



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**INFLUENCIA DE LAS VARIABLES PRESIÓN, TEMPERATURA Y
TIEMPO EN LA ELABORACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA-
ELECTRODO PARA USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO
METANOL**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERÍA QUÍMICA - CORROSIÓN

PRESENTA:

ZUÑIGA FRANCO DANIEL

TUTOR:

PEDRO ROQUERO TEJEDA

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Omar Solorza Feria

Secretario: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

Vocal: Dr. Arturo Fernández Madrigal

1^{er}. Suplente: Dr. José Fernando Barragán Aroche

2^{do}. Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda

Lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Química – Laboratorio de Ingeniería Electroquímica

Departamento de Química del CINVESTAV – Unidad Zacatenco.

TUTOR DE TESIS:

PEDRO ROQUERO TEJEDA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por ser mi segundo hogar y haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo.

Agradezco al CONACYT por haberme brindado el apoyo económico para la realización de este trabajo.

Al Dr. Pedro Roquero, por todo el apoyo y la confianza que siempre tuvo conmigo en todo momento.

Al Dr. Omar Solorza, por permitirme trabajar en las instalaciones del CINVESTAV Zacatenco para la realización de este trabajo.

Para Andrés Rodríguez del CINVESTAV por el tiempo que me dedico para la elaboración de este proyecto.

A todos los miembros del jurado por el apoyo brindado.

Al Ing. Flavio Hernández, por haber contribuido con sus ideas para este proyecto.

DEDICATORIAS

A mi mamá Raquel, que siempre y en todo momento ha estado conmigo, en las buenas y en las malas, por su dedicación, ejemplo, paciencia, confianza y amor. Yo no se si Dios existe o se manifieste en alguna forma como el amor, pero si es así, siempre tengo presente que eres la persona que más me quiere en este mundo y tal vez en esa manifestación de amor pueda sentir que si hay un Dios.

A mi papá Arturo, por los grandes esfuerzos que siempre ha hecho por nosotros.

A mi hermano, que siempre tiene algo coherente que decirme cuando pierdo el camino. Espero ya no perderlo tan frecuentemente.

A mi familia que siempre se pregunta en donde estoy.

Muy especialmente a Uriel, mi querido sobrino. Espero que puedas llegar mucho más lejos.

A todos los amigos que me han acompañado en el transcurso de estos años, algunos vienen otros se van pero siempre es muy grato verlos, ya sea en el "club", tratando de hacer una banda, por el Facebook o en cualquier otra forma, sé que siempre están ahí y se los agradezco (tomando en cuenta el número de contactos de Facebook no mencionare a nadie en especial).

A mi primo Ángel, con el que he compartido muy gratos recuerdos en estos años.

A Gilberto, como olvidar la Teogonía. Fuiste un gran apoyo en momentos difíciles.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIACIONES	I
RESUMEN	1
OBJETIVO	3
INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	6
1.1 Celdas de Combustible y Pilas	7
1.2 Tipos de Celdas de Combustible	10
1.2.1 Celda de Combustible de Metanol (CCM)	11
1.3 Componentes del Ensamble Membrana-Electrodo (EME)	12
1.3.1 Membrana de Intercambio Protónico	12
1.3.1.1 Efecto Crossover	16
1.3.2 Electrodo y Catalizador	17
1.3.2.1 Ánodo y Electro-oxidación de Metanol	18
1.3.2.2 Cátodo y Reducción de Oxígeno	20
1.3.3 Capa Difusora de Gas (CDG)	21
1.4 Elaboración de EME	24
1.5 Potencial de Circuito Abierto y Eficiencia de una CC	28
1.6 Evaluación del desempeño de una CC	30
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
2.1 Síntesis del catalizador Pt _{0.2} /C _{0.8}	34
2.2 Activación de la Membrana	36
2.3 Preparación de la Tinta Catalítica	37
2.4 Elaboración de EME	37

2.4.1 Elaboración de Electroodos	38
2.4.2 Prensado en Caliente	38
2.5 Prueba de los EME	39
2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	43
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1 Bloque 1	45
3.1.1 Análisis del Esquema de Diseño de Experimentos	48
3.1.2 Factor de mayor Influencia	48
3.1.3 Efecto de las Variables Combinadas	53
3.1.4 Análisis de Varianza (ANOVA) para el bloque 1	59
3.2 Bloque 2	67
3.2.1 Factor de mayor Influencia	70
3.2.2 Efecto de las Variables Combinadas	73
3.2.3 Análisis de Varianza (ANOVA) para el bloque 2	76
3.3 MEB Bloque 1	79
3.3.1 MEB Bloque 2	88
3.4 Bloque 3	92
3.4.1 Factor de mayor Influencia	94
3.4.2 Efecto de las Variables Combinadas	97
3.4.3 Análisis de Varianza (ANOVA) para el bloque 3	100
3.5 Bloque 4	102
3.5.1 Factor de mayor Influencia	104
3.5.2 Efecto de las Variables Combinadas	106
3.5.3 Análisis de Varianza (ANOVA) para el bloque 4	108

3.6 MEB Bloque 3	110
3.6.1 MEB Bloque 4.....	116
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	123
4. Conclusiones.....	124
BIBLIOGRAFÍA	126

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	<i>Analysys of Variance</i> (Análisis de varianza).
CC	Celda de Combustible
CCM	Celda de Combustible de Metanol
CCMIP	Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico
CDG	Capa Difusora de Gas
EME	Ensamble Membrana-Electrodo
MIP	Membrana de Intercambio Protónico
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
VCA	Voltaje de Circuito Abierto

RESUMEN

Se fabricaron ensambles membrana-electrodo (EME) para ser usados en celdas de combustible de tipo metanol. Estos EME fueron evaluados en una configuración de mono-celda electroquímica.

Para estos fines se sintetizó un catalizador de platino soportado en carbón ($\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$), mediante la técnica de termólisis de carbonilos. El ensamble se elabora por la aplicación de capas de una suspensión de este catalizador en ambos lados de una membrana de Nafion[®] 115, para constituir ánodo y cátodo. Posteriormente los ensambles son prensados en caliente bajo distintas condiciones, siguiendo el esquema de diseño de experimentos propuesto por Taguchi.

Se probaron dos cargas distintas de catalizador, 0.1 mg Pt/cm^2 y 0.8 mg Pt/cm^2 ; dos niveles de presión [5, 10] Kg/cm^2 ; dos de temperatura [100, 120] °C y dos de tiempo [1, 3] min. Se utilizaron dos variaciones en el tipo de ensamble: prensado con capa difusora de gas (CDG) y prensado sin CDG.

Los EME fueron evaluados en una mono-celda electroquímica con alimentación de O_2 gas en el cátodo y de metanol 1M en el ánodo. Se obtuvieron las curvas de descarga correspondientes. La variable de respuesta fue la potencia obtenida para cada ensamble.

Finalmente, algunos de los ensambles más representativos fueron congelados en nitrógeno líquido y fracturados para ser observados en microscopía electrónica de barrido, con lo cual se observaron distintas características del ensamble en cuanto a las fases capa difusora-catalizador-membrana.

El ensamble que mostró mejor desempeño fue prensado con las siguientes condiciones: prensado con CDG, 0.8 mg Pt/cm², 5 Kg/cm² de presión, 100°C de temperatura y 1 minuto de tiempo.

OBJETIVO.

- Encontrar las condiciones óptimas de prensado en caliente para la elaboración de ensambles membrana-electrodo con las condiciones de trabajo propuestas.
- Determinar la influencia de las variables presión, temperatura y tiempo en la preparación y desempeño electroquímico de los ensambles membrana-electrodo elaborados.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible son un invento del siglo XIX, que en el siglo XX vieron su primera aplicación como fuente de poder auxiliar en los vuelos espaciales realizados por la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*). Durante la pasada década, estos dispositivos han tenido un gran empuje en desarrollo e investigación por ser una alternativa ecológica al creciente problema energético.

En los últimos años el interés por el desarrollo en diversos sistemas de celdas de combustible para aplicaciones en vehículos, ha crecido debido a la necesidad de una alternativa energética eficiente y el deseo de la reducción de emisiones de CO₂. Casi todas las compañías automotrices tienen diversos proyectos de investigación en lo que respecta al tema. Ejemplos de los avances realizados al respecto se pueden ver año con año en el evento *Challenge Vivendum* en el cual se presentan distintos tipos de vehículos operados con celdas de combustible y que año con año, presentan grandes mejoras. En este respecto diversas compañías automotrices contribuyen al desarrollo de nuevas tecnologías en materia de celdas de combustible para realizar prototipos en futuras aplicaciones.

De los distintos tipos de celdas de combustible existentes, las de membrana de intercambio protónico (MIP) son las ideales para las aplicaciones portátiles y automotrices. El corazón de esta celda es el EME, en donde las reacciones anódica y catódica tienen lugar, haciendo posible la generación de corriente eléctrica.

La elección de metanol como combustible tiene su fundamento en el campo de aplicación de dichas celdas hacia aplicaciones portátiles. Es posible que no se pueda apreciar la gran ventaja que representa el metanol como combustible, sin antes entender las dificultades que tiene el hidrógeno para ser almacenado y alimentado a la celda en aplicaciones portátiles, pero en este respecto hay una gran área de oportunidad en el desarrollo de las celdas de combustible de tipo metanol.

En la presente tesis, se han estudiado distintas variables del prensado en caliente para la elaboración de EME para su uso en celdas de combustible de metanol. El EME es el corazón de la celda y es descrito en el capítulo I, en donde mediante el marco teórico, se desglosa la función e importancia de cada componente del EME. En el capítulo II, se describen los procedimientos experimentales realizados para la elaboración de los EME, la prueba de estos y las técnicas utilizadas para su observación en el microscopio electrónico de barrido (MEB); se plantea también el esquema de diseño de experimentos a seguir. En el capítulo III se presentan y analizan los resultados obtenidos. Finalmente en el capítulo IV se presentan las conclusiones de este trabajo y posteriormente se pueden encontrar las referencias consultadas para su realización.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE Y BATERIAS

Las celdas de combustible y las baterías comparten características comunes, ya que ambas son celdas galvánicas electroquímicas que convierten directamente la energía química en energía eléctrica y no están sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot, en el cual, una mayor eficiencia se da con una mayor temperatura [1]. La diferencia entre una batería y una celda de combustible, es que en la primera, los reactivos que se almacenan para la producción de la energía están ya empaquetados y cuando el reactivo limitante se agota, la batería deja de operar. Para el caso de la celda de combustible los reactivos no son parte integral del sistema, y la celda operará en tanto se alimente a los electrodos con los reactivos correspondientes, que en el caso del ánodo, pueden ser líquidos o gaseosos (H₂, metanol, hidracina, etc.) y en el caso del cátodo, es comúnmente usado oxígeno o aire [2, 4].

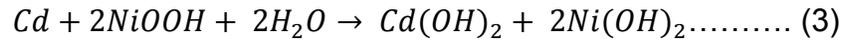
El proceso mediante el cual se produce electricidad, se debe a reacciones de óxido-reducción, en las cuales se desprenden y consumen electrones respectivamente. Para el caso de las baterías, podemos tomar como ejemplo la pila de níquel-cadmio. En el ánodo ocurre la siguiente reacción:



La reacción (1) es la oxidación de cadmio metálico a hidróxido de cadmio, en la cual se liberan dos electrones. Por otra parte y para cerrar el circuito tenemos la reacción catódica:

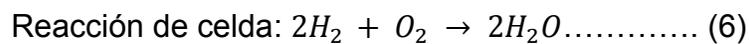
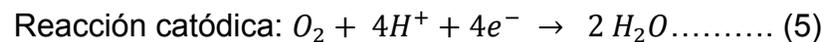
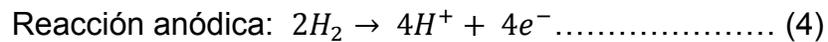


En esta reacción el oxi-hidróxido de níquel es reducido a hidróxido de níquel y en el proceso es consumido un electrón, con lo cual se cierra el circuito. Cuando estas dos reacciones de media celda ocurren, conectando los electrodos a un circuito externo de descarga, la reacción de celda es la siguiente:



Este es el proceso de descarga de la pila de níquel-cadmio, el cual es análogo al proceso que ocurre en la celda de combustible [2].

Para una celda de combustible hidrógeno-oxígeno, las reacciones de media celda y global, son las siguientes:



Como se puede ver en la reacción (4), el hidrógeno se oxida formando protones y liberando electrones, mismos que son utilizados en la reacción (5) para cerrar el circuito y formar agua como producto final de la reacción.

El uso de estas reacciones para generar corriente eléctrica, fue utilizado por William Groove en 1839 [5] y es a él, a quien se le atribuye la invención de los dispositivos conocidos como celdas de combustible (Groove utilizó el nombre de pila voltaica gaseosa y en 1922 Rideal y Evans le llamaron celda de combustible [1]). En la celda de Groove ocurren las reacciones (4), (5) y (6) y utilizó un dispositivo como el que se muestra en la Fig. 1.1

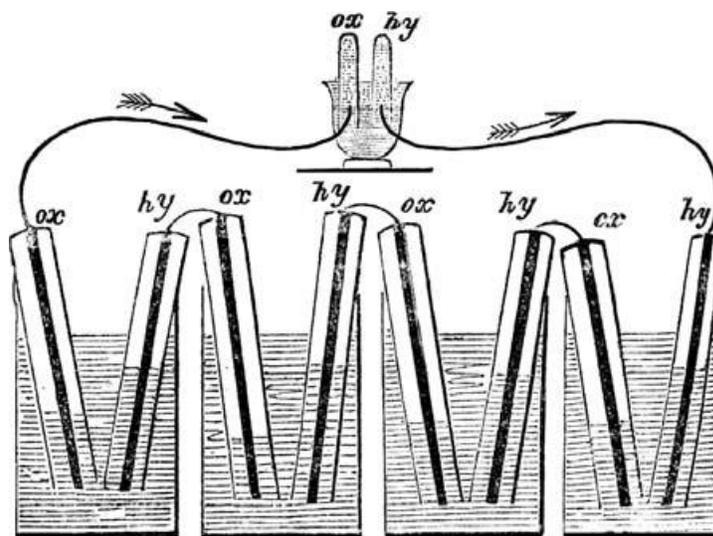


Fig. 1.1 Esquema de la celda utilizada por Groove en 1842.

La celda se constituye de dos electrodos de platino, los cuales están cubiertos por tubos invertidos. Uno de los tubos contiene oxígeno y el otro hidrógeno y en el momento en que estos tubos son sumergidos en el electrolito que es ácido sulfúrico, los gases desplazan al electrolito, dejando solo una pequeña capa de

ácido en los electrodos. Es aquí cuando el oxígeno e hidrógeno se recombinan para formar agua y a su vez generar corriente eléctrica.

1.2 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Cuando Groove realizó su trabajo, utilizó 50 celdas en serie como las mostradas en la Fig. 1.1 para producir una pequeña corriente eléctrica, esto es debido al deficiente contacto entre electrodo, gas y electrolito, sumado a la separación entre electrodos. Todos estos factores se fueron modificando con el tiempo y hoy en día se cuenta con distintos tipos de celdas de combustible, en las cuales se utilizan distintos tipos de electrolito y pueden trabajar a distintas temperaturas. En la Tabla I. se muestran algunas de estas celdas.

Tabla I. Distintos tipos de celda de combustible [3, 5].

Tipo de celda ^a	Ion transportado	Temperatura de operación (°C)	Combustible	Eficiencia del combustible (%)	Rango de potencia (kW)	Aplicaciones
PAFC	H ⁺	~220	CH ₄ , CH ₃ OH, petróleo	40-45	200-10,000	Sistemas de energía "on-site"
MCFC	CO ₃ ²⁻	~650	CH ₄ , carbón	50-55	100-5000	Sistemas de energía secundarios
SOFC	O ²⁻	500-100	CH ₄ , carbón	50-60	25-5000	Sistemas de energía secundarios
PEMFC	H ⁺	30-100	H ₂	40-50	0.1-200	Portátiles, vehículos
DMFC	H ⁺	20-90	CH ₃ OH	30-45	0.1-10	Portátiles, vehículos
AFC	OH ⁻	50-200	H ₂	65	20-100	Viajes y estaciones espaciales

^a PAFC, phosphoric acid fuel cell; MCFC, molten carbonate fuel cell; SOFC, solid oxide fuel cell; PEMFC, proton exchange membrane fuel cell; DMFC, direct methanol fuel cell; AFC, Alkaline fuel cell.

Como se puede ver en la Tabla I, existen diversos tipos de celdas de combustible para distintas aplicaciones. En esta tesis se trabajó con la celda de combustible de metanol directo o CCM (DMFC por sus siglas en inglés). El funcionamiento de esta celda se puede entender de manera similar a la de la celda de membrana de intercambio protónico o CCMIP (PEMFC por sus siglas en inglés).

1.2.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL (CCM)

El EME de la CCM tiene los mismos componentes que la CCMIP, los cuales son: CDG, catalizador (los cuales son los electrodos) y la membrana de intercambio protónico. Un esquema de esta celda se puede ver en la Fig. 1.2

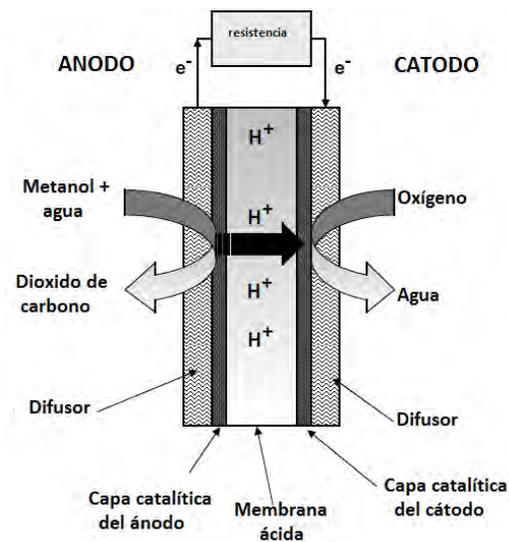
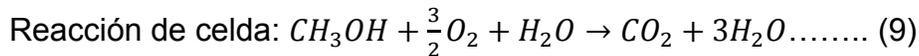
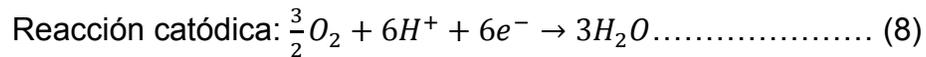
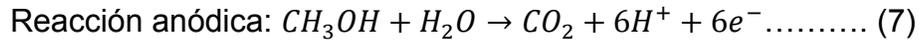


Fig.1.2. Esquema de una celda de CCM.

La Fig. 1.2 muestra un esquema del corazón de la CCM, el cual es el EME. Este ensamble está constituido por tres componentes básicos: 1) El difusor o capa difusora de gas (CDG) para ánodo y cátodo, 2) La capa de catalítica para ánodo y cátodo respectivamente y 3) La membrana ácida que es el electrolito. Como se

puede ver, se tiene un electrolito sólido, lo cual minimiza la distancia entre los electrodos y por lo tanto, la distancia que el protón tiene que recorrer.

En la celda tienen lugar las siguientes reacciones:



En la reacción (7) el metanol es electro-oxidado para producir dióxido de carbono, protones y electrones. Los protones producidos en el ánodo migran a través de la membrana, donde reaccionan con el oxígeno para producir agua. Los electrones producidos en el ánodo viajan a través de un circuito externo en donde estos pueden ser utilizados para hacer funcionar un aparato eléctrico. Después de pasar y haber sido utilizados, los electrones llegan de nuevo al cátodo, en donde se cierra el circuito completando la reacción (8) [6].

1.3 COMPONENTES DEL ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODO (EME)

1.3.1 MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO.

Como ya se mencionó el EME, es el corazón de la CCM y tema central de esta tesis. El primer componente a estudiar es electrolito sólido que está constituido por la membrana ácida.

