) 2125 – 2127.
- [97] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao. *J Am Chem Soc* 127 (2005) 13508 – 13509.
- [98] E. Antolini. *Appl Catal B-Environ* 88 (2009) 1 – 24.
- [99] G.Q. Lu, C.Y. Wang. *J Power Sources* 134 (2004) 33 – 40.
- [100] K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos. *J Power Sources* 79 (1999) 43 – 59.
- [101] P. Argyropoulos, K. Scott, W.M. Taama. *J Appl Electrochem* 29 (1999) 661 – 669.
- [102] H. Yang, T.S. Zhao. *Electrochim Acta* 50 (2005) 3243 – 3252.
- [103] H. Yang, T.S. Zhao, Q. Ye. *J Power Sources* 139 (2005) 79 – 90.
- [104] C. Litterst, S. Eccarius, C. Hebling, R. Zengerle, P. Koltay. *J Micromech Microeng* 16 (2006) S248 – S253.
- [105] H. Yang, T.S. Zhao, Q. Ye. *J Power Sources* 142 (2005) 117 – 124.
- [106] K. Yoshizawa, K. Ikezoe, Y. Tasaki, D. Kramer, E.H. Lehmann, G.G. Scherer. *J Electrochem Soc* 155 (2008) B223 – B227.
- [107] C. Xu, T.S. Zhao, Q. Ye. *Electrochim Acta* 51 (2006) 5524 – 5531.
- [108] A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Møller-Holst, R. Tunold. *J Power Sources* 127 (2004) 187 – 196.
- [109] J. Zhang, G.P. Yin, Q.Z. Lai, Z.B. Wang, K.D. Cai, P. Liu. *J Power Sources* 168 (2007) 453 – 458.
- [110] Z.G. Shao, I.M. Hsing, H.M. Zhang, B.L. Yi. *Int J Energy Res* 30 (2006) 1216 – 1227.
- [111] V. Gogel, T. Frey, Y.S. Zhu, K.A. Friedrich, L. Jörissen, J. Garche. *J Power Sources* 127 (2004) 172 – 180.
- [112] B. Gurau, E.S. Smotkin. *J Power Sources* 112 (2002) 339 – 352.

-
- [113] X. Wang, H. Zhang, J. Zhang, H. Xu, X. Zhu, J. Chen, B. Yi. *J Power Sources* 162 (2006) 474 – 479.
 - [114] U. Pasaogullari, C. Y. Wang. *J Electrochem Soc* 151 (2004) A399 – A406.
 - [115] G. Velayutham, J. Kaushik, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan. *Fuel Cells* 7 (2007) 314 – 318.
 - [116] D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani. *J Power Sources* 170 (2007) 334 – 344.
 - [117] X.L. Li, A. Faghri, C. Xu. *J. Power Sources* 195 (2010) 8202 – 8208.
 - [118] J.H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviani. *Int J Heat Mass Tran* 52 (2009) 2779 – 2791
 - [119] H.M. Yu, C. Ziegler, M. Oszcipok, M. Zobel, C. Hebling. *Electrochim Acta* 51 (2006) 1199 – 1207.
 - [120] V. Gurau, M.J. Bluemle, E.S. De Castro, Y.-M. Tsou, J.A. Mann Jr, T.A. Zawodzinski Jr. *J Power Sources* 160 (2006) 1156 – 1162.
 - [121] H. Wu, X. Li, P. Berg. *Electrochim Acta* 54 (2009) 6913 – 6927.
 - [122] T. Koido, T. Furusawa, K. Moriyama. *J Power Sources* 175 (2008) 127 – 136.
 - [123] P.K. Sinha, C.Y. Wang. *Electrochim Acta* 52 (2007) 7936 – 7945.
 - [124] P.K. Sinha, C.Y. Wang. *Chem Eng Sci* 63 (2008) 1081 – 1091.
 - [125] W. Shi, E. Kurihara, N. Oshima. *J. Power Sources* 182 (2008) 112.
 - [126] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, M.A. Ioannidis, L.M. Behra, *J Power Sources* 162 (2006) 228 – 238.
 - [127] F. Barbir, *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, London, 2005, pp. 34.
 - [128] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert. Chapter 46, Diffusion media materials and characterization. *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Fuel Cell Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
 - [129] R.B. Mathur, P. H. Maheshwari, T.L. Dhami, R.K. Sharma, C.P. Sharma. *J Power Sources* 161 (2006) 790 – 798.