Desde la década de los sesentas, Dupont ha fabricado un material llamado Nafion[®] que es básicamente fluoroetileno. Este material tiene como base al polímero polietileno cuya estructura básica está representada en la Fig. 1.3.

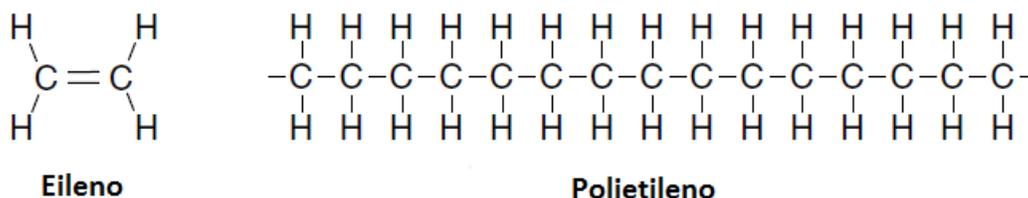


Fig. 1.3 Estructura del etileno y polietileno.

Este polímero básico es modificado sustituyendo al hidrógeno (H) por flúor (F), a lo cual se le conoce como perfluorización. Esta combinación estructural es llamada tetrafluoretileno y al polímero modificado se le conoce como politetrafluoretileno o PTFE, el cual es vendido también como Teflón. En la Fig. 1.4 se muestra el esquema de dicho polímero.

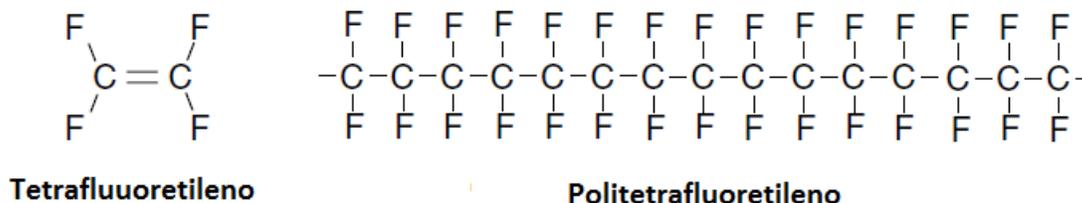


Fig. 1.4 Estructura del PTFE.

El enlace entre el carbón (C) y el flúor (F) es muy fuerte lo cual la hace resistente al ataque químico. También es altamente hidrofóbico, lo cual es una característica conveniente para llevar el producto de la reacción (8) fuera del electrodo.

Pero para llegar a ser un electrolito necesita algo más, por lo cual el PTFE es tratado en un proceso de sulfonación, con lo cual la cadena termina en ácido sulfónico (HSO_3), resultando la estructura mostrada en la Fig. 1.5

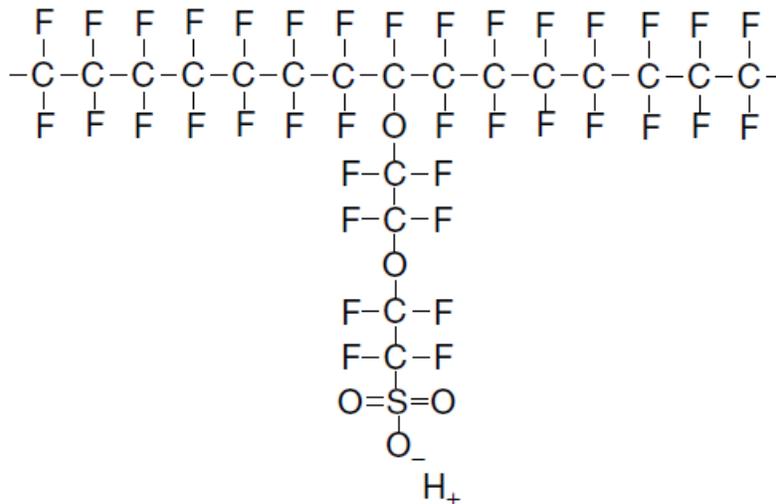


Fig. 1.5 PTFE sulfonado.

Los iones SO_3^- y H^+ tienen una fuerte atracción mutua tendiendo a agruparse dentro de la estructura del polímero. Una de las propiedades claves del ácido sulfónico, es que es altamente hidrofílico con lo cual se crean regiones que pueden absorber grandes cantidades de agua, en las cuales el protón es débilmente atraído por el ion SO_3^- y éste, a su vez, está disponible para moverse en lo que puede considerarse como un ácido diluido. En una membrana bien hidratada hay 20 moléculas de H_2O por cada molécula de SO_3^- , con lo que se tiene una conductividad de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cuando el contenido de agua baja, de igual manera baja la conductividad de la membrana.

La membrana dentro de la celda funciona como electrolito y separador entre electrodos (ánodo y cátodo) y previene el mezclado del metanol proveniente del ánodo hacia el cátodo. Transporta al protón del ánodo al cátodo y maneja la salida de agua en este último. De igual modo, la membrana tiene una buena resistencia química y mecánica en películas delgadas (50 micras).

La hidratación de la membrana es fundamental para que pueda actuar como un transportador de protones, pero cuando la celda opera y ocurre la reacción (9) se presentan varios fenómenos. Uno de ellos consiste en que durante el transporte del protón desde el ánodo al cátodo, este va acompañado de moléculas de agua, provocando que en el ánodo haya regiones que pierdan humedad. A este fenómeno se le conoce como “arrastre electro-osmótico”. Por otra parte en el cátodo se da la formación de agua como consecuencia de la migración del protón y esto provoca un gradiente de agua en la membrana, resultando en la difusión de agua desde el cátodo al ánodo. En resumen el flux neto de agua a través de la membrana bajo cualquier combinación de parámetros de operación, es una combinación de difusión y arrastre electro-osmótico [5, 7].

La reacción (9) en la CCM siempre libera calor, ya que ninguna reacción tiene una eficiencia del 100%. El calor generado en el EME tiene dos fuentes principales: 1) La eficiencia de la reacción y 2) el efecto de *crossover*. El calor liberado incrementa la temperatura dentro de la celda, provocando el incremento de la rapidez de reacción en ánodo y cátodo, pero esto va acompañado del incremento del *crossover* que es el paso directo de metanol a través de la membrana. Al llegar

el metanol al cátodo, éste es oxidado por el oxígeno alimentado, con lo cual se provoca una dramática caída en la eficiencia de la celda, al consumirse el oxígeno en la oxidación de metanol y no en la formación de agua y por otra parte, la reacción de oxidación del metanol, es la mayor fuente de calor dentro de la celda, por lo cual tiende a secar la membrana, bajar su conductividad y transportar cada vez menos protones al cátodo.

Al considerar la producción de agua en el cátodo, si no se tiene una salida apropiada de ésta, el agua se puede acumular poco a poco en forma de gotas, lo cual puede inundar el cátodo y poner la celda en situación de circuito abierto, ya que puede bloquear el contacto del oxígeno con el catalizador en el cátodo, bajando la eficiencia de reacción.

1.3.1.1 EFECTO CROSSOVER

El paso directo de metanol hacia el cátodo de la celda es uno de los problemas más importantes que reducen el voltaje de celda, densidad de corriente y eficiencia de la celda. Para evitar este efecto se reduce la concentración de metanol alimentado a la celda (típicamente de 1M a 2M). Pero el reducir la concentración de metanol influye en el desempeño de la celda y en la utilización del metanol como combustible. La alta densidad energética del metanol (1.7 kWh L^{-1}) es mejor aprovechada cuando el efecto de crossover es reducido, empleando metanol más concentrado en la alimentación (concentraciones entre 12M, 14M y 16M) y aprovechar mejor su alta densidad energética. Actualmente este es uno de

los casos de estudio con más interés para las CCM, ya que tiene un impacto directo en el desempeño, eficiencia y mejora en la CCM [9, 10, 11].

1.3.2 ELECTRODOS Y CATALIZADOR

Los siguientes componentes a estudiar son los electrodos (ánodo y cátodo), cuya composición está constituida por un catalizador a base de platino (comúnmente soportado por carbón) cuya función es aumentar la rapidez de reacción en los respectivos electrodos.

La estructura básica del catalizador consiste en pequeñas partículas de platino (los mejores resultados son en partículas de tamaño nanométrico) depositadas en la superficie de partículas de carbono como puede verse en la Fig. 1.6

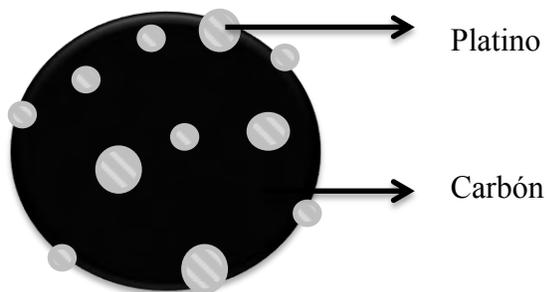


Fig. 1.6 Estructura básica del catalizador Pt/C

El material de soporte más comúnmente usado es el carbón Vulcan XC72. En general se busca tener una buena distribución del platino sobre el soporte, para tener una buena cantidad de área superficial para que las reacciones se lleven a cabo. El tamaño de partícula tiene una gran influencia en este sentido, ya que está directamente relacionado con el área superficial como puede verse en el gráfico

de la Fig. 1.7. Los distintos métodos para la elaboración de catalizadores, buscan obtener tamaños de partícula pequeños, para tener una mayor área superficial y por lo tanto, un mayor espacio para que las reacciones tengan lugar.

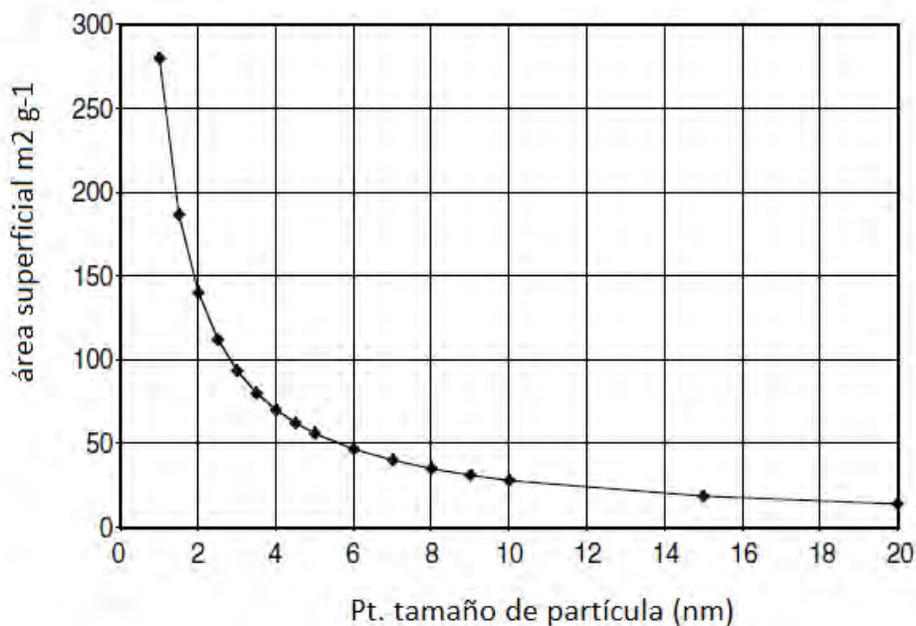
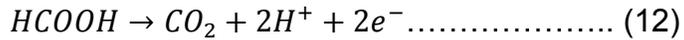
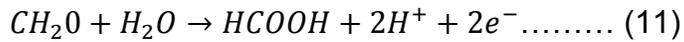
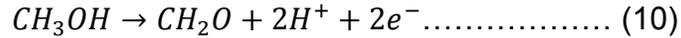


Fig. 1.7 Relación entre el tamaño de partícula y el área superficial [1].

El catalizador puede ser o no el mismo para el ánodo que para el cátodo, esto se debe a la cinética de las reacciones anódica y catódica respectivamente.

1.3.2.1 ANODO Y ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL

En el ánodo es donde tiene lugar la electro-oxidación de metanol, la cual es una reacción compleja con muchos intermediarios como se muestra en el esquema de la Fig. 1.8



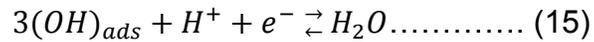
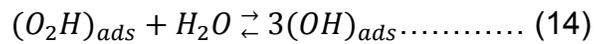
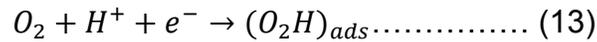
La reacción (10) manifiesta la oxidación de metanol a metanal, de la cual se producen dos electrones y dos protones (siguiendo el esquema de la Fig. 1.8, se sabe que hay una reacción intermedia y que la reacción (10), no produce dos electrones en un solo paso). Posteriormente metanal y agua forman ácido fórmico, produciendo dos protones y dos electrones. Finalmente el ácido fórmico produce dióxido de carbono y se producen los últimos dos protones y electrones. La suma de las reacciones (10), (11) y (12) da como resultado la reacción (7).

1.3.2.2 CÁTODO Y REDUCCIÓN DE OXÍGENO

En el cátodo ocurre la reducción de oxígeno según la reacción (8). Para el cátodo, la alimentación de entrada solo puede ser oxígeno o aire y este último con sus componentes (N₂, Ar, etc.) solo actúan como diluentes del oxígeno. Sin embargo y debido al efecto ya mencionado de *crossover* el uso de catalizadores bi-metálicos es cada día más frecuente en el cátodo [1].

Al igual que en la reacción anódica, la reacción de reducción de oxígeno se da en varias etapas, las cuales pueden ser descritas por el mecanismo de reacción

propuesto por Damjanovic, el cual ha sido aceptado para la reacción de reducción de oxígeno en nano-partículas de platino dentro de Nafion [14].



La etapa controlante es la reacción (13), que corresponden a la protonización de la molécula de oxígeno con la formación de la especie intermedia $(O_2H)_{ads}$. En la reacción (14), esta especie reacciona con el agua para formar $(OH)_{ads}$, que finalmente al interactuar con el protón y electrón forman agua. Desde luego que este es uno de varios mecanismos propuestos para explicar la reducción de oxígeno en el cátodo en las CC, no obstante, la investigación de los mecanismos y procesos de esta reacción es un campo que sigue en desarrollo.

1.3.3 CAPA DIFUSORA DE GAS (CDG)

Este componente de la celda lleva el nombre de difusor en la representación de la Fig. 1.2. En el ánodo, la CDG tiene la función de suministrar el combustible (metanol), conducir los electrones hacia el circuito externo, remover el calor de la zona de reacción y suministrar el agua para llevar a cabo la reacción (7). En el cátodo sus funciones son suministrar y distribuir el oxígeno o aire, llevar los

electrones provenientes del circuito externo a la zona de reacción, remover el calor de la zona de reacción y transportar la salida de agua [5].

El manejo de agua y suministro de reactivos tiene que ver directamente con propiedades hidrofílicas, hidrofóbicas y de porosidad de la CDG. El balance de estas tres propiedades debe ser adecuado para que el cátodo no se inunden de metanol o agua y a su vez, en el ánodo, se permita el paso de agua para llevar a cabo la reacción (7) se lleve a cabo. La Fig. 1.9 muestra un esquema que representa estas propiedades [15].

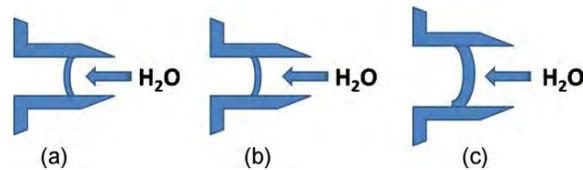


Fig. 1.9 Representación de los poros en la CDG; a) estructura hidrofílica, b) estructura hidrofóbica c) estructura hidrofóbica con poro de mayor tamaño.

El agua fluye fácilmente en (a), donde el poro es cóncavo e hidrofílico, por el contrario en (b) donde el poro es convexo e hidrofóbico, el agua idealmente no pasa a través del poro, pero en poros más grandes como en (c), es posible que el agua pueda pasar.

La distribución de los distintos tamaños de poros, afecta la permeabilidad de la CDG. Una baja permeabilidad está asociada con una baja efectividad en la distribución de poros, lo cual provoca una pobre difusión de los reactivos a la zona de reacción y gradientes de presión no deseados en la celda [15].

Adicionalmente a esto, la CDG debe tener buenas propiedades de conductividad, para poder transportar los electrones provenientes de la reacción (7) y llevarlos a la zona de reacción para que ocurra la reacción (8). Para ello se emplean materiales de fibras de papel carbón o tela de carbón. Las fibras de papel carbón son sinterizadas a altas temperaturas y existen con varios factores de rigidez para formar el papel carbón que es usado en la CCM. Toray es la marca más ampliamente usada en CDG. Aunque este papel ofrece una buena conductividad, el manejo del mismo debe de hacerse con mucho cuidado, ya que puede fracturarse fácilmente, lo que ocasiona que la conductividad del mismo baje al perderse las redes de fibras como las mostradas en la Fig. 1.10 [1]. En este aspecto la tela de carbón es un material menos frágil pero que ofrece una menor conductividad [16].

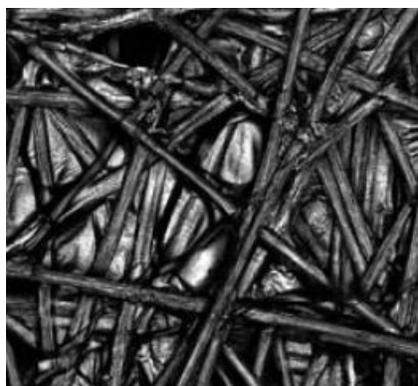


Fig. 1.10 Estructura del papel Toray. Imagen tomada de [1].

Este componente, al igual que la membrana puede servir para depositar los catalizadores, es decir, para depositar la tinta catalítica que forme el ánodo y cátodo respectivamente, pero eso depende del método empleado para la fabricación del EME.

1.4 ELABORACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRÓDO (EME)

Los procesos para elaborar los EME tienen como objetivo crear una buena interface entre el catalizador, la membrana y la CDG. Idealmente, si los tres componentes satisfacen de manera adecuada los requerimientos operacionales de la celda, solo resta que estos estén adecuadamente conectados para poder realizar sus funciones. Un esquema del ensamble se puede ver en la Fig. 1.11.

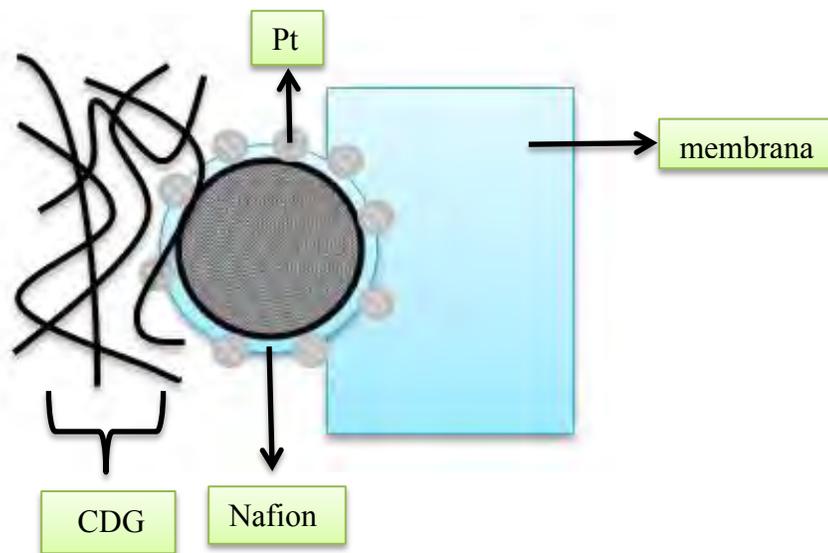


Fig. 1.11 Representación del EME.

En el esquema de la Fig. 1.11 se puede apreciar una capa de electrolito líquido que rodea a la partícula de catalizador, esta capa es añadida en la preparación de la tinta catalítica y sirve para fomentar la unión de las fases electrolito-catalizador. Por otro lado, el contacto entre la CDG y la capa catalítica, fomenta la conducción de los electrones hacia el circuito externo y facilita la difusión y suministro de los reactivos. Los distintos métodos de elaboración de ensambles persiguen el mismo

fin, que es la optimización en el desempeño de la celda al hacer modificaciones en alguno o varios de los componentes del EME.

Algunos de los métodos más usados para la elaboración de EME son los siguientes:

- Construcción de electrodos en la membrana.
- Electrodos separados.
- Auto-ensamble.

El método de construcción de electrodos en la membrana consiste en pintar la membrana de ambos lados con la tinta catalítica. Para realizar lo dicho, se emplean distintas técnicas como pinceles y aerógrafos. Cuando ambos electrodos son pintados en la membrana, se colocan las CDG en ambos lados y el ensamble es prensado en caliente [17]. En el prensado, se deben de cuidar las variables de presión, temperatura y tiempo, ya que de éstas dependerá la buena conexión del electrodo-electrolito-CDG para el buen desempeño de la celda [17, 18].

En el método de electrodos separados, los electrodos son pintados en las CDG, empleando métodos similares a los empleados para pintarlos en la membrana. Al finalizar, las CDG con las capas de tinta catalítica son colocadas en la membrana y prensadas para terminar la fabricación del ensamble [19].

El método de auto-ensamble consiste en fabricar una tinta catalítica cargada positivamente para aprovechar que la membrana termina en un grupo SO_3^- , y de

esta manera poder usar la afinidad de las cargas para realizar el ensamble [20]. Una analogía para entender este método de fabricación de EME, es el pintado automotriz por electroforesis, en donde el chasis del auto se carga positivamente y se sumerge en un baño de pintura cargado negativamente, con lo cual la pintura queda perfectamente adherida al chasis.

Pensando en los dos primeros métodos, hay muchas variables en el proceso de fabricación del ensamble, las cuales deben de ser contempladas antes de realizar el prensado en caliente. Estas variables son: preparación de la tinta, tratamiento de la membrana, carga de platino en los electrodos, elección de la CDG y secado de la tinta.

La preparación de la tinta consiste en mezclar el catalizador con algún alcohol, preferentemente de cadena corta como el iso-propanol y Nafion[®] líquido. Muchos investigadores tienen su propio método para la preparación de la tinta, por lo cual no existe un estándar específico para la elaboración de ésta [15-21]. Los aspectos básicos a cuidar son: proceso de mezclado (ultrasonido, agitación, etc.), relación de solución de electrolito líquido usado (Nafion[®]), cantidad de solvente y carga de catalizador, utilización de solventes (alcoholes de cadena corta, acetona, etc.). Todo esto está relacionado con la consistencia de la tinta, lo cual influye en el método de pintado utilizado. Otro factor a considerar en la preparación de la tinta es la carga de la misma para los electrodos y la cantidad colocada para el ánodo y cátodo, que puede o no ser la misma. Generalmente cuando la carga no es la misma, se aplica más carga de catalizador al cátodo, puesto que la reacción de

reducción de oxígeno es más lenta [16, 18]. Finalmente se tiene que considerar el secado de la tinta, es decir, la temperatura de secado, el método y el tiempo. Algunos autores usan lámparas especiales para el secado, algunos otros utilizan métodos como parrillas o mesas calientes.

El tratamiento de la membrana es un proceso en el que la mayoría está de acuerdo. La membrana es sumergida en una solución de peróxido de hidrógeno al 3% en peso en ebullición por una hora. Después pasa una hora a limpieza en agua destilada en ebullición. El siguiente paso es sumergirla en ácido sulfúrico 0.5-1.0 M durante una hora (este paso es de gran importancia para la activación de la membrana). Finalmente la membrana es sumergida nuevamente en agua destilada en ebullición para remover el exceso de ácido. Las modificaciones en estos pasos consisten en variar la concentración del ácido sulfúrico o la utilización de distintos tipos de agua para la limpieza de la membrana (esto tiene importancia cuando se piensa en los iones que puede llevar consigo un agua más desionizada que otra).

Finalmente, dependiendo del método se debe hacer una elección adecuada de la CDG, teniendo en cuenta propiedades como porosidad (mayor porosidad, mayor consumo de oxígeno), espesor (manejo del agua), rugosidad (manejo físico de la CDG), dureza (soporte al prensado en caliente), tratamiento con teflón y costo.

1.5 VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO Y EFICIENCIA DE UNA CC^[1, 5]

Como anteriormente se ha dicho, en una CC se transforma la energía química en eléctrica. Si este cambio se da sin pérdidas de energía (proceso reversible) toda la energía libre de Gibbs es convertida en energía eléctrica. En el caso de las CC la energía libre de Gibbs puede definirse como la energía disponible para realizar un trabajo externo a partir de un cambio químico lo cual, en el caso de una celda electroquímica, involucra el paso de electrones a través de un circuito externo.

El trabajo eléctrico se puede definir entonces de la siguiente manera:

$$\text{Trabajo eléctrico} = \text{carga} \times \text{voltaje} \dots \text{Ec. (1)}$$

Ahora bien, considerando la reacción (9), sabemos que seis moles de electrones pasan a través del circuito externo y un mol de cualquier sustancia tiene 6.02×10^{23} (N_a) entidades, en este caso un mol de electrones tiene 6.02×10^{23} electrones (e). Si la carga del electrón es 1.60×10^{-19} C y n es igual a seis electrones que se intercambian en la reacción, podemos escribir la Ec. (1) de la siguiente manera para una CCM:

$$\text{Trabajo eléctrico} = -6 \times N_a \times e \times E^\circ = -6F \times E^\circ$$

Al producto $N_a \times e$ se le conoce como constante de Faraday (F), la cual tiene un valor de 96845 C mol^{-1} . Asumiendo que es un proceso reversible, todo el trabajo

eléctrico es entonces igual a la energía libre de Gibbs de reacción, con lo cual se tiene:

$$\Delta g_R^- = -6F \times E^\circ \dots\dots\dots \text{Ec. (2)}$$

$$E^\circ = \frac{\Delta g_R^-}{-6F}$$

El término E° , corresponde al voltaje de circuito abierto (VCA) para la reacción (9). Este término corresponde al voltaje de celda cuando se alimenta con los reactivos y no se le hace una demanda de corriente.

Para la reacción (9), el Δg_R^- es $-698.2 \text{ KJ mol}^{-1}$. Sustituyendo los valores tenemos.

$$E^\circ = \frac{-698200 \text{ J mol}^{-1}}{-6 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \left(\frac{\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}{1\text{J}} \right) \left(\frac{1\text{C}}{\text{A} \cdot \text{s}} \right) = 1.21 \text{ V}$$

En una máquina térmica, la eficiencia, está definida por la segunda ley de la termodinámica según el ciclo de Carnot, la cual se representa como:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}} \dots\dots\dots \text{Ec. (3)}$$

De aquí se tiene que el gradiente de temperaturas determina la eficiencia de la máquina térmica. Pero en una CC la temperatura de operación es constante, por lo cual la definición anterior cambia. La eficiencia termodinámica de una celda de combustible se define como:

$$\eta_{\text{celda}} = \frac{nFE^\circ}{-\Delta H^\circ} \times 100 \dots\dots\dots \text{Ec. (4)}$$

El término nFE° se definió como el trabajo eléctrico que, en un proceso reversible, es igual al cambio en la energía libre de Gibbs asociado con la reacción de celda. Con el cálculo de E° , solo nos resta conocer el término de ΔH° . Para la Reacción (9), el ΔH° es $-729.4 \text{ KJ mol}^{-1}$. Sustituyendo se encuentra que:

$$\eta_{celda} = \frac{6 \times 96485 \times 1.21}{729400} \times 100 \left(\frac{C \cdot \text{mol}^{-1} \cdot V}{J \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \left(\frac{1J}{V \cdot C} \right) \approx 96\%$$

Estos valores, corresponden a la máxima eficiencia que puede tener una CCM. La eficiencia real de la celda es más baja de 96%, debido a las pérdidas de energía por calor, efecto crossover, elaboración del EME, resistencia eléctrica del circuito y limitaciones cinéticas.

1.6 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UNA CC^[5]

Lo mencionado en los incisos 1.3 y 1.4 de este capítulo, finalmente tiene su impacto en el desempeño de la CC. La evaluación de la CC se efectúa mediante una curva de descarga, la cual consiste en demandar a la celda cierta cantidad de corriente y observar la respuesta que tiene en el voltaje. A medida que la demanda de corriente aumenta, el voltaje proporcionado por la celda disminuye y en la curva se muestran tres zonas características de caída de voltaje, las cuales se atribuyen a diferentes etapas limitantes asociadas con distintos componentes de la celda. En la Fig. 1.12 se muestra una curva de descarga típica.

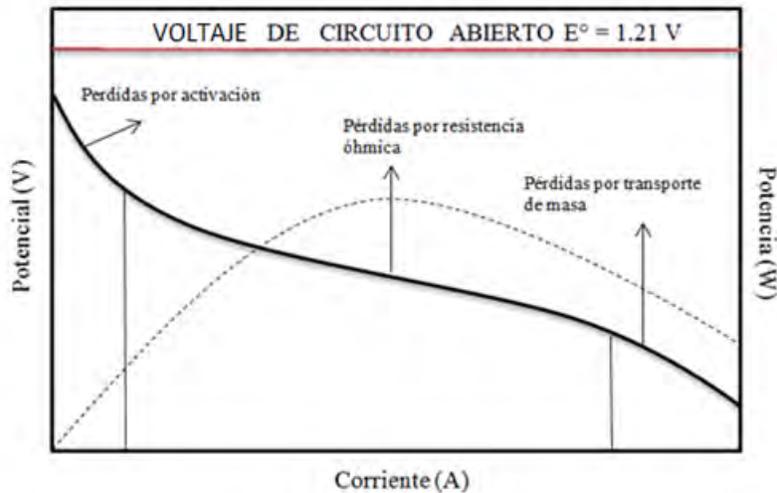


Fig. 1.12 Esquema de la curva de descarga típica para una CC.

Lo primero en observar de la Fig. 1.12, es que la curva que representa el desempeño de la celda no comienza en el voltaje de circuito abierto (VCA), esto se debe a que este voltaje es en realidad y como se mencionó en el inciso anterior, un “ideal”. No obstante, la investigación sobre las variables de la celda ha logrado grandes mejoras al respecto. Las tres zonas de la curva son: zona de pérdida de voltaje por activación, zona de pérdida de voltaje por resistencia óhmica y zona de pérdida de voltaje por transporte de masa.

En la zona de pérdida de voltaje por activación, se puede ver que el voltaje cae rápidamente con la demanda de corriente, lo cual es consecuencia de la etapa limitante, la cual es la activación de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos, es decir, la transferencia de carga es más lenta que la difusión de especies a través de la membrana. Algunas soluciones para reducir las pérdidas por activación son: incrementar la temperatura de la celda, usar

catalizadores más efectivos, incrementar la rugosidad de los electrodos e incrementar la concentración de reactivos.

La zona de pérdida de voltaje por resistencia óhmica es causada por la resistencia eléctrica que ofrecen los distintos tipos de materiales involucrados en el flujo de electrones en la CC. La magnitud de pérdida de esta zona, puede ser cuantificada mediante la ley de Ohm. Al utilizar electrodos con la mayor conductividad posible, tener una buena activación en la membrana y utilizando membranas lo más delgadas como sea posible, es como se puede reducir el impacto de esta pérdida.

La zona de pérdida de voltaje por transporte de masa es el resultado del cambio de la concentración de los reactivos en la superficie de los electrodos a medida de que el combustible ha sido utilizado, es decir, se generan gradientes de concentración que son origen de un flux difusional cuya magnitud es la que limita la intensidad de corriente obtenida.

Finalmente, la curva punteada en la Fig. 1.12, corresponde a la potencia arrojada por la celda, la cual es el producto de la Ec. (1). Como se puede ver tiene un máximo, el cual será de vital importancia en el estudio de los EME elaborados.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales aplicados para el desarrollo experimental de la presente tesis. El desarrollo experimental comienza con la síntesis del catalizador, posteriormente se detallan los tratamientos hechos para la activación de la membrana y la preparación de la tinta catalítica. Se propone el esquema de diseño de experimentos a seguir para la elaboración de los EME y se detallan los equipos utilizados para la prueba de los mismos, así como los criterios de evaluación. Finalmente, se explica el procedimiento para la preparación de muestras para ser analizadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

2.1 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR Pt_{0.2}/C_{0.8}

La síntesis del catalizador Pt_{0.2}/C_{0.8} se realizó tomando como base el método propuesto por Dickinson [22], el cual ha sido adaptado por este grupo de trabajo [23, 24, 25] y tiene la siguiente metodología para preparar un gramo de catalizador:

- Se calcula la cantidad de H₂PtCl₆ necesaria para obtener 0.2 g de Pt en el catalizador

$$0.2 \text{ g Pt} \times \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.09 \text{ g Pt}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{PtCl}_6}{1 \text{ mol Pt}} \times \frac{408.816 \text{ g H}_2\text{PtCl}_6}{1 \text{ mol H}_2\text{PtCl}_6} = 0.42 \text{ g H}_2\text{PtCl}_6$$

- Se coloca el H_2PtCl_6 en un matraz con 40 ml de agua desionizada y se burbujea CO a temperatura ambiente durante 24 horas, para lograr la formación del precursor carbonílico de platino $[\text{Pt}(\text{CO})_6]_n^{-2}$.
- Al pasar las 24 horas, se agregan 0.8 g de carbón Vulcan XC72R y 100 ml de 1, 2-diclorobenceno (pureza 99%) y se vuelve a burbujear CO por una hora más.
- Al terminar el burbujeo de CO, se conecta el matraz a un sistema de reflujo y se aumenta la temperatura gradualmente hasta llegar a ebullición. Una vez alcanzado un estado estacionario se deja el sistema en reflujo durante 24 horas. En esta etapa los carbonilos precursores son descompuestos térmicamente, liberando partículas metálicas que quedan depositadas en el soporte.
- Una vez pasadas las 24 horas, se filtra la solución, y el sólido (que es el catalizador) se lava con 100 ml. de éter.
- Finalmente el catalizador es llevado a un tratamiento térmico, que consiste en colocarlo en un horno, en una atmósfera inerte (N_2) o reductora (H_2). Esta etapa fue realizada en el Departamento de Química del CINVESTAV, unidad Zacatenco, empleando una atmosfera de N_2 y aplicando calentamiento durante 3 horas.

2.2 ACTIVACIÓN DE LA MEMBRANA

Para preparar los ensambles, se utilizó membrana de Nafion[®] 115, elaborada por DuPont. Se cortaron cuadros de 4x4 centímetros, posteriormente se siguió el siguiente proceso para activar la membrana:

- Se colocó la membrana en una solución 3% en peso de H₂O₂ en ebullición durante una hora.
- Posteriormente, se colocó la membrana en agua desionizada en ebullición por una hora.
- Para la protonación, se colocó la membrana en una solución de 2M de H₂SO₄ en ebullición durante una hora.
- Finalmente para remover el exceso de ácido, la membrana se colocó en agua desionizada en ebullición durante una hora más.

Las membranas se almacenaron en un recipiente con agua desionizada, para que no perdieran la hidratación hasta su uso.

2.3 PREPARACIÓN DE LA TINTA CATALÍTICA

La tinta catalítica se preparó tomando en consideración 5 cm² de área geométrica por electrodo (ánodo y cátodo). Se prepararon tintas con distinta cantidad de catalizador: 2.5 y 20 mg de catalizador. Con ello, se tuvieron cargas de Pt de 0.1 mg Pt/cm² en la primera y 0.8 mg Pt/cm² en la segunda. El resto del procedimiento

para la preparación de la tinta, después de pesar el catalizador, fue el mismo para ambas cargas y el cual se describe a continuación:

- Se agrega al catalizador 40 μL de solución de resina de Nafion[®] perfluorada de 5% en peso en una mezcla de agua y alcoholes alifáticos y 800 μL de alcohol iso-propanol.
- La solución se mezcla en un baño de ultrasonido durante 45 minutos.

2.4 ELABORACIÓN DE EME

2.4.1 Elaboración de electrodos

Una vez que la tinta se saca del equipo mezclador por ultrasonido, se coloca en un aerógrafo de doble acción, para pintar ambos electrodos. Para ello se coloca la membrana, previamente seca, sobre una superficie de vidrio y se pega por las esquinas para mantenerla fija. Posteriormente se comienza a pintar, uniformemente de arriba hacia abajo, hasta que la tinta se agota. Al agotarse la tinta se esperan 20 minutos antes de voltear la membrana para pintar el otro lado correspondiente al otro electrodo. Esta etapa fue realizada primero en el Departamento de Química del CINVESTAV, unidad Zacatenco y posteriormente se implementó en la Facultad de Química.

2.4.2 PRENSADO EN CALIENTE

Para completar el EME falta colocar la CDG, la cual fue seleccionada de papel Toray. Se cortaron cuadrados correspondientes al área geométrica de los electrodos (5 cm^2) y posteriormente se prensaron en caliente. En las condiciones de prensado se tomaron en cuenta tres factores (presión, temperatura y tiempo) y dos niveles por cada factor, los cuales son: P [5-10] kg/cm^2 , T [100-120] $^{\circ}\text{C}$ y t [1-3] min. Los EME fueron prensados siguiendo el modelo de experimentos propuesto por Taguchi [26].

Tabla II. Modelo de diseño de experimento propuesto por Taguchi para un experimento 2^3

Experimento	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

Con lo cual, adecuando a nuestros niveles y factores se tiene:

Tabla III. Esquema de diseño de experimentos seguido en el prensado de los EME.

Experimento/factor	Presión (kg/cm^2)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min.)
1	5	100	1
2	5	120	3
3	15	100	3
4	15	120	1

El esquema de la tabla III se siguió en todos los experimentos y constituye un bloque de pruebas. Durante el prensado, se realizó un bloque prensando el EME

con la CDG y uno sin prensar la CDG para cada carga de platino. La Fig. 2.1 resume el trabajo realizado.

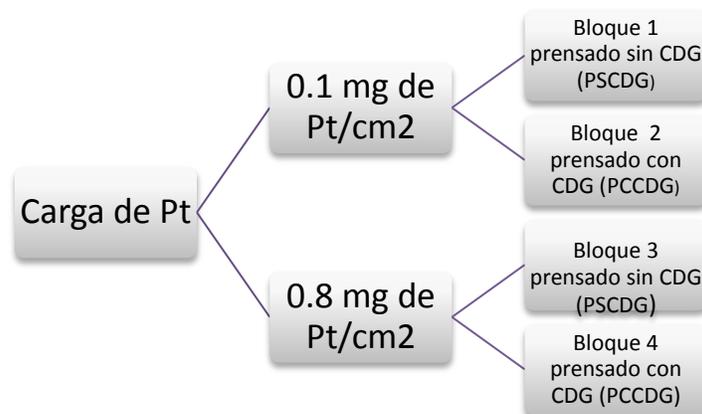


Fig. 2.1 Diagrama de los bloques de trabajo

De este modo en total se fabricaron 4 EME por cada bloque, para un total de 16 EME elaborados. Esta parte del trabajo se realizó en el Departamento de Química del CINVESTAV, unidad Zacatenco.

2.5 PRUEBA DE LOS EME.

Los ensambles elaborados según el inciso anterior se probaron en una monocelda de la marca Electrochem FC05-MPR, de canales de flujo paralelos con forma de serpentin, con un área de electrodos de 5 cm^2 , en la Facultad de Química de la UNAM. En la Fig. 2.2 se muestra un esquema de la celda con sus componentes.