 - [130] R.B. Mathur, P.H. Maheshwari, T.L. Dhami, R.P. Tandon. *Electrochim Acta* 52 (2007) 4809 – 4817.
 - [131] D.P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, EEUU (2010) 198 – 201.
 - [132] T.-H. Ko, Y.-K. Liao, C.-H. Liu. *New Carbon Mater* 22 (2007) 97 – 101.
 - [133] D.P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, EEUU (2010) 210.
 - [134] S. Escibano, J.F. Blachot, J. Ethève, A. Morin, R. Mosdale. *J Power Sources* 156 (2006) 8 – 13.
 - [135] P. Argyropoulos, K. Scott, W.M. Taama. *Electrochim Acta* 44 (1999) 3575 – 3584.
 - [136] K. Scott, P. Argyropoulos, P. Yiannopoulos, W.M. Taama. *J Appl Electrochem* 31 (2001) 823 – 832.
 - [137] R.G. Allen, C. Lim, L.X. Yang, K. Scott, S. Roy. *J Power Sources* 143 (2005) 142 – 149.
 - [138] C. Lim, K. Scott, R.G. Allen, S. Roy. *J Appl Electrochem* 34 (2004) 929 – 933.
 - [139] Z.G. Shao, W.F. Lin, F. Zhu. *Electrochem Commun* 8 (2006) 5 – 8.
 - [140] R. Chen, T.S. Zhao. *Electrochim Acta* 52 (2007) 4317 – 4324.

-
- [141] A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Møller-Holst, R. Tunold. *J Power Sources* 127 (2004) 187 – 196.
- [142] K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos. *J Appl Electrochem* 28 (1998) 1389 – 1397.
- [143] K. Tüber, D. Pócza, C. Hebling. *J Power Sources* 124 (2003) 403 – 414.
- [144] J.J. Zhang, K.M. Colbow, D.P. Wilkinson. US Patent 6187467 (2001).
- [145] C.S Kong, D. Kim, H. Lee, Y. Shul, T. Lee. *J Power Sources* 108 (2002) 185 – 191.
- [146] J.Z. Fishman, H. Leung, A. Bazylak. *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 9144 – 9150.
- [147] T. Swamy, E.C. Kumbur, M.M. Mench. *Electrochim Acta* 56 (2011) 3060 – 33070.
- [148] B. Bhattacharya, J.A. Patten, J. Jacob. *ASME Int Manuf Sci Eng Conf* (2006) 1153 – 1158.
- [149] V. Radhakrishnan, P. Haridoss. *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 11107 – 11118.
- [150] V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani. *Fuel Cell Sci Eng Tech* (2004) 613 – 619.
- [151] A. Kraytsberg, M. Auinat, Y. Ein-Eli. *J Power Sources* 164 (2007) 697 – 703
- [152] T. Swamy, F.E. Hızır, M. Khandelwal, E.C. Kumbur, M.M. Mench. *ECS Trans* 25 (2009) 15 – 27.
- [153] B. Avasarala, P. Haldar. *J Power Sources* 188 (2009) 225 – 229.
- [154] L. Kogut, K. Komvopoulos. *J Appl Phys* 94 (2003) 3153 – 3162
- [155] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol. *Int J Hydrogen Energy* 30 (2005) 1297 – 1302.
- [156] X. Li, I. Sabir. *Int J Hydrogen Energy* 30 (2005) 359 – 371
- [157] F. Barbir, J. Braun, and J. Neutzler. *J New Mat Elect Syst* 2 (1999) 197 – 200.
- [158] F. Barbir, *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, London, 2005, pp. 101.
- [159] D.P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, EEUU (2010)
- [160] M. Ji, Z. Wei. *Energies* 2 (2009) 1057 – 1106.
- [161] X. Liu, H. Guo, C.F. Ma. *J Power Sources* 156 (2006) 267 – 280.
- [162] T.V. Nguyen. *J Electrochem Soc* 143 (1996) L103 – L105.
- [163] W.R. Merida, G. McLean, N. Djilali. *J Power Sources* 102 (2001) 178 – 185.
- [164] T. Kanazaki, X.G. Li, J.J. Baschuk. *J Power Sources* 162 (2006) 415 – 425.
- [165] J. Park, X.G. Li. *J Power Sources* 163 (2007) 853 – 863.
- [166] X.G. Li, I. Sabir, J. Park. *J Power Sources* 163 (2007) 933 – 942.