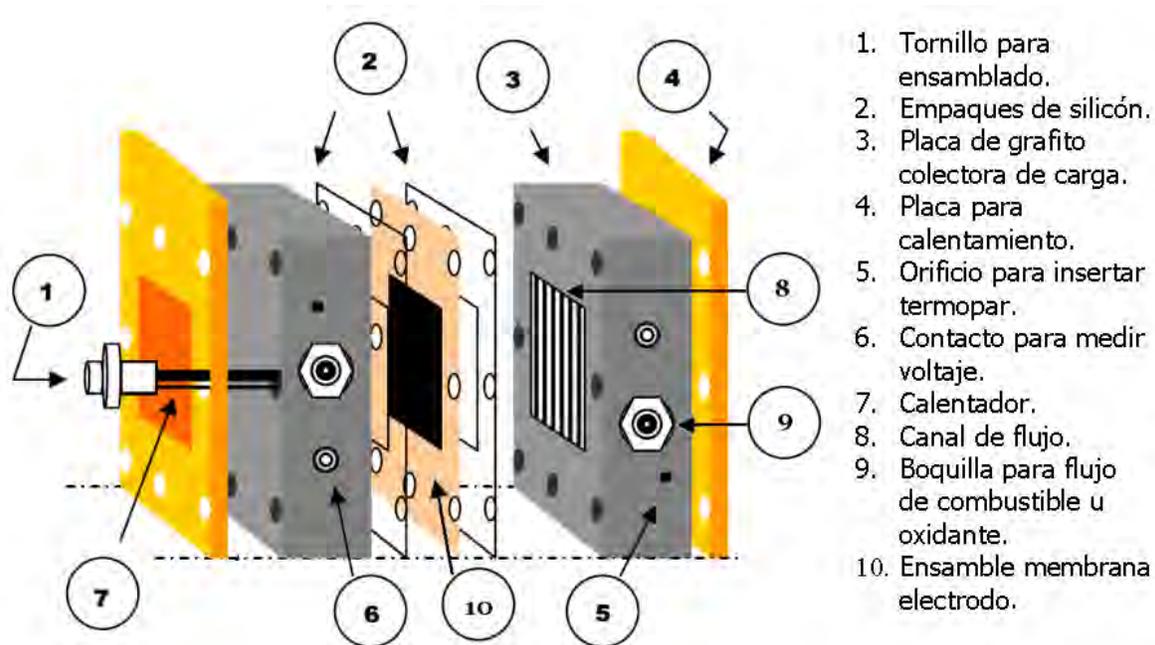


Fig. 2.2. Componentes de la mono-celda utilizada en la prueba de los EME.

Se utilizó una bomba peristáltica para alimentar el combustible al compartimiento anódico con metanol 2M, a una temperatura de 50°C y suministrado a 1.3 ml/min para todos los experimentos, el combustible fue totalmente recirculado. La duración de las pruebas no es suficiente para que el metanol se consuma de manera apreciable. Cada dos pruebas se reemplazaba el combustible por uno recién preparado. En el compartimiento catódico se utilizó oxígeno, regulando el fino del regulador del tanque para que la dosificación no fuera vigorosa.

La evaluación de los EME se realizó con un potencióstato/galvanostato “Princeton Applied Research” PAR® Modelo 263A. El arreglo del equipo puede verse en la Fig. 2.3 y 2.4.



- 1.- Voltámetro
- 2.- Mono-celda de prueba
- 3.- Bomba peristáltica
- 4.- Contenedor de metanol
- 5.- Sistema de reflujo
- 6.- Control de Termopar
- 7.- Potenciostato

Fig. 2.3 Montaje del equipo utilizado en la prueba de la mono celda electroquímica en el laboratorio

L-222

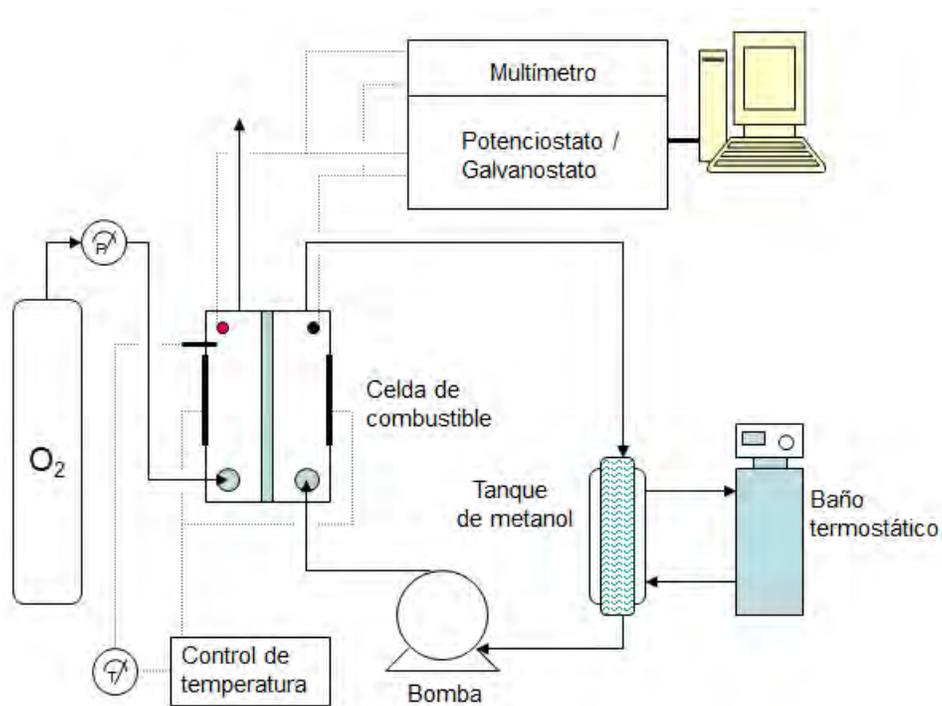


Fig. 2.4 Diagrama del montaje utilizado en la prueba de la mono celda electroquímica en el laboratorio L-222

La temperatura de celda fue controlada mediante un termopar, el cual permitió mantener en 50°C la temperatura de las placas de grafito. Adicionalmente, se utilizó un voltámetro, colocado en paralelo con el potencióstato, para tener una referencia adicional del voltaje de la celda.

Una vez que el ensamble es colocado en la mono-celda, se conectan las entradas y salidas de reactivos y productos, al llegar la mono-celda a la temperatura óptima, se comienza el flujo de reactivos y se siguen los siguientes pasos:

- Al comenzar a operar la celda, se esperan 45 minutos en que esta opere sin demanda de corriente, para que el VCA se pueda estabilizar. Este será el primer punto de la curva de descarga.
- Pasados los 45 minutos, se le demanda a la celda una cantidad de corriente (esta cantidad cambia en cada ensamble, ya que se prensaron bajo distintas condiciones y su comportamiento fue distinto) durante 120 segundos y se registra la respuesta en tensión. Se espera a que el voltaje se vuelva a estabilizar, es decir, que llegue de nuevo a su VCA y se vuelve a demandar una nueva cantidad de corriente. Este procedimiento continúa hasta que se obtiene el máximo de potencia en las curvas de descarga.

Finalmente y para asegurar que el sistema no almacene memoria, los experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera: 2, 4', 1, 3', 2', 4, 1', 3. Siendo los experimentos con " ' " los correspondientes a los bloques prensados con CDG.

2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Finalmente después de probar los EME, estos se sumergieron en un Dewar que contenía nitrógeno líquido, para después poder fracturar el EME una vez que este se encuentre frágil. Solo algunos EME seleccionados fueron tratados bajo este método para su observación en el MEB.

Se observaron los EME seleccionados con un equipo JEOL JSM—5900LV.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos. Los resultados siguen el orden de los bloques propuesto en la Fig. 2.1 del capítulo II. Para cada bloque se presentan los resultados y las curvas de descarga obtenidas con un análisis de estas. Posteriormente se detalla el análisis de diseño de experimentos y se interpretan sus gráficos y resultados. Al término de los bloques 1 y 2, se presentan las micrografías obtenidas y su análisis. Este orden es igual para los bloques 3 y 4 en donde al finalizar el análisis de los mismos se presentan las micrografías obtenidas con su análisis.

3.1 Bloque 1

Las curvas de descarga son obtenidas siguiendo el procedimiento del inciso 2.5 del capítulo II. En el bloque 1 los EME son prensados sin CDG y con una carga de 0.1 mg Pt/cm^2 . Todos los bloques siguen el esquema de diseño de la tabla III descrita en el capítulo II.

A continuación se muestran las curvas de descarga y de potencia obtenidas.

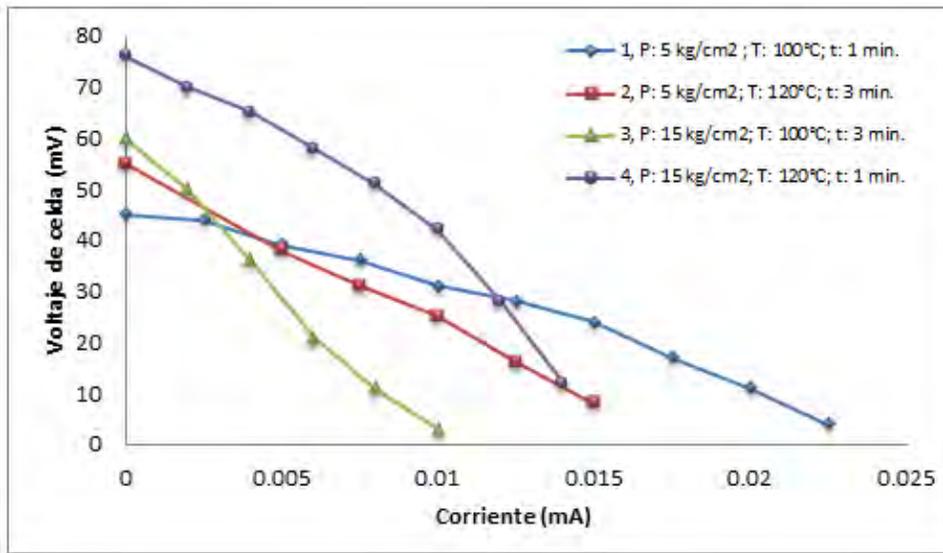


Fig. 3.1 Curvas de descarga del bloque 1.

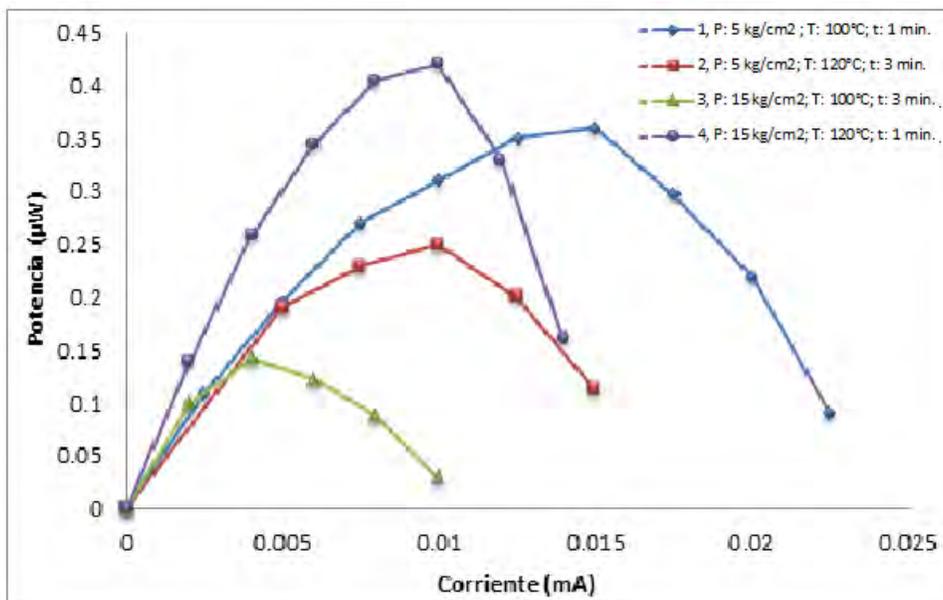


Fig. 3.2 Potencia arrojada por los experimentos del bloque 1.

Respecto a las curvas de descarga, en el EME 3 se pueden ver claramente las tres zonas de la curva, refiriéndose al esquema de la Fig. 1.12. En los casos de los EME 1 y 2, se pueden ver los puntos de inflexión en las curvas que marcan las tres zonas de comportamiento aunque este parece lineal. De este bloque de EME

el número 4 resultó el de mejor desempeño, lo cual se puede ver en la curva de potencia arrojada por la mono-celda. En la tabla IV se muestra la información obtenida de las curvas.

Tabla IV. Información obtenida de las Fig. 3.1 y Fig. 3.2

Experimento	VCA (mV)	η (%)	Voltaje a max. potencia (mV)	Corriente a max. Potencia (mA)	Potencia max. (μW)
1	45	3.57	24	0.015	0.36
2	55	4.37	25	0.01	0.25
3	60	4.76	36	0.004	0.14
4	76	6.03	42	0.01	0.42

De la Tabla IV se puede observar que el EME que tuvo el mayor VCA y mayor potencia fue el 4, mientras el EME 3 es el que menor potencia y el segundo mayor VCA. El EME 1 tuvo el menor VCA pero no fue el EME de menor potencia y esta se encuentra por arriba de los EME 2 y 3.

En la tabla IV en la tercera columna se presentan los valores de eficiencia calculados con la Ec. 4. Aquí se observa que el EME que muestra mayor eficiencia (4), también es el que muestra mayor potencia. Esto puede parecer lógico refiriéndonos a que también fue el EME que tuvo el mayor VCA, no obstante, comparando los EME 3 y 1, se muestra que esta tendencia no es cierta. En el EME 3 se muestra el segundo valor más alto de eficiencia pero en contraste tuvo el desempeño más pobre de todo el bloque 1. El EME 1 es el de menor eficiencia, sin embargo es el que segundo mejor desempeño tuvo en el bloque.

Los EME 1 y 4, tienen valores de VCA con una diferencia de 31 mV, siendo el EME 1 el menor VCA mostró. Por el contrario no fue el EME 1 el que mostró el más pobre desempeño (refiriéndose a la potencia obtenida) y esto es debido a que fue el EME que mayor rango de corriente soporto, es decir, fue el sistema menos polarizado. Esta capacidad de soportar mayor demanda de corriente es posible atribuirle a las condiciones de prensado, ya que al variar estas, el comportamiento de las curvas de descarga ha sido distinto.

3.1.1 ANÁLISIS DEL ESQUEMA DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Utilizando los datos de la tabla IV, se harán los cálculos necesarios para realizar el análisis vía diseño de experimentos. Estos cálculos aplican de manera similar para el resto de los bloques.

3.1.2 FACTOR DE MAYOR INFLUENCIA

Se obtiene el promedio aritmético de los resultados:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{n} \text{ donde } R_i; \text{ corresponde al resultado del experimento } i$$

$$\bar{X} = \frac{0.36 + 0.25 + 0.14 + 0.42}{4} = 0.29$$

Tabla V. Experimentos y promedio de los resultados.

Experimento/factor	Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Resultados (μW)
1	5	100	1	0.36
2	5	120	3	0.25
3	15	100	3	0.14
4	15	120	1	0.42
PROMEDIO				0.29

Después se calcula el efecto promedio de cada factor por nivel de la siguiente manera

Presión (A)

$$Nivel\ 1 = \frac{R1 + R2}{2} = \frac{0.36 + 0.25}{2} = 0.305$$

$$Nivel\ 2 = \frac{R3 + R4}{2} = \frac{0.14 + 0.42}{2} = 0.28$$

Temperatura (B)

$$Nivel\ 1 = \frac{R1 + R3}{2} = \frac{0.36 + 0.14}{2} = 0.25$$

$$Nivel\ 2 = \frac{R2 + R4}{2} = \frac{0.25 + 0.42}{2} = 0.335$$

Tiempo (C)

$$Nivel\ 1 = \frac{R1 + R4}{2} = \frac{0.36 + 0.42}{2} = 0.39$$

$$Nivel\ 2 = \frac{R2 + R3}{2} = \frac{0.25 + 0.14}{2} = 0.195$$

De aquí se obtiene la siguiente tabla

Tabla VI. Influencia del efecto promedio de cada factor.

Factor	Nivel 1	Nivel 2	 N2-N1
Presión	0.305	0.28	0.025
Temperatura	0.25	0.335	0.085
Tiempo	0.39	0.195	0.195

Al graficar los datos de la tabla VI, junto con el promedio se obtiene la siguiente gráfica.

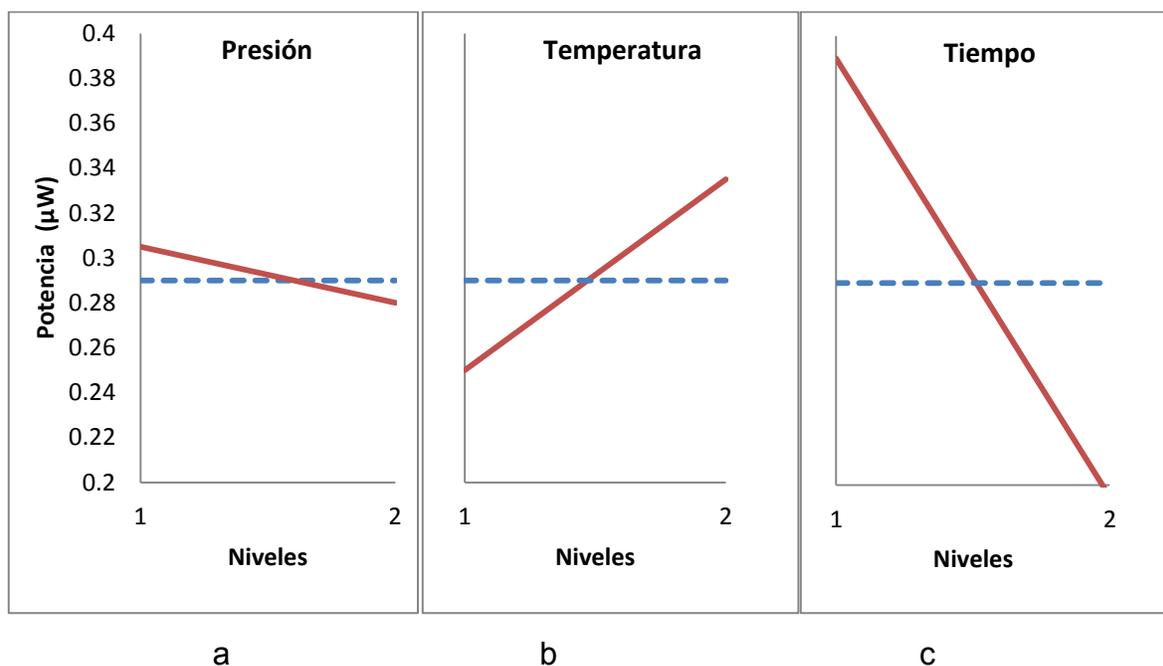


Fig. 3.3 Efecto principal de los factores a) presión, b) temperatura y c) tiempo.

En la Fig. 3.3, el tiempo es el factor que tiene la pendiente más pronunciada, y por consecuencia el factor de mayor influencia, seguido de la temperatura y la presión. Los valores de las pendientes se pueden verificar en la cuarta columna de la tabla VI. Este valor indica el grado (mayor o menor) de influencia de cada factor, reiterando que el tiempo es el factor que por sí mismo tiene mayor influencia en los EME del bloque 1. En las gráficas de la Fig. 3.3, se puede observar que en a) la presión tiene mayor influencia sobre la potencia en el primer nivel (5 kg/cm^2) y

luego decrece en el segundo nivel (15 kg/cm^2), caso contrario de la temperatura en b) la cual tienen mayor influencia en el segundo nivel ($120 \text{ }^\circ\text{C}$). El tiempo muestra su mayor influencia en el primer nivel (1 minuto) y decrece en el segundo nivel (3 minutos). De aquí podemos concluir que las condiciones óptimas encontradas para el bloque 1 son P: 5 kg/cm^2 , T: 120°C y t: 1 minuto. Para este esquema de diseño de experimentos, no es extraño observar que el experimento que contiene las condiciones óptimas no se encuentre dentro de las pruebas realizadas, ya que el esquema de diseño contempla los experimentos que no se realizaron, es decir, en nuestro diseño de 2^3 (dos niveles y tres factores) se realizan en el diseño factorial completo ocho experimentos, de los cuales este esquema selecciona cuatro por medio de los cuales se realiza el análisis de los factores involucrados.

Por otro lado y refiriéndonos a las gráficas de la Fig. 3.3, encontramos que las condiciones menos favorables para el prensado de EME son: P: 15 kg/cm^2 , T: 100°C y t: 3 minutos, siendo estas las condiciones opuestas a las óptimas y las cuales podemos encontrar en el EME 3, el cual tuvo el desempeño más pobre de todo el bloque 1.

Para las condiciones óptimas, se puede calcular un estimado de la potencia que nos brindaría un EME si lo prensamos bajo dichas condiciones, basado en el promedio de los resultados obtenidos. Para ello, se calcula la contribución de cada factor, restando su mayor contribución dependiendo del mejor de los niveles, con respecto del promedio de potencia obtenido de la siguiente forma:

$$\text{Contribución de la presión} = PN1 - \bar{X} = 0.305 - 0.29 = 0.015$$

$$\text{Contribución de la temperatura} = TN2 - \bar{X} = 0.335 - 0.29 = 0.045$$

$$\text{Contribución de la tiempo} = tN1 - \bar{X} = 0.39 - 0.29 = 0.1$$

El total de estas contribuciones se suma al promedio y se obtiene el resultado mostrado en la tabla VII.

Tabla VII. Valor máximo esperado a condiciones óptimas.

Factor	Nivel óptimo	Valor del nivel óptimo	Contribución (μW)
Presión	1	5 kg/cm ²	0.015
Temperatura	2	120°C	0.045
Tiempo	1	1 minuto	0.1
Total de la contribución de los factores			0.16
Contribución del promedio			0.29
Valor especulado en condiciones óptimas			0.45

En la tabla VII se puede observar que el valor máximo especulado a obtener bajo las condiciones óptimas es de 0.45 μW . El valor máximo obtenido en los EME fabricados es de 0.42 μW , es decir, la diferencia es de 0.03 μW lo cual puede considerarse como una diferencia poco significativa.

Si este mismo tratamiento lo aplicamos a las condiciones opuestas (P: 15 kg/cm², T: 100°C y t: 3 minutos), la suma de las contribuciones es la siguiente:

$$\text{Contribución de la presión} = PN2 - \bar{X} = 0.28 - 0.29 = -0.01$$

$$\text{Contribución de la temperatura} = TN1 - \bar{X} = 0.25 - 0.29 = 0.04$$

$$\text{Contribución de la tiempo} = tN2 - \bar{X} = 0.195 - 0.29 = -0.095$$

$$\text{Contribución total} = -0.145$$

$$\text{Valor estimado a las condiciones} = 0.29 + (-0.145) = 0.145$$

El valor obtenido es de 0.145 μW , el cual concuerda con el valor de potencia obtenido en el EME 3 que se elaboró bajo estas condiciones y que tuvo un máximo de 0.14 μW , es decir la diferencia es de 0.005 μW . Hasta este momento se tiene conocimiento de que el tiempo es la variable que más influye, aunque no en qué medida. Se puede notar en las gráficas de la Fig. 3.3 que tiene un intervalo más abierto, respecto del promedio, por lo cual es la variable que más contribuye sumando o restando, lo cual se puede notar en los cálculos realizados anteriormente. Basado en estos cálculos se podría estimar un porcentaje de contribución, pero no sería correcto, puesto que los cálculos se basan en el promedio de los resultados y no en la variación entre ellos, razón por la cual esta estimación no sería correcta.

3.1.3 EFECTO DE LAS VARIABLES COMBINADAS

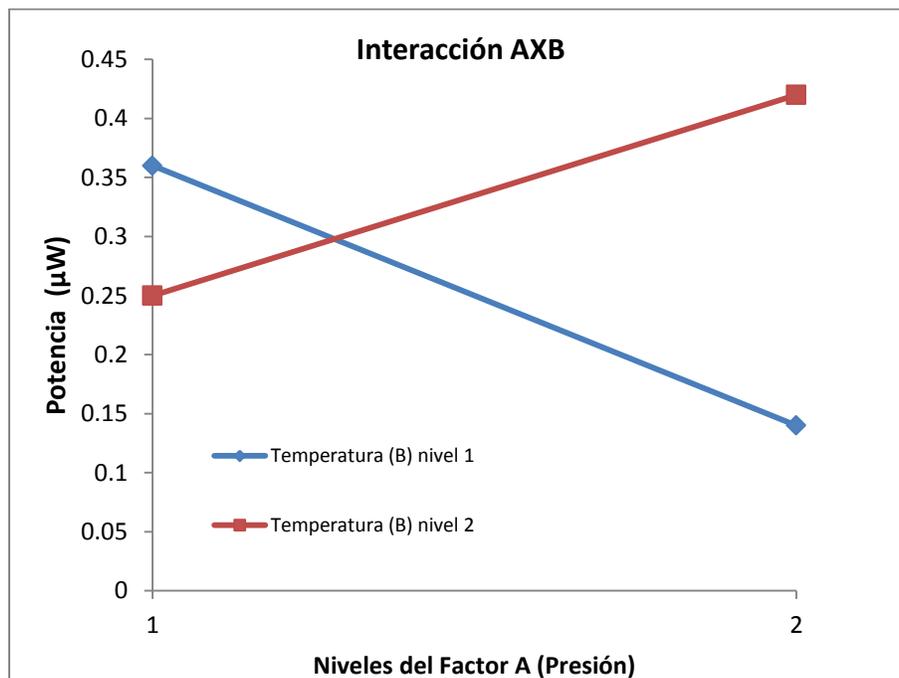
A continuación se presentará el efecto que tienen las variables combinadas. Para todos los bloques la combinación de variables seleccionada fue AXB, AXC y BXC. Para realizar las gráficas correspondientes, se hace uso de la tabla V y se ordenan los valores de la siguiente forma: para determinar el efecto de AXB (presión y

temperatura) se omite la columna de tiempo y se buscan valores de potencia (resultados) de los niveles según la tabla VIII, es decir, para A1B1, se busca A en el nivel 1 que coincida con B en el nivel 1, que en este caso los dos valores de los niveles coinciden en el resultado 0.36. Para este esquema de diseño (2^3), la combinación es lineal, no obstante para diseños más complejos se hace uso de tablas triangulares para determinar estos valores y las posibles combinaciones de variables.

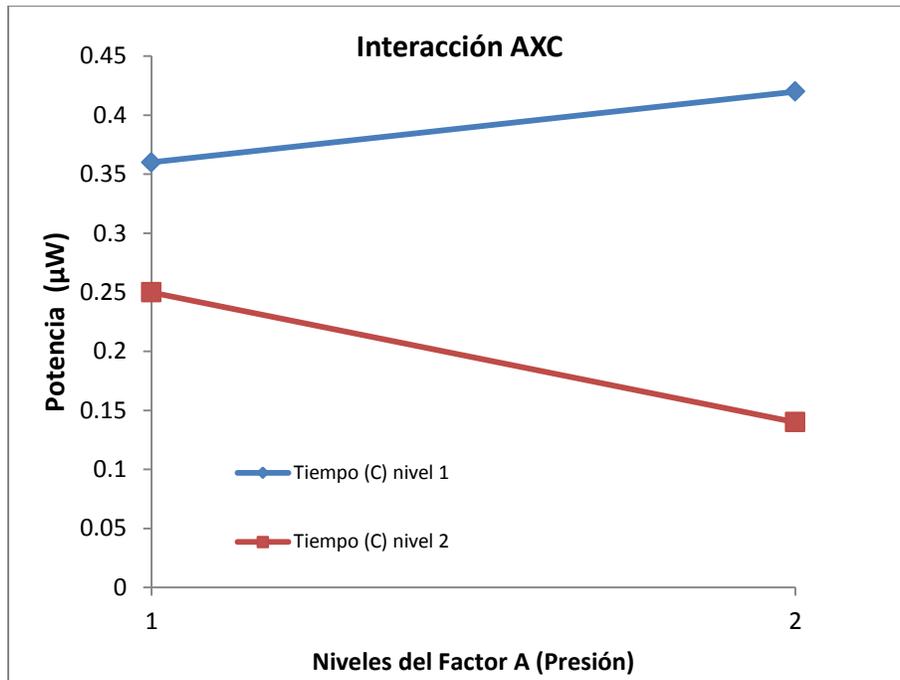
Tabla VIII. Valores de la influencia combinada de factores.

AXB		AXC		BXC	
A1B1	0.36	A1C1	0.36	B1C1	0.36
A2B1	0.14	A2C1	0.42	B2C1	0.42
A1B2	0.25	A1C2	0.25	B1C2	0.14
A2B2	0.42	A2C2	0.14	B2C2	0.25

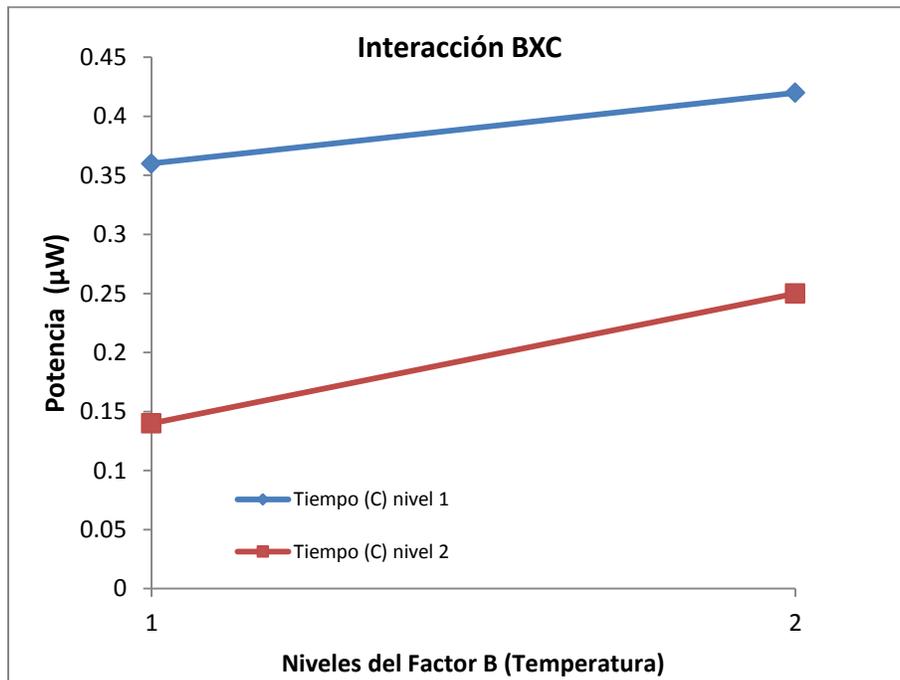
Una vez obtenidos todos los valores se realizan las gráficas mostradas en la Fig. 3.4



a)



b)



c)

Fig. 3.4 Gráficas de influencia del efecto combinado de las variables a) AXB, b) AXC y c) BXC.

Las gráficas de la Fig. 3.4 muestran dos cuestiones: 1) La influencia de una variable sobre otra y 2) La interacción que entre ellas existe. La Fig. 3.4 muestra que en a) cuando la temperatura se encuentra en el nivel 1 (100°C), incrementar la presión (pasar del nivel 1 al 2) tiene una respuesta negativa sobre la potencia. Por el contrario cuando la temperatura es de nivel 2 (120°C), incrementar la presión tiene una respuesta positiva en la potencia y es en la combinación de niveles dos para presión y temperatura donde se alcanza el máximo de potencia respecto a la interacción entre los dos factores. En b) la presión tiene un efecto positivo sobre el tiempo cuando esta se incrementa y el tiempo se encuentra en nivel 1 (1 minuto) pero cuando el tiempo esta en nivel 2 (3 minutos) incrementar la presión no es favorable para la potencia ya que esta disminuye en esta combinación. En el caso de c) incrementar la temperatura es positivo para ambos niveles de tiempo, siendo el tiempo en nivel 1 el que mejor resultado muestra.

Para saber el grado de interacción de las variables en efecto combinado se utiliza el índice de severidad (IS), el cual indica la magnitud del ángulo de 0 a 90° entre las líneas, siendo 100% cuando el ángulo es 90° y 0% cuando el ángulo es de 0°. Este también es un referente para saber la influencia de la interacción sobre la respuesta del sistema. Para calcular el IS se tiene la siguiente formula:

$$IS = \frac{|A_2B_1 - A_1B_1| - |A_2B_2 - A_1B_2|}{2 * \delta} * 100$$

En donde δ , es la diferencia entre el valor máximo y mínimo del efecto de los factores combinados para cada interacción. De este modo se tiene que:

$$IS = \frac{|0.14 - 0.36| - |0.42 - 0.25|}{2 * (0.42 - 0.14)} * 100 = 69.64\%$$

De manera análoga se obtienen los IS para las otras dos combinaciones, cuyos valores se pueden ver en la tabla IX.

Tabla IX. IS de las combinaciones.

Combinación	IS (%)
AXB	69.64
AXC	30.36
BXC	8.93

De los resultados de la tabla IX, se tiene que la combinación de presión y temperatura (AXB), es la de mayor interacción, seguida de la interacción AXC y BXC. La presión y la temperatura son factores estrechamente involucrados (es lo que implica en sí pensar en caliente), por lo cual el que tengan la mayor interacción no es raro, de hecho es lógico. De las gráficas b) y c) de la Fig. 3.4, se puede ver que la presión y la temperatura dependen de cierto periodo de tiempo para contribuir de manera positiva a la potencia mostrada en los EME, es decir, al fijar en cada EME los tres factores, es el tiempo transcurrido durante el prensado en caliente lo que da oportunidad a la presión y temperatura de actuar sobre el EME y principalmente sobre la capa catalítica que hace las veces de ánodo y cátodo en cada lado de la membrana respectivamente, por lo tanto, podemos escoger una combinación de presión y temperatura, pero aunque estas sean las óptimas, dependen de cuanto tiempo puedan interactuar juntas para tener un EME que muestre un buen desempeño. Adicionalmente, al saber qué tanto

influyen los factores, se puede pensar en una combinación distinta a las condiciones óptimas y que tengan un buen desempeño, pensando en que la contribución de un factor no es tan significativa para el desempeño del EME.

Por otro lado, tenemos que las gráficas de las combinaciones AXC y BXC, no se cruzan (b y c de la Fig. 3.4 respectivamente), lo cual se puede interpretar como una falta de interacción entre los factores en el rango seleccionado pero el valor del IS nos muestra que sí tienen una tendencia a interactuar. Si las líneas que forman los gráficos b) y c) fueran paralelas (en cuyo caso no se cruzarían) los factores no tendrían interacción, pero aun cuando las líneas no se crucen, tienen un valor de IS, el cual mide la tendencia de las dos líneas, por ello tenemos valores de IS para las combinaciones AXC y BXC en donde se podría pensar que no hay interacción. En la gráfica de AXC, se observa que la tendencia de las líneas a tocarse es mayor que en BXC, en donde parecen líneas casi paralelas (pero no lo son), por lo cual el IS es el menor de todos y por tal, la combinación que menor influencia tiene en la elaboración de EME. Cuando pensamos en la interacción de variables, no es tan importante notar si en las gráficas las líneas se cruzan o no, sino la tendencia que tienen (valor de IS) porque aunque no se crucen en el intervalo, la tendencia mostrada muestra que una variable influye sobre otro en alguna medida.

3.1.4 ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA) PARA EL BLOQUE 1

El análisis de varianza o ANOVA por sus siglas en inglés (*analysis of variance*) nos permitirá conocer el grado de influencia de las variables, es decir, sabemos hasta el momento que el tiempo es la variable que más influye por sí sola, pero no en qué grado. Para ello se harán los cálculos de los siguientes términos: grados de libertad (f), suma de cuadrados (S), varianza (V), Estadística de prueba F (F) y suma de cuadrados pura (S'). Posteriormente se derivarán análisis para obtener el intervalo de confianza (IC) para el experimento en las condiciones óptimas.

T= total de los resultados (suma de todos los resultados obtenidos).

$$T = 0.36 + 0.25 + 0.14 + 0.42 = 1.17$$

Se calcula el efecto total de los valores, los cuales se obtienen sumando los resultados que contienen el efecto del factor en el nivel deseado. El cálculo es el mismo que el del efecto promedio de cada factor por nivel, solo que en este caso no se divide entre el número de resultados. La notación A1, se refiere al factor A en el nivel 1, esta notación se utilizará por motivos de simplificación. Se obtiene entonces:

$$A1 = 0.36+0.25 = 0.61 \quad A2 = 0.14+0.42 = 0.56$$

$$B1 = 0.36+0.14 = 0.50 \quad B2 = 0.25+0.42 = 0.67$$

$$C1 = 0.36+0.42 = 0.78 \quad C2 = 0.25+0.14 = 0.39$$

Se calculan los grados de libertad:

Grados de libertad totales (f_t)= número de resultados -1 = 4-1 = 3

Grados de libertad por factor. Se calcula como el número de niveles del factor menos uno. Como todos los factores tienen dos niveles, todos los factores tienen un grado de libertad.

$$f_A = 2-1 = 1 = f_B = f_C$$

Grados de libertad del término de error

$$f_e = f_T - \sum_{i=A}^n f_i$$
$$f_e = 3 - (1 + 1 + 1) = 0$$

El factor de corrección (Fc) se calcula de la siguiente manera:

$$Fc = \frac{T^2}{N} = \frac{1.17^2}{4} = 0.34$$

Se calcula ahora la suma de cuadrados, total (S_T) y de cada factor (S_A , S_B Y S_C).

$$S_T = \sum_{i=1}^N Ri^2 - Fc$$
$$S_T = 0.36^2 + 0.25^2 + 0.14^2 + 0.42^2 - 0.34 = 0.046$$

Para cada factor la suma de cuadrados es igual a:

$$S_A = \frac{A1^2}{N_{A1}} - \frac{A2^2}{N_{A2}} - Fc$$

$$S_A = \frac{0.61^2}{2} - \frac{0.56^2}{2} - 0.34 = 0.001$$

De manera análoga $S_B=0.007$ y $S_C=0.034$

Se calcula la suma de cuadrados para el término de error:

$$S_e = S_T - \sum_{i=A}^n S_i$$

$$S_e = 0.046 - (0.001 + 0.007 + 0.038) = 0$$

La varianza para cada factor es:

$$V_A = \frac{S_A}{f_A} = \frac{0.001}{1} = 0.001$$

Similarmemente $V_B=0.007$ y $V_C=0.038$

La varianza para el término de error es:

$$V_e = \frac{S_e}{f_e} = \frac{0}{0} = \textit{indeterminado}$$

En consecuencia la estadística de prueba F para los factores no puede ser calculado puesto que:

$$F_A = \frac{V_A}{V_e}$$

La suma de cuadrados pura se calcula como:

$S'_A = S_A - (V_e * f_A)$, en este caso se simplifica a $S'_A = S_A$ por los términos V_e que es indeterminado.

Para concluir esta parte, se calcula el porcentaje de influencia de cada factor como:

$$P_A = \frac{S'_A}{S_T} * 100 = \frac{0.001}{0.046} * 100 = 2.17\%$$

$$P_B = \frac{S'_B}{S_T} * 100 = \frac{0.007}{0.046} * 100 = 15.22\%$$

$$P_C = \frac{S'_C}{S_T} * 100 = \frac{0.038}{0.046} * 100 = 82.61\%$$

En la tabla X. se muestran todos los resultados obtenidos

Tabla X. Tabla de ANOVA.

Factor	G.L. (f)	(S)	(V)	Estadística de prueba (F)	(S')	Influencia de cada factor (%)
Presión (A)	1	0.001	0.001	--	0.001	2.17
Temperatura (B)	1	0.007	0.007	--	0.007	15.22
Tiempo (C)	1	0.038	0.038	--	0.038	82.61
Error	0	0	Indet.			
Total	3	0.046				100

De la tabla X, se puede corroborar que el tiempo es la variable que más influye, representada con el 82.61%. La presión tiene el menor porcentaje de influencia, pero dado que este sistema es dependiente de la presión, esto nos refiere a que los niveles escogidos de presión no tienen tanta influencia en el sistema y como se mencionó anteriormente, se puede tener una combinación de factores en donde la presión no necesariamente tiene que estar en el nivel óptimo encontrado para que el EME tenga un buen desempeño.