- [167] D.L. Wood, J.S. Yi, T.V. Nguyen. *Electrochim Acta* 43 (1998) 3795 – 3809.
- [168] A. A. Kulikovskiy. *J Electrochem Soc* 152 (2005) A1121 – A1127.
- [169] A. Küver, K. Potje-Kamloth. *Electrochim Acta* 43 (1998) 2527 – 2535.
- [170] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang. *J Power Sources* 169 (2007) 221 – 238.
- [171] J.T. Wang, J.S. Wainright, R.F. Savinell, M. Litt. *J Appl Electrochem* 26 (1996) 751 – 756.
- [172] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang. *J Power Sources* 169 (2007) 221 – 238.
- [173] D. Kim, E.A. Cho, S.-A. Hong, I.-H. Oh, H.Y. Ha. *J Power Sources* 130 (2004) 172 – 177.

-
- [174] V. Baglio, A. Stassi, F.V. Matera, A. Di Blasi, V. Antonucci, A.S. Arico. *J Power Sources* 180 (2008) 797 – 802.
- [175] U. Partsch, A. Goldberg, M. Stelter. *Electronics Systemintegration Technology Conference* (2006). Dresden Germany 544 – 549.
- [176] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., USA (2001).
- [177] T.N. Veziroglu, S.Y. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, A.P. Shpak, V.V. Skorokhod, A. Kale. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Nato Science Series II. Springer, London, UK (2003) 162 – 165.
- [178] IUPAC. *Pure and Applied Chemistry* 31 (1972) 579 – 638.
- [179] M.M. Dubinin. *Zhurnal Fizicheskoi. Khimii* 34 (1960) 2019 – 2029.
- [180] K.S.W. Sing. *Pure & Appl Chem* 54 (1982) 2201 – 2218.
- [181] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov. *J Phys: Condens Matter* 15 (2003) 347 – 365.
- [182] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *J Am Chem Soc* 60 (1938) 309 – 314.
- [183] B.C. Lippens, J.H. de Boer. *J Catal* 4 (1965) 319 – 323.
- [184] G.C. Shull. *J Am Chem Soc* 70 (1948) 1405 – 1410.
- [185] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda. *J Am Chem Soc* 73 (1951) 373 – 375.
- [186] W.D. Harkins, G. Jura. *J Am Chem Soc* 66 (1944) 1362 – 1366.
- [187] G.D. Halsey. *J Chem Phys* 16 (1948) 931 – 937.
- [188] M. Thommes. *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010) 1059 – 1073.
- [189] P.A. Webb, C. Orr. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corp., USA (1997) 85.
- [190] J. Jagiello, M. Thommes. *Carbon* 42 (2004) 1227 – 1232.
- [191] S. Lister, N. Djilali. Two-phase transport in porous gas diffusion electrodes. Chap. 5, p. 181-182. In *Transport Phenomena in Fuel Cells*, Eds. B. Sundén, M. Faghri, WIT Press, Southampton, UK, 2005.
- [192] J. Kozeny, *Stitzungsber Akad. Wiss. Wien* 136 (1927) 271 – 306.
- [193] P.C. Carman. *Trans Inst Chem Eng* 15 (1937) 150 – 167.
- [194] Y. Li, C.W. Park. *Ind Eng Chem Res* 37 (1998) 2005 – 2011.
- [195] T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft. *ACS Appl Mater Interf* 3 (2011) 1827 – 1837.
- [196] R. Lucas. *Kolloid Z.* 23 (1918) 15 – 22.
- [197] E. W. Washburn. *Phys Rev* 17 (1921) 273 – 283.
- [198] V. D. Sobolev, N. V. Churaev, M. G. Velarde, Z. M. Zorin. *J Colloid Interf Sci* 222 (2000) 51 – 54.
- [199] A. Han, G. Mondin, N. G. Hegelbach, N. F. de Rooij, U. Staufer. *J Colloid Interf Sci* 293 (2006) 151 – 157.
- [200] J. Schoelkopf, P. A. C. Gane, C. J. Ridgway, G. P. Matthews. *Colloid Surface* 206 (2002) 445 – 454.

-
- [201] J. Schoelkopf, C. J. Ridgway, P. A. C. Gane, G. P. Matthews, D. C. Spielmann. *J Colloid Interf Sci* 227 (2000) 119 – 131.
- [202] C. M. Bosanquet. *Phil Mag* S6 45 (1923) 525 – 531.