Es común en estadística realizar cálculos ignorando a una de las variables que no influya tanto en el sistema, a esto se le conoce como *pooled*. En dicho proceso, la variable ignorada combina su influencia con el factor de error y con ello se puede hacer una nueva estimación en el ANOVA. Para realizar el *pooled* se realiza una prueba de significancia, sin embargo, para realizar dicha prueba, el término de error para los grados de libertad debe ser distinto de cero. No obstante, es recomendado [26, 28] realizar el *pooled* ya que con ello se podrá hacer la estimación del intervalo de confianza. Dado que no se puede hacer la prueba de significancia, se toma como regla que el factor a ser ignorado tenga una influencia de 10% o menos (tomando como referencia la suma de cuadrados) con respecto al factor que más influye. En este caso, la presión puede ser el factor ignorado, puesto que cumple con esta regla.

$$0.001 \leq 0.0038$$

Se realiza entonces el cálculo de los términos de error:

$$f_e = 3 - (1 + 1) = 1$$

$$S_e = 0.046 - (0.007 + 0.038) = 0.001$$

$$V_e = \frac{S_e}{f_e} = \frac{0.001}{1} = 0.001$$

Se calcula ahora el término de estadística de prueba F, la suma de cuadrados pura y el porcentaje de influencia para los factores restantes:

$$F_B = \frac{V_B}{V_e} = \frac{0.007}{0.001} = 7$$

$$S'_B = S_B - (V_e * f_A) = 0.007 - (0.001 * 1) = 0.006$$

$$P_B = \frac{S'_B}{S_T} * 100 = \frac{0.006}{0.046} * 100 = 13.04\%$$

Similarmente $P_C=80.43\%$ por lo cual:

$$P_e = 100 - (P_B + P_C) = 100 - (13.04 + 80.43) = 6.53\%$$

En la tabla XI se muestran los nuevos valores calculados.

Tabla XI. Valores de ANOVA recalculados.

Factor	G.L. (f)	(S)	(V)	Estadística de la prueba (F)	(S')	Influencia de cada factor (%)
Presión (A)						
Temperatura (B)	1	0.007	0.007	7	0.006	13.04
Tiempo (C)	1	0.038	0.038	38	0.037	80.43
Error	1	0.001	0.001			6.53
Total	3	0.046				100

Finalmente se calcula el IC para las condiciones óptimas, por lo cual se recalcula la expectativa de potencia para las condiciones óptimas, restando la contribución de la variable que no se tomó en cuenta.

$$\text{Contribución de la temperatura} = TN2 - \bar{X} = 0.335 - 0.29 = 0.045$$

$$\text{Contribución de la tiempo} = tN1 - \bar{X} = 0.29 - 0.39 = 0.1$$

$$Potencia\ esperada = 0.29 + 0.1 + 0.45 = 0.435$$

El IC tiene la siguiente fórmula:

$$IC = \pm \sqrt{\frac{F(n1, n2) * V_e}{N_e}}$$

En donde F (n1,n2), es sacado de las tablas de la distribución F [27] y su uso en el ANOVA para este esquema puede consultarse en [28]. Con ayuda de Qualitek-4 obtenido de la referencia [29], se obtuvo el valor de F (n1,n2). El nivel de confianza se fijó en 95%

$$F(n1, n2)=1.6$$

El valor de N_e se calcula de la siguiente manera:

$$N_e = \frac{\textit{Total del número de resultados}}{\textit{GL medios + GL de todos los factores incluidos en la estimación}}$$

$$N_e = \frac{4}{1 + 2} = 1.33$$

Por lo cual:

$$IC = \pm \sqrt{\frac{1.6 * 0.001}{1.33}} = 0.035$$

Por lo tanto, los límites superior e inferior son:

Valor de potencia a condiciones óptimas: 0.435 μ W

$$\text{Límite Superior: } 0.435+0.035=0.47 \mu\text{W}$$

$$\text{Límite Inferior: } 0.435-0.035=0.4 \mu\text{W}$$

De este nuevo análisis se puede resaltar: 1) Que el término de error tiene un mayor porcentaje que la influencia de la variable ignorada, cuestión que en este caso es favorable, ya que el término de error incluye no solo el error sobre los factores involucrados, sino de factores de “ruido” que no se contemplaron en el esquema de diseño. 2) El EME 4 (P: 15 kg/cm², T: 120°C y t: 1 minuto) refuerza el hecho de que se puede pensar en una combinación de variables que no necesariamente sean las óptimas para tener un buen desempeño en el EME ya que entra dentro del rango de las expectativas de potencia para el EME a condiciones óptimas (P: 15 kg/cm², T: 120°C y t: 1 minuto).

3.2 Bloque 2

Las curvas de descarga son obtenidas siguiendo el procedimiento del inciso 2.5 del capítulo II. En el bloque 2 los EME son prensados con CDG y con una carga de 0.1 mg Pt/cm². Todos los bloques siguen el esquema de diseño de la tabla III descrita en el capítulo II.

A continuación se muestran las curvas de descarga y de potencia obtenidas.

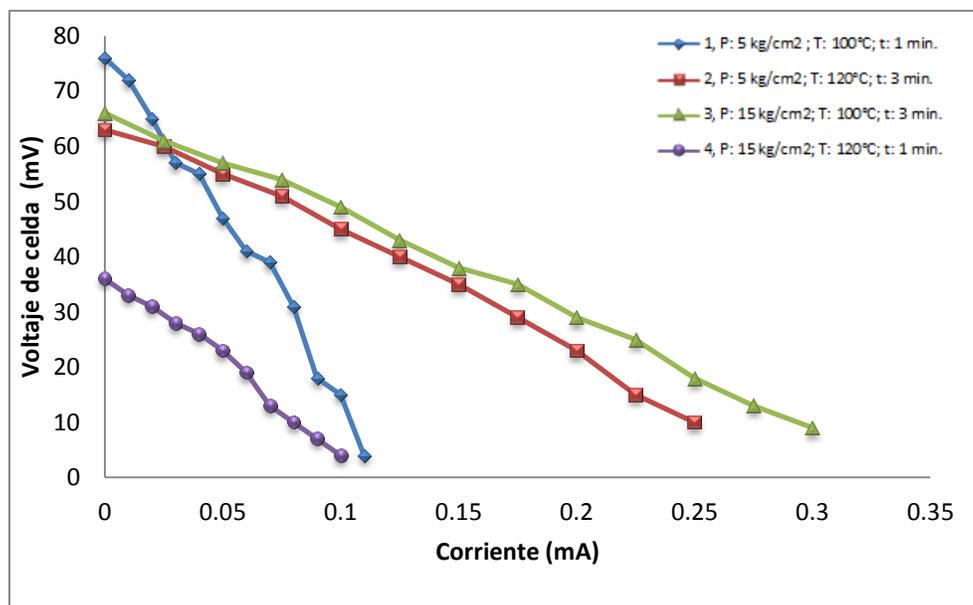


Fig. 3.5 Curvas de descarga del bloque 2

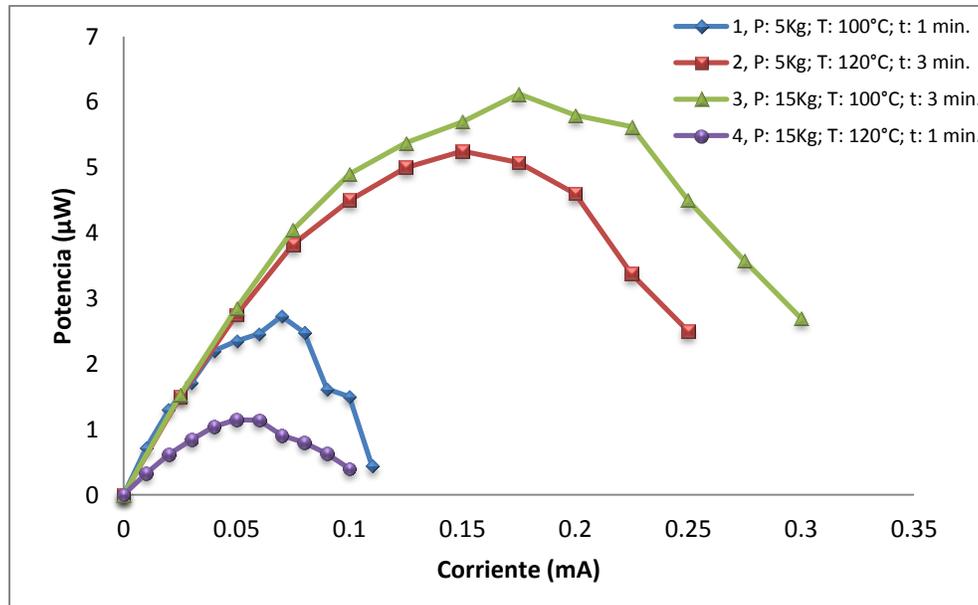


Fig. 3.6 Potencia arrojada por los experimentos del bloque 2.

Respecto de las curvas de la Fig. 3.5, los EME 2 y 3 mostraron un comportamiento similar de un sistema poco polarizable con respecto al resto de los ensambles del bloque. El EME 1 es el que mayor polarización presento (caso contrario al bloque 1), no obstante es el que mayor VCA tuvo, pero al no soportar la demanda de corriente, se tiene una rápida caída de potencial en el EME manifestando un pobre desempeño.

De los valores del bloque 2, cabe resaltar el incremento en el VCA con respecto de los EME del bloque 1. Comparando los valores máximos de potencia en ambos bloques (0.42 y 6.13 μW), se tiene una diferencia de más de diez veces el valor máximo de uno respecto al otro, lo cual hasta este momento indica que prensar los EME con la CDG contribuye al aumento de potencia en los EME. En la tabla XII se muestra la información obtenida de las curvas.

Tabla XII. Información obtenida de las Fig. 3.5 y Fig. 3.6

Experimento	VCA (mV)	η (%)	Voltaje a max. potencia (mV)	Corriente a max. Potencia (mA)	Potencia max. (μ W)
1	76	6.03	39	0.07	2.73
2	63	5.00	35	0.15	5.25
3	66	5.24	35	0.175	6.13
4	36	2.86	23	0.05	1.15

En la tabla XII se observa que el EME 3 muestra la mayor respuesta en potencia, por el contrario, el EME 4 tiene el desempeño más pobre de todo el bloque 2. Cuando comparamos esto con el bloque 1, tenemos que el mejor desempeño lo mostró el EME 4 y el más pobre el EME 3. La diferencia entre ambos bloques es la CDG con la cual se pensaron los EME para el bloque 2, esto nos da una referencia de que al cambiar una variable (como es el caso de pensar o no con CDG), cambia la respuesta del sistema considerablemente para las mismas condiciones.

Respecto a la columna de eficiencia, se puede ver que en este caso el EME que tuvo el mayor VCA no tuvo la mayor respuesta en potencia. En este respecto puedo considerar que para tener un buen desempeño en el EME, no es necesario tener el mayor VCA, sino tener la capacidad de soportar la mayor demanda de corriente posible y comportarse como un sistema poco polarizable, desde luego que tener el mayor VCA y estas características es lo ideal. En el EME 1, es evidente que a la demanda de corriente la curva tiene la más fuerte caída de potencial del bloque, cuestión contraria a lo mostrado en el desempeño de los EME 2 y 3.

3.2.1 FACTOR DE MAYOR INFLUENCIA

Para determinar el factor de mayor influencia se utilizan los datos de la tabla XII y se obtiene lo siguiente:

Tabla XIII. Experimentos y promedio de los resultados.

Experimento/factor	Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Resultados (μW)
1	5	100	1	2.73
2	5	120	3	5.25
3	15	100	3	6.13
4	15	120	1	1.15

PROMEDIO 3.815

Tabla XIV. Influencia del efecto promedio de cada factor.

Factor	Nivel 1	Nivel 2	N2-N1
Presión	0.305	0.28	0.35
Temperatura	0.25	0.335	1.23
Tiempo	0.39	0.195	3.75

Al graficar los datos de la tabla XIV, junto con el promedio se obtienen las siguientes gráficas.

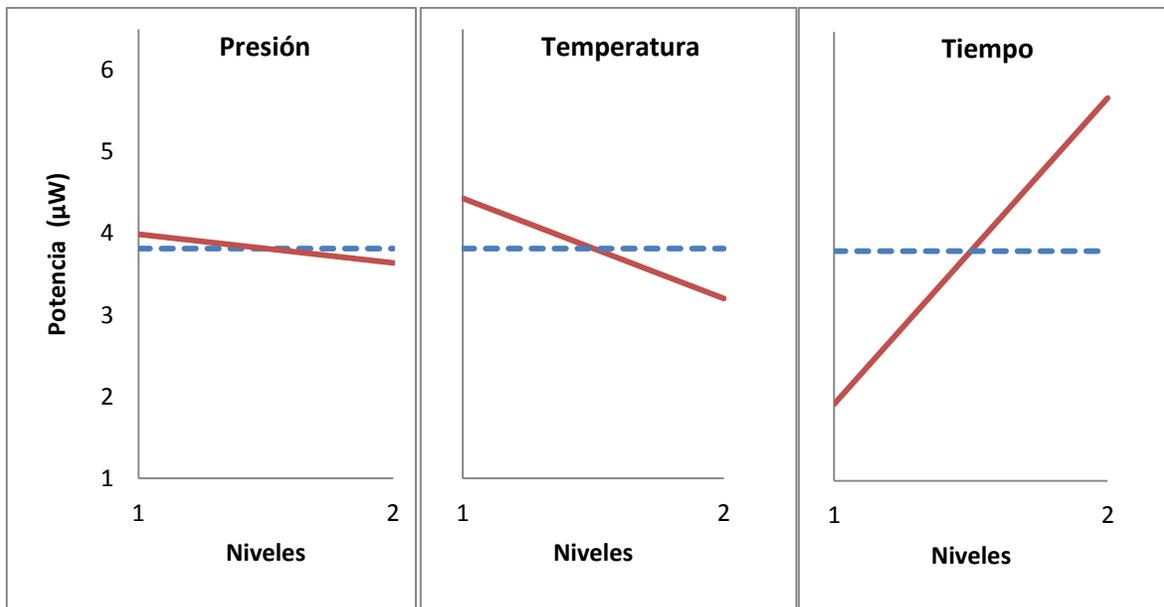


Fig. 3.7 Efecto principal de los factores para el bloque 2, a) presión, b) temperatura y c) tiempo.

En la Fig. 3.7 se muestra la influencia de cada factor, siendo el tiempo el gráfico con pendiente más pronunciada (valor que se verifica en la tabla XIII). En comparación con el bloque 1, aquí se tiene que la presión en a) mantiene la misma tendencia, es decir, aumentar la presión influye negativamente en la respuesta del sistema. En cuanto a la temperatura en b) al aumentar la temperatura la potencia tiende a bajar, efecto contrario que en el bloque 1, mientras que respecto al tiempo en c) aumentar el tiempo es favorable para la potencia lo cual también es un efecto contrario respecto al bloque 1. Esto justifica el comportamiento de los EME 3 y 4 descrito anteriormente, ya que las variables más influyentes tienen el efecto contrario que en el bloque 1, por lo cual no es raro que el EME que mejor potencia mostró fue el que tiene el tiempo en el nivel 2 y la temperatura en el nivel 1, lo cual concuerda con lo encontrado en las gráficas de la Fig. 3.7. En el comportamiento similar de los EME 2 y 3 mostrado en la Fig. 3.5, vemos que tienen en común el factor tiempo en el segundo nivel y la diferencia en

su desempeño radica en las otras variables, es decir, en el EME se tiene el mejor nivel para la presión pero esta variable no tiene tanta influencia como la temperatura, la cual se encuentra en mejor nivel en el EME 3.

Respecto a la tendencia de influencia de los factores, esta es la misma que en el bloque 1, teniendo como factor más influyente al tiempo seguido de la temperatura y la presión.

Se encontró que para el bloque 2 las condiciones óptimas son: P: 5 kg/cm², T: 100°C y t: 3 minutos. En la tabla XV se puede encontrar el valor de potencia esperado para las condiciones óptimas.

Tabla XV. Valor máximo esperado a condiciones óptimas.

Factor	Nivel óptimo	Valor del nivel óptimo	Contribución (μW)
Presión	1	5 kg/cm ²	0.17
Temperatura	1	100°C	0.615
Tiempo	2	3 minuto	1.875
Total de la contribución de los factores			2.66
Contribución del promedio			3.815
Valor especulado en condiciones optimas			6.475

El EME a las condiciones óptimas no se encuentra en los EME elaborados y la diferencia de potencia con el EME 3, que es el que mostró mejor desempeño, es de 0.345 μW.

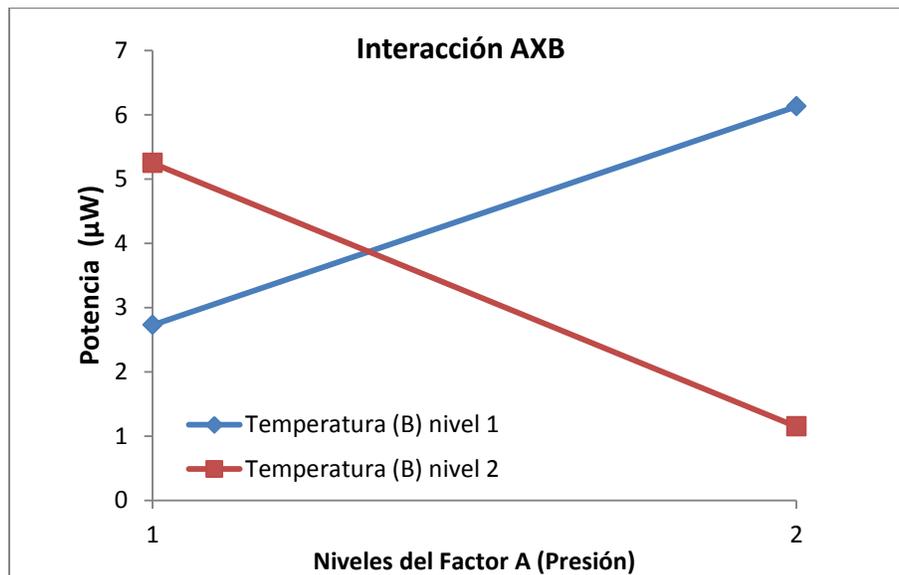
El EME 4 muestra las condiciones de prensado opuestas a las condiciones óptimas, por lo cual podemos suponer que es el desempeño mínimo que se puede esperar para el bloque 2.

3.2.2 EFECTO DE LAS VARIABLES COMBINADAS

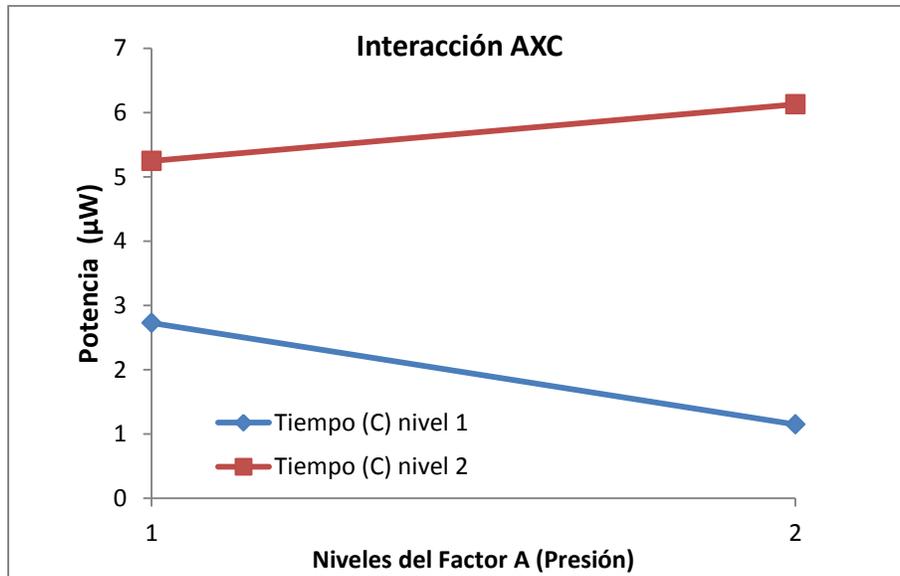
Los valores para la combinación de variables se muestran en la tabla XVI.