- [203] V. M. Starov. *Adv Coll Interf Sci* 111 (2004) 3 – 27.
- [204] V.M. Starov, S.R. Kosvintsev, V.D. Sobolev, M.G. Velarde, S.A. Zhdanov. *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 372 – 379.
- [205] T.D. Blake, A. Clarke, A. Rankin, J. De Coninck, M. J. De Ruijter. *Langmuir* 13 (1997) 2164 – 2166.
- [206] M.J. De Ruijter, J. De Coninck, T.D. Blake, A. Clarke, A. Rankin. *Langmuir* 13 (1997) 7293 – 7298.
- [207] T.D. Blake, J.M. Haynes. *J Colloid Interf Sci* 30 (1969) 421 – 423.
- [208] A. Clarke, T.D. Blake, K. Carruthers, A. Woodward. *Langmuir* 18 (2002) 2980 – 2984.
- [209] S.M. Kumar, A.P. Deshpande. *Colloid Surface A* 277 (2006) 157 – 163.
- [210] M. Hilpert, A. Ben-David. *Int. J. Multiphase Flow* 35 (2009) 205 – 218.
- [211] M. Denesuk, G.L. Smith, B.J.J. Zelinski, N.J. Kreidl, D.R. Uhlmann. *J Colloid Interf Sci* 158 (1993) 114 – 120.
- [212] A. Oberlin, J.P. Roucky. *Carbon* 9 (1971) 39 – 42.
- [213] M. Audier, A. Oberlin, M. Oberlin, M. Coulon, L. Bonneatin. *Carbon* 19 (1981) 217 – 224.
- [214] F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada. *Langmuir* 16 (2000) 4367 – 4373
- [215] L.J. van der Pauw. *Philips Res Rep* 13 (1958) 1 – 9.
- [216] Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors, ASTM, F 76 – 86 R.
- [217] D. K. Schroeder. *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, Ltd, 1990.
- [218] A. Uhler Jr., *Bell Syst. Tech. J.* 34 (1955) 105 – 128.
- [219] F.M. Smits, *Bell Syst. Tech. J.* 37 (1957) 711 – 718.
- [220] V. Mishra, E. Yang, R. Pitchumani. *Proc. 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*. Rochester NY (2004).
- [221] H. Wang, M. A. Sweikart, J. A. Turner. *J Power Sources* 115 (2003) 243 – 251.
- [222] M. S. Ismail, T. Damjanovic, D. B. Ingham, M. Pourkashanian, A. Westwood. *J Power Sources* 195 (2010) 2700 – 2708.
- [223] J. Ihonen, F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm. *Electrochim Acta* 46 (2001) 2899 – 2911.
- [224] V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani. *J Fuel Cell Sci Techn* 1 (2004) 2 – 9.
- [225] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, M. Mikkola. *J Power Sources* 171 (2007) 26 – 36.
- [226] P. Zhou, C.W. Wu, G. J. Ma. *J Power Sources* 159 (2006) 1115 – 1122.
- [227] A. Higier, H. Liu. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 1664 – 1670.
- [228] N. Cunningham, M. Lefèvre, G. Lebrun, J.-P. Dodelet. *J Power Sources* 143 (2005) 93 – 102.

-
- [229] R.A. Robinson, R.H. Stokes. *J Chem Soc Faraday Trans* 45 (1949) 612 – 624.
- [230] A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann. *Colloids Surf A* 286 (2006) 92 – 103.
- [231] G. Ramos-Sánchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria. *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008) 3596 – 3600.
- [232] G. Ramos-Sánchez, O. Solorza-Feria. *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 12105 – 12110.
- [233] G. Planes, G. Garcia, E. Pastor. *Electrochem Commun* 9 (2007) 839 – 844.
- [234] J.-P. Bertinet, E. Leleux, J.-P. Cazenave, J.-P. Ganne, M. Paté, R. Lebourgeois, E. Mueller, F. Bechtold. *Microwave J* 50 (2007) 72 – 87.
- [235] J. Lobato, P. Canizares, M.A. Rodrigo, C. Ruiz-Lopez, J.J. Linares. *J Appl Electrochem* 38 (2008) 793 – 802.
- [236] C.L. Liu, W.S. Dong, J.R. Song, L. Liu. *Mater Sci Eng A* 459 (2007) 347 – 354.