Tabla XVI. Valores de la influencia combinada de factores.

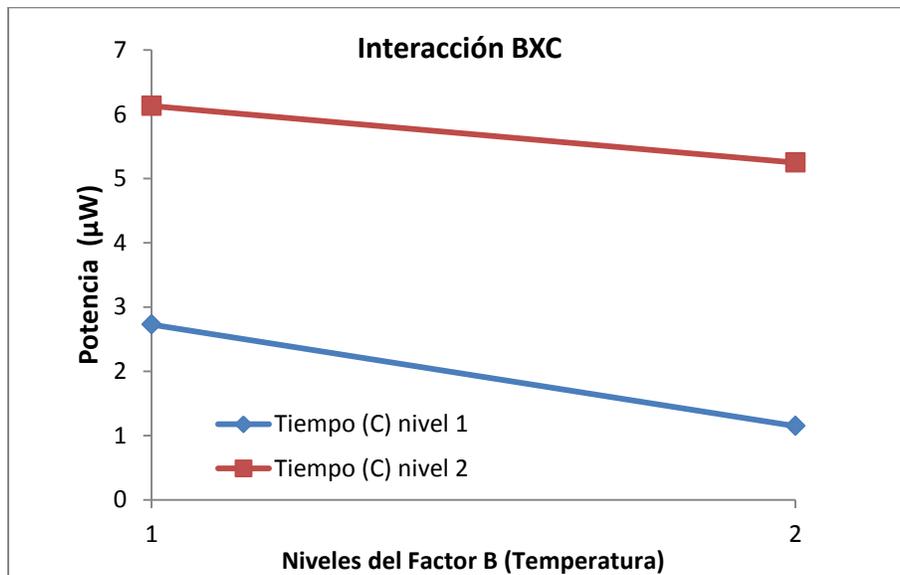
AXB		AXC		BXC	
A1B1	2.73	A1C1	2.73	B1C1	2.73
A2B1	6.13	A2C1	1.15	B2C1	1.15
A1B2	5.25	A1C2	5.25	B1C2	6.13
A2B2	1.15	A2C2	6.13	B2C2	5.25



a)



b)



c)

Fig. 3.8 Gráficas de influencia del efecto combinado de las variables del bloque 2 a) AXB, b) AXC y c) BXC.

En la Fig. 3.8 se tiene que en a) cuando la temperatura se encuentra en el nivel 1 (óptimo) aumentar la presión tiene un efecto favorable en la potencia, mientras que en el nivel 2 de temperatura aumentar la presión tiene un efecto contrario. En

b) cuando el tiempo ésta en el nivel 2, aumentar la presión tiene un efecto favorable sobre el desempeño del EME. En c) aumentar la temperatura disminuye la potencia para cualquier nivel de tiempo.

En la tabla XVII se encuentra el IS de estas combinaciones.

Tabla XVII. IS de las combinaciones.

Combinación	IS (%)
AXB	75.30
AXC	24.70
BXC	7.01

De la tabla XVII se tiene que la combinación de mayor interacción es nuevamente AXB (presión y temperatura), seguida de la interacción AXC y BXC como en el bloque 1. El efecto de las interacciones en combinación con lo obtenido en el análisis del efecto principal ya ha sido descrito en el bloque 1 y aplica de manera similar al bloque 2 por la tendencia mostrada en los factores de mayor influencia y los valores del IS de las interacciones, pero cabe resaltar que los niveles de los factores influyeron de manera distinta en cada bloque. En este respecto, pensar el EME con la CDG ha provocado que los factores de tiempo y temperatura cambien su nivel óptimo con respecto al bloque 1. En la interacción BXC (c) de la Fig. 3.8 se puede ver que incrementar la temperatura influye de manera negativa en la potencia del EME en cualquier nivel de tiempo, caso contrario al bloque 1, lo cual se puede verificar en la Fig. 3.4 (c).

3.2.3 ANALISIS DE VARIANZA PARA EL BLOQUE 2

Los resultados del ANOVA se pueden encontrar en la tabla

Tabla XVIII. Tabla de ANOVA para el bloque 2.

Factor	G.L. (f)	(S)	(V)	Estadística de prueba (F)	(S')	Influencia de cada factor (%)
Presión (A)	1	0.122	0.122	--	0.122	0.78
Temperatura (B)	1	1.512	1.512	--	1.512	9.637
Tiempo (C)	1	14.062	14.062	--	14.062	89.581
Error	0					
Total	3	15.698				100

De la tabla XVIII destaca el gran porcentaje de influencia mostrado por el tiempo, cuestión que reafirma el análisis del bloque 1.

Con base en los resultados, tenemos que el tiempo es el factor de mayor influencia y que los factores de presión y temperatura tienen la mayor interacción. A su vez se ha dicho que la presión y temperatura dependen de cierto periodo de tiempo para poder llegar al máximo de su influencia en el desempeño del EME, pero la presión (en ambos bloques) ha mostrado ser el factor con menor porcentaje de influencia (tablas X y XVIII) en el rango seleccionado y no influye significativamente al desempeño del EME en cualquier rango de tiempo ya que es este último el que influye en casi 90% del desempeño del EME. Por otro lado, la temperatura es el segundo factor más influyente (diez veces más que la presión en este bloque) y en la gráfica c) de la Fig. 3.8 (interacción BXC) se muestra que a cualquier nivel de tiempo, la temperatura aporta mayor influencia en el nivel 1. De lo anterior se puede concluir que es la temperatura en nivel 1, la que promueve la

integración de la tri-fase CDG-catalizador-membrana responsable del desempeño del EME y mostrando el mejor resultado en el nivel 2 de tiempo. Lo dicho no contradice el hecho de que el tiempo sea la variable de mayor influencia, puesto que de los tres factores, el tiempo no actúa “presencialmente” sobre el EME sino en función de las variables presión y temperatura, es decir, notamos el paso del tiempo como una consecuencia en la integración de la tri-fase de CDG-catalizador-membrana, es por ello que surge la necesidad de conocer de entre presión y temperatura, que variable actúa en promover dicha integración.

Del análisis realizado se puede considerar que la influencia de la presión se encuentra en un rango diferente al realizado en este esquema (y considerando que los resultados son válidos para la carga de catalizador usada) lo que a su vez es favorable, ya que conociendo la influencia del tiempo sobre la temperatura se pueden elaborar EME de buen desempeño. El rango de temperatura seleccionado es un poco más sensible, por lo cual este debe manejarse con el cuidado de no dañar el EME, pero a su vez que la tri-fase de CDG-catalizador-membrana pueda integrarse de manera óptima. El tiempo mostró ser la variable más sensible respecto al cambio de nivel y por esta razón un nuevo rango en los niveles de tiempo debe de considerarse con mucha atención y en combinación con los rangos de presión y temperatura.

Siguiendo los pasos del análisis de ANOVA anterior, se realiza ahora el *pooled* de la presión obteniendo los resultados mostrados en la tabla XIX.

Tabla XIX. Valores de ANOVA recalculados.

Factor	G.L. (f)	(S)	(V)	Estadística de la prueba (F)	(S')	Influencia de cada factor (%)
Presión (A)						
Temperatura (B)	1	1.512	1.512	12.35	1.39	8.857
Tiempo (C)	1	14.062	14.062	114.795	13.94	88.801
Error	1	0.122	0.122			2.342
Total	3	15.698	15.698			100

Para el IC se tiene:

Valor de potencia a condiciones óptimas: 6.305 μ W

Límite Superior: $6.305+0.385=6.90 \mu$ W

Límite Inferior: $6.305-0.385=5.920 \mu$ W

De lo anterior se puede verificar que el EME 3 entra en el rango de potencia de un ensamble en las condiciones óptimas, lo cual reitera su buen desempeño.

En ambos bloques se ha podido determinar que la selección de condiciones no necesariamente tiene que ser la óptima para tener un buen desempeño en el EME al considerar los rangos de IC.

3.3 MEB BLOQUE 1

A continuación se presentan las imágenes del EME 3.

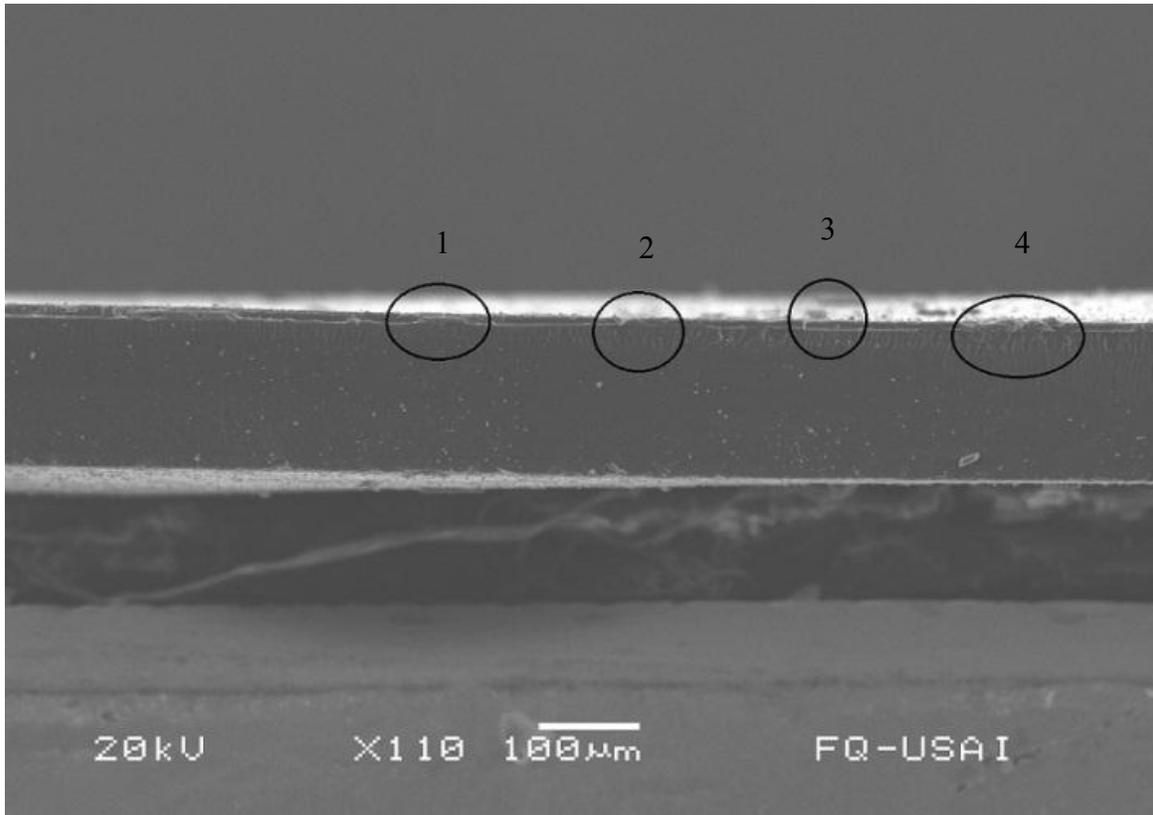


Fig. 3.9 EME 3-B1-01. Imagen de electrones retrodispersados (ER).

La Fig. 3.9 muestra el EME 3 (P: 15 kg/cm², T: 100°C, t: 3 min.), que tiene las condiciones opuestas a las óptimas y en consecuencia es el de menor desempeño del bloque. La imagen en la parte inferior contiene de izquierda a derecha, los datos de voltaje de operación, una regla de medida en micras, los aumentos a los cuales la imagen fue tomada y el registro del microscopio. En la parte central de la imagen se muestra el EME y en la parte superior no se muestra nada. En el EME se marcaron cuatro círculos, de los cuales en 1, 2 y 3 se muestran defectos en la capa catalítica que pueden ser consecuencia de la fractura. Sin embargo en el

círculo 4, se tiene un defecto en la capa que no puede ser atribuido a la fractura, sino al proceso de fabricación del EME, específicamente en el esreado de la capa catalítica y el prensado.

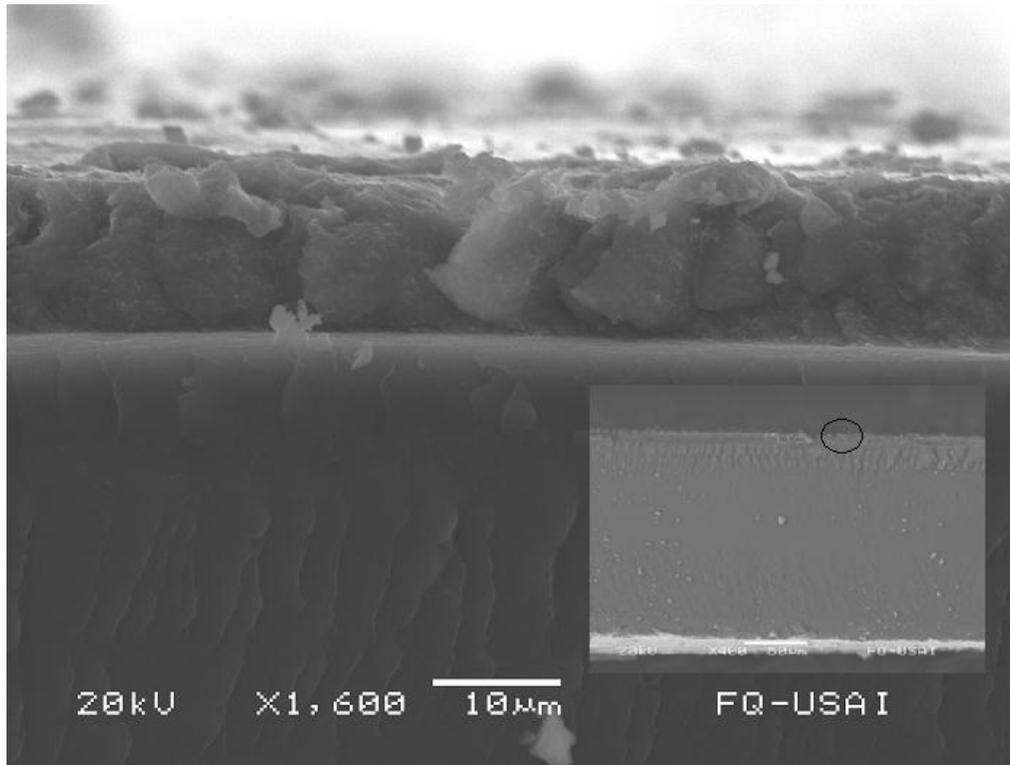


Fig. 3.10 EME 3-B1-02. Acercamiento al defecto de la capa catalítica. Imagen de ER.

En la Fig. 3.10 se muestra un acercamiento del círculo 4 mencionado anteriormente. Aquí se muestran pequeños aglomerados de catalizador en vez de ser una capa uniforme integrada a la membrana. Se puede suponer que la capa catalítica no tuvo una buena adherencia desde el esreado y la exposición de tiempo de 3 minutos en la prensa provocó la aglomeración del catalizador, recordando que en este bloque el tiempo es el factor de mayor influencia y que 3

minutos de tiempo en el prensado, afecta de manera negativa el desempeño de los EME para este bloque.

Con el software Photoshop CS3, se tomaron medidas de los espesores de la capa catalítica y de la membrana como se muestra en la Fig. 3.11

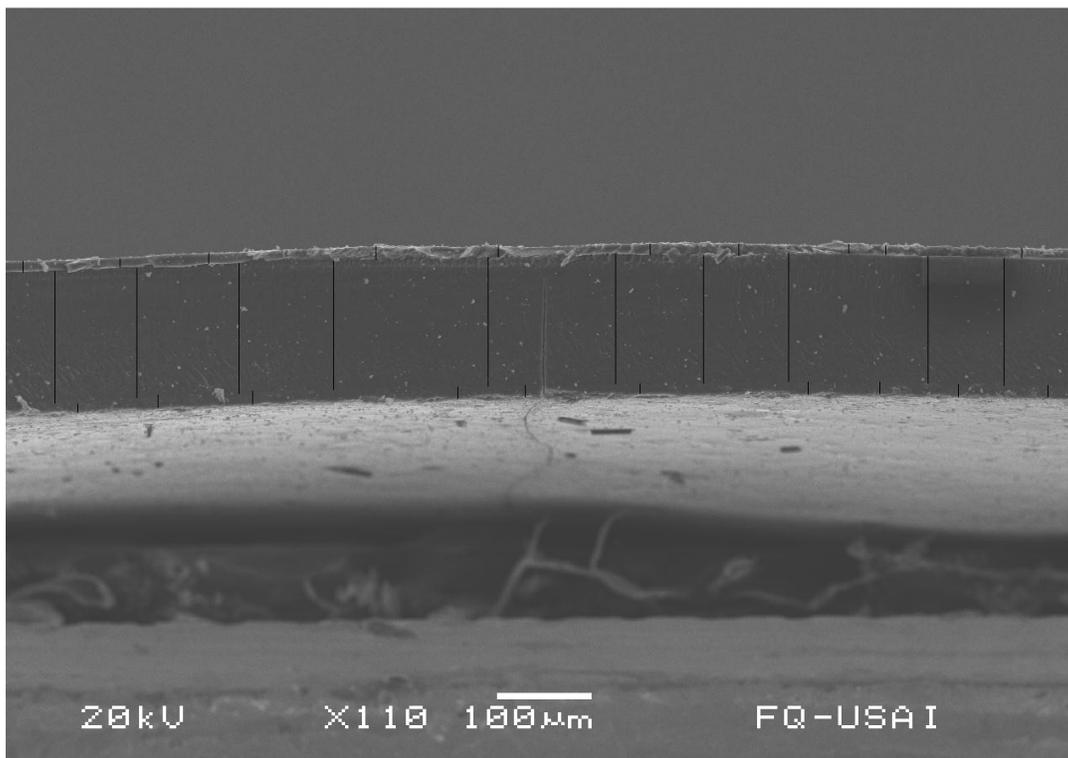


Fig. 3.11 Medición de espesores para el EME 3. Imagen de ER.

En la Fig. 3.11 se muestran las zonas donde se tomaron las 10 medidas de la capa catalítica superior, inferior y de la membrana obteniendo los siguientes resultados.

Cuadro I. Medición de espesores EME3-B1

Capa Superior (micras)		Capa inferior (micras)		Membrana (micras)	
12.50		9.82		146.44	
9.83		11.91		144.05	
11.61		15.18		143.76	
14.59		13.40		142.57	
13.40		11.91		142.57	
12.50		11.61		144.65	
12.50		14.29		142.27	
10.71		13.10		143.16	
10.42		13.40		140.78	
11.61		13.10		140.48	
X	11.97	X	12.77	X	143.07
DSTD	1.44	DSTD	1.51	DSTD	1.78

Los datos obtenidos se tomaron tomando como medida patrón la obtenida en el MEB, la cual se muestra en la parte baja de la Fig. 3.10. Los resultados muestran las diez medidas tomadas en cada caso, el promedio y la desviación estándar de los datos. Para la capa superior, el promedio de espesor es de 11.97 micras, la cual resultó un poco menor a la capa inferior que tiene un promedio de 12.77 micras. La desviación estándar para ambas capas difiere muy poco, por lo cual puede considerarse que ambas capas tienen una variación similar en su espesor.