- [237] G.M. Jenkins, K. Kawamura. *Polymeric Carbons – Carbon Fiber, Glass and Char*, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
- [238] E. Fitzer, W. Schafer. *Carbon* 8 (1970) 353 – 364.
- [239] M.M. Bruno, E.A. Franceschini, G.A. Planes, H.R. Corti. *J Appl Electrochem* 40 (2010) 257 – 263.
- [240] S.H. Joo, C. Pak, D.J. You, S.A. Lee, H.I. Lee, J.M. King, H. Chang, D. Seung. *Electrochim Acta* 52 (2006) 1618 – 1626.
- [241] J. Kleemann, F. Finsterwalder, W. Tillmetz. *J Power Sources* 190 (2009) 92 – 102.
- [242] W.R. Chang, J.J. Hwang, F.B. Weng, S.H. Chan. *J Power Sources* 166 (2007) 149 – 154.
- [243] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, T. Koch, S. Seidler, C. Barbero. *Colloids Surf A* 358 (2010) 13 – 20.
- [244] M.M. Bruno, Ph.D. Thesis, University of Rio Cuarto, 2007.
- [245] P.A. Garcia-Salaberri, M. Vera, R. Zaera. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 11856 – 11870.
- [246] T. Swamy, E.C. Kumbur, M.M. Mench. *J Electrochem Soc* 157 (2010) B77 – B85.
- [247] T. Matsuura, M. Kato, M. Hori. *J Power Sources* 161 (2006) 74 – 78.
- [248] Y. Zhou, G. Lin, A.J. Shih, S.J. Hu. *J Power Sources* 163 (2007) 777 – 783.
- [249] R.C. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, p. D-238.
- [250] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis, M.D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, A. Sakars. *J Power Sources* 156 (2006) 375 – 387.
- [251] L. Feng, J. Zhang, W. Cai, Liangliang, W. Xing, C. Liu. *J Power Sources* 196 (2011) 2750 – 2753.
- [252] J.D. Fairweather, P. Cheung, D.T. Schwartz. *J Power Sources* 195 (2010) 787 – 793.
- [253] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, J. Itescu. *J Membr Sci* 261 (2005) 98 – 106.
- [254] Y.J. Cao, M. Liu, L. Gan, Y. Lv, Z. Xu, Z. Hao, H. Liu, L. Chen. *Adv Mater Res* 239–242 (2011) 3190–3193.
- [255] H. Tang, S.P. Jiang. *J Phys Chem C* 112 (2008) 19748 – 19755.

-
- [256] L. Wang, Y. Zhao, K. Lin, X. Zhao, Z. Shao, Y. Di, Z. Sun, X. Cao, Y. Zou, D. Jiang, L. Jiang, F.S. Xiao. *Carbon* 44 (2006) 1298 – 1352.
- [257] J. Itonen, M. Mikkola, G. Lindbergh. *J Electrochem Soc* 151 (2004) A1152 – A1161.
- [258] V. Konduru. Static and Dynamic Contact Angle Measurement on Rough Surfaces Using Sessile Drop Profile Analysis with Application to Water Management in Low Temperature Fuel Cells. Tesis al Michigan Technological University (2010).
- [259] C.X. Guo, F.P. Hu, X.W. Lou, C.M. Li. *J Power Sources* 195 (2010) 4090 – 4097.
- [260] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza. *J Chem Eng Data* 40 (1995) 611 – 614.
- [261] K. Kinoshita, J.A.S. Bett. *Carbon* 13 (1975) 405 – 409.
- [262] G. Ramos-Sánchez, M.M. Bruno, Y.R.J. Thomas, H.R. Corti, O. Solorza-Feria. *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 31 – 40.
- [263].A. Bayrakceken, A. Smirnova, U. Kitkamthorn, L. Türker, I. Eroglu, C. Erkey. *J Power Sources* 179 (2008) 532 – 540.
- [264] F. Kadirgan, S. Beyhan, T. Atilan. *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 4312 – 4320.
- [265] Z. Zhou, W. Zhou, S. Wang, G. Wang, L. Jiang, H. Li, G. Sun, Q. Xin. *Catal Today* 93 (2004) 523 – 528.
- [266] J.D. Lu, M.C. Yang. *J Power Sources* 196 (2011) 8519 – 8524.
- [267] M.M. Bruno, E.A. Franceschini, F.A. Viva, Y.R. Thomas, H.R Corti. *Int J Hydrogen Energy* (2012) en prensa, (doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.058).