La membrana, por su parte, tiene un espesor promedio de 143.07 micras con una desviación estándar de 1.78 micras. El espesor de la membrana según las especificaciones [30] debe ser de 127 micras (0.005 pulgadas), lo cual no concuerda con los datos del fabricante. Es posible que la membrana cambie de espesor al ser hidratada, y también durante los demás procedimientos a los que

fue sometida (prensado y congelación). Respecto a la variación de los datos, no se tuvo una diferencia tan significativa, ya que tomando como referencia la desviación estándar, la variación es de tan solo 1.24%.

A continuación se presentan las imágenes del EME 4, el cual fue prensado con P: 5 kg/cm², T: 120°C, t: 1 min y que servirá de referencia para comparar con las imágenes del EME 3.

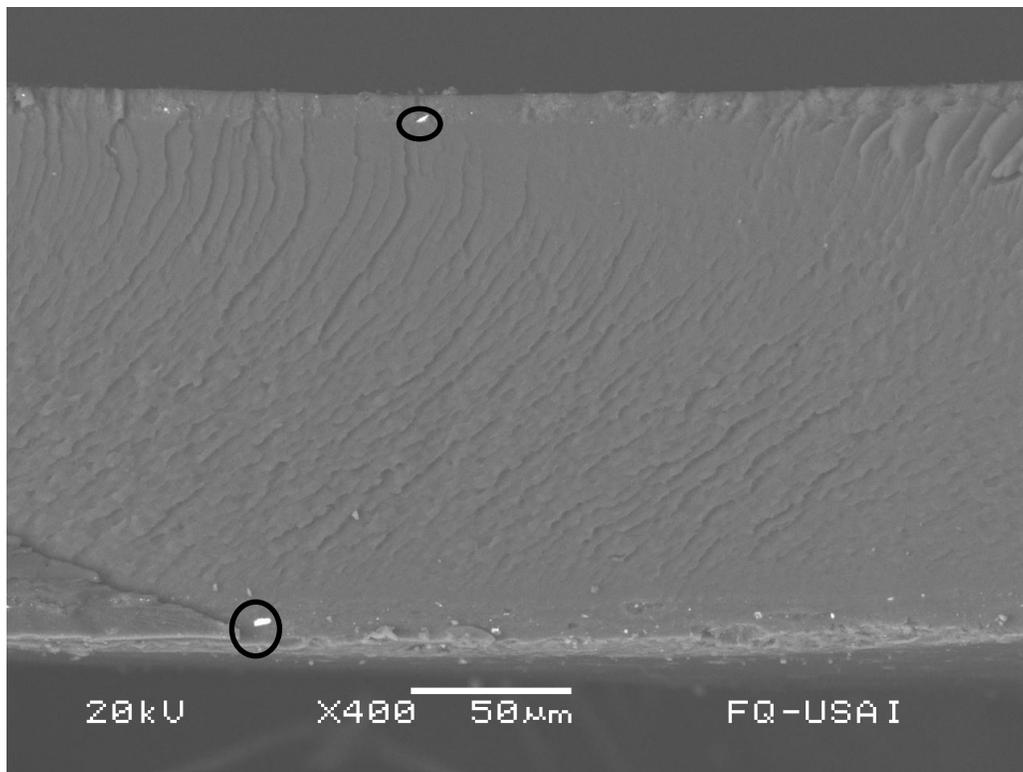


Fig. 3.12 EME 4-B1-01. Imagen de electrones secundarios (ES).

En la Fig. 3.12, se puede ver a simple vista una mejor integración de ambas capas en comparación con el EME 3. Tomando como referencia el factor tiempo que fue el de mayor influencia, se tiene que el EME 4 se elaboró con el nivel óptimo de tiempo (1 min.) y este influye de manera positiva al desempeño del EME al

promover la integración óptima de la bi-fase capa catalítica-membrana en comparación con el EME 3 que se elaboró con 3 min. Lo anterior indica que los resultados obtenidos son consecuencia del impacto de los factores del prensado y que estos muestran su efecto en la integración de las fases del EME. En la Fig. 3.12 hay dos círculos que muestran partículas que se puede suponer son de platino.

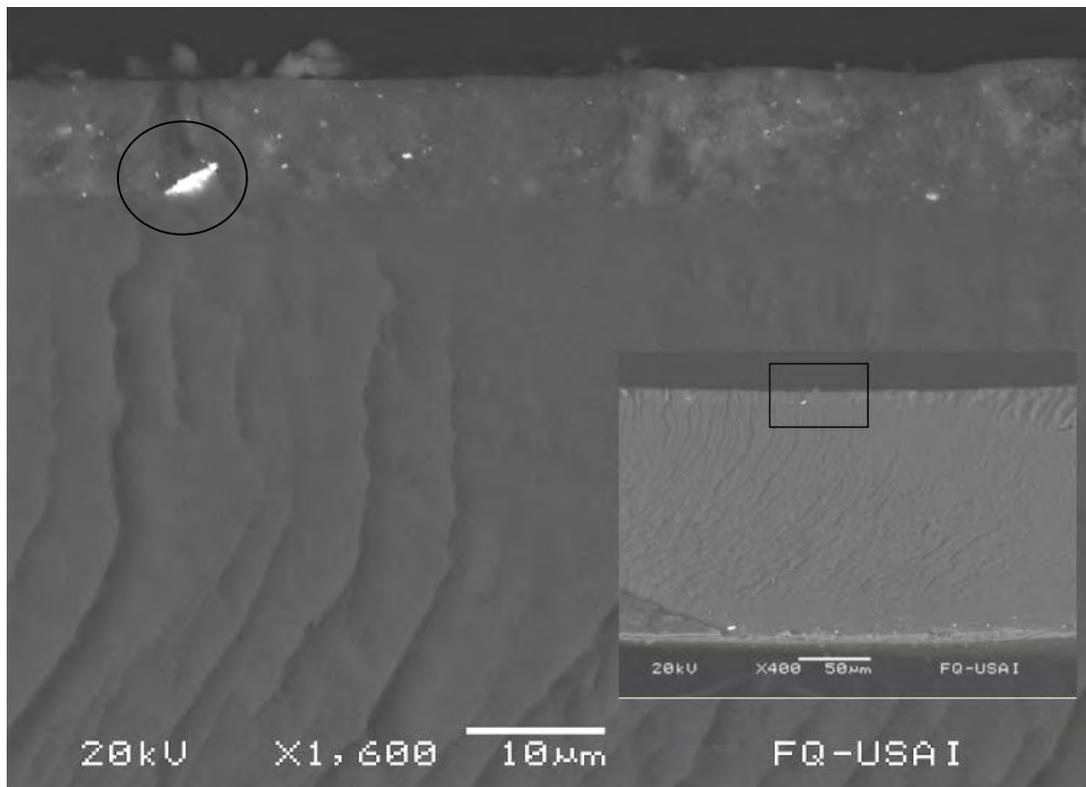


Fig. 3.13 EME 4-B1-01. Partículas de Pt encontradas. Imagen de electrones secundarios (ES). En la Fig. 3.13 se tiene un acercamiento a una de estas partículas y mediante el análisis de EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy* por sus siglas en inglés) se encontró que efectivamente son partículas de platino. En la Fig. 3.14 se puede ver el espectro arrojado por el MEB de esta zona.

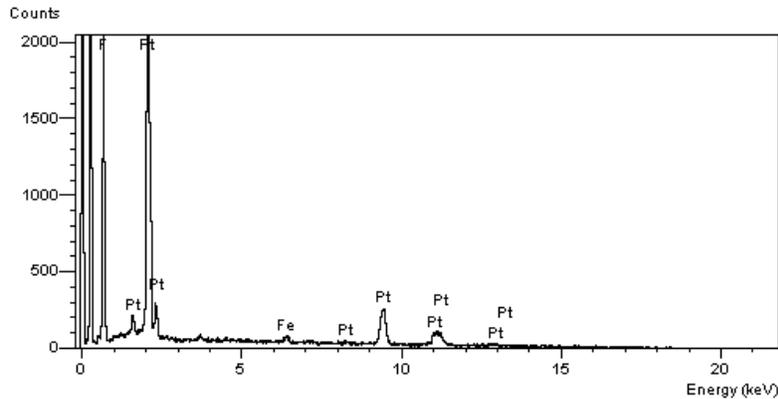


Fig. 3.14 Análisis de las partículas de Pt de la Fig. 3.13.

En la Fig. 3.14 se muestra el análisis de EDS, el cual muestra claramente que el pico más alto es de platino y es también tres veces más alto que cualquier señal de ruido por lo cual el análisis es significativo. Una posible causa de tener partículas de platino tan grandes, puede deberse al tratamiento de calentamiento aplicado al catalizador, ya que durante este calentamiento es posible que varias partículas de platino se hayan aglomerado resultando en partículas como las mostradas en la Fig. 3.13.

Para el EME 4 también se realizaron las medidas de las capas catalíticas y de la membrana y los puntos medidos se muestran en la Fig. 3.15.

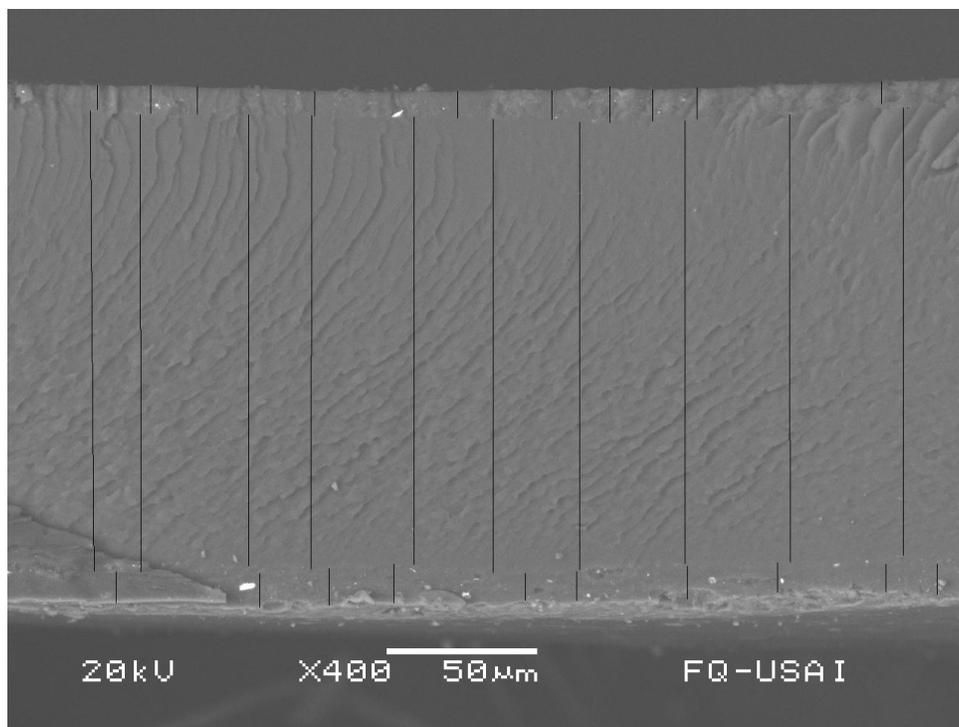


Fig. 3.15 Medición de espesores para el EME 4. Imagen de ES.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Cuadro II. Medición de espesores EME4-B1

Capa Superior (micras)		Capa inferior (micras)		Membrana (micras)	
8.25		10.75		152.50	
9.50		11.38		151.50	
9.38		12.38		149.75	
8.38		12.75		150.00	
9.13		9.00		148.38	
9.75		9.50		150.13	
11.88		11.00		148.50	
10.75		9.75		146.75	
10.75		9.38		148.25	
7.75		10.13		148.38	
X	9.55	X	10.60	X	149.41
DSTD	1.28	DSTD	1.28	DSTD	1.71

Los resultados muestran una variación idéntica en la desviación estándar para las capas catalíticas y siguen manteniendo una diferencia de una micra entre sí con respecto a las mediciones del EME 3. Por otro lado la membrana aumentó pocas micras su espesor con respecto del EME 3 y la variación de los datos es mínima tomando en cuenta la desviación estándar.

De las mediciones realizadas en los EME 3 y 4, se puede apreciar que se tuvo una aceptable elaboración en los EME, es decir, que la variación en el espesor de las capas es prácticamente el mismo para ambos y estas han mantenido una diferencia constante.

Tomando en cuenta el factor de presión, que fue el de menor influencia, se puede ver que en realidad los espesores de las capas no tienen una diferencia grande entre sí, refiriéndome a los EME 3 y 4 analizados en este bloque. Por otro lado ambos EME fueron prensados a 15 kg/cm^2 y el que no hayan mostrado una diferencia significativa entre sí, respalda la reproducibilidad que se mantuvo en la elaboración de los EME

La temperatura varía de 100°C en el EME 3 a 120°C en el EME 4, siendo mejor tener la temperatura en este último nivel. Al respecto se puedo comentar que en el EME 4 no se encontraron los aglomerados de catalizador, vistos en el EME 3 lo cual se puede suponer es una consecuencia de la temperatura en conjunto con el tiempo.

3.3.1 MEB BLOQUE 2

A continuación se muestran algunas imágenes del EME 3 que tiene las siguientes condiciones: P: 15 kg/cm², T: 100°C, t: 3 min.

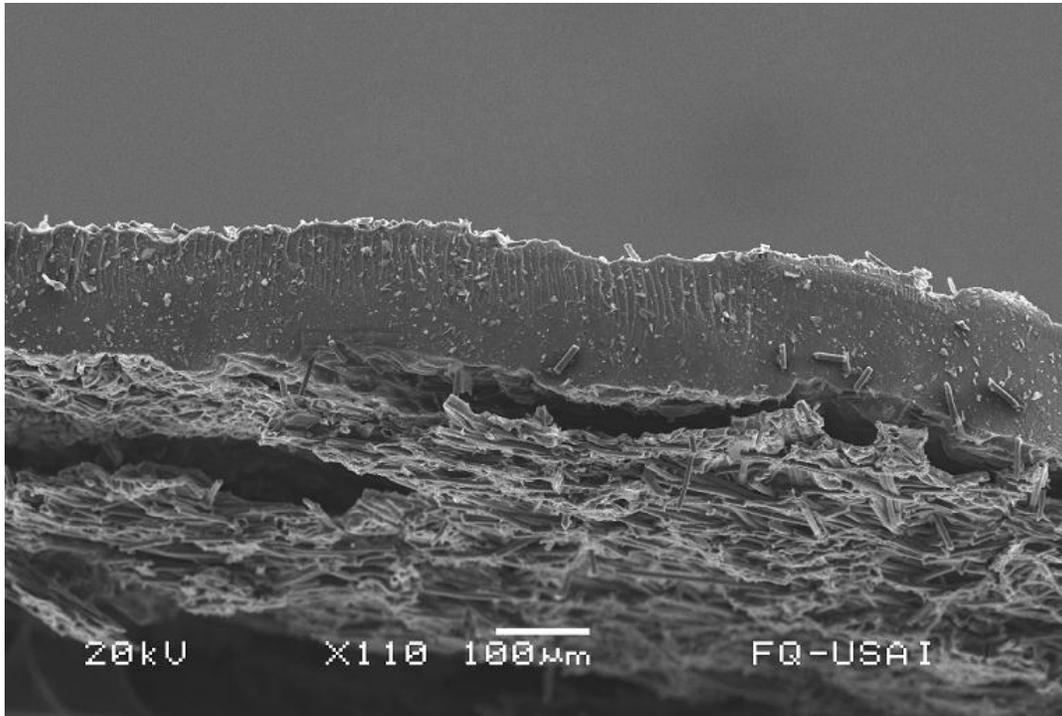
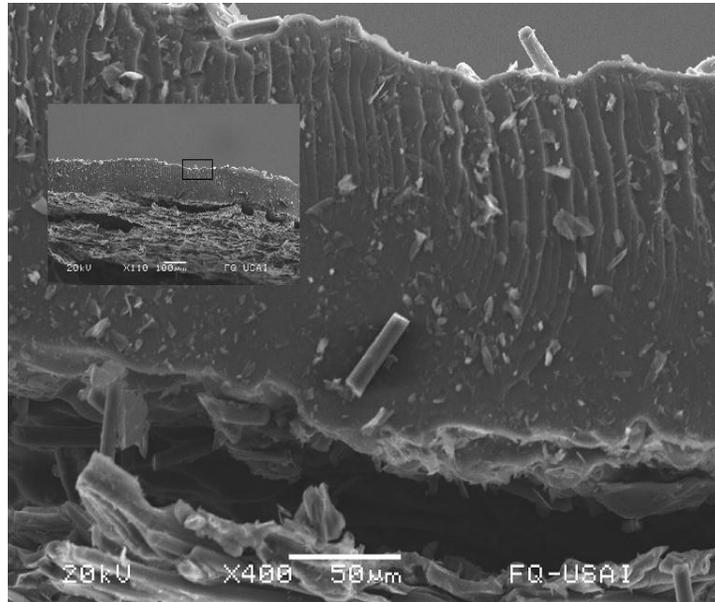


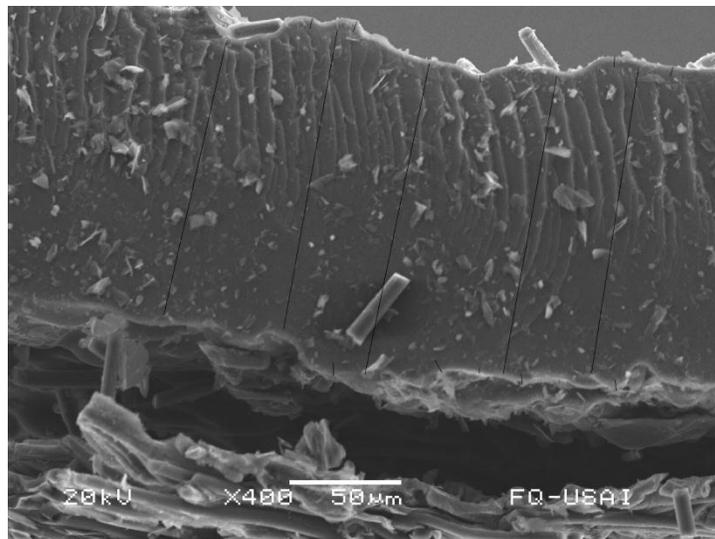
Fig. 3.16 EME3-B2-01. Imagen de ER.

En la Fig. 3.16 se muestra el EME 3, el cual mostró el mejor desempeño del bloque 2. En la parte baja de la imagen se puede ver la CDG, la cual está visiblemente dañada como consecuencia del proceso de fractura. La membrana se ha deformado considerablemente tomando en cuenta las imágenes de los EME 3 y 4 del bloque 1. Las capas de catalizador no son claramente visibles y esto puede ser una consecuencia de la integración de la capa catalítica a la CDG, ya que en la parte baja de la imagen es claro que la CDG está separada de la

membrana, pudiendo la CDG quedarse con gran parte de la capa catalítica. En la parte superior del EME se retiró la CDG y al haber hecho esto es posible que también se haya retirado gran parte de la capa catalítica. Para confirmar lo dicho anteriormente es necesario un acercamiento a ambas zonas.



a)



b)

Fig. 3.17 EME 3-B2-02. a) Ampliación de la zona y b) mediciones de la capa catalítica y membrana.

En la Fig. 3.17 en a) se tiene un acercamiento a una zona de la Fig. 3.16 y en b) se tomaron las medidas para la membrana y la capa catalítica, las cuales fueron 10 medidas entre ambas capas y 5 medidas de la membrana. La razón de tomar menos medidas se debe a que no son claras las zonas en las que se cuenta con capa catalítica y la deformación de la membrana hace confusas estas zonas. Los resultados de las mediciones son los siguientes:

Cuadro III. Medición de espesores EME3-B2

Capa superior			
e inferior (micras)		Membrana (micras)	
4.74		124.14	
4.51		136.13	
3.00		141.94	
4.43		135.10	
5.26		137.12	
4.78		X	134.89
4.56		DSTD	6.55
1.75			
5.15			
6.00			
X	4.42		
DSTD	1.21		

El promedio de las medidas de ambas capas es menor a los espesores de las capas en los EME 3 y 4 del bloque 1 y dado que se utilizó la misma cantidad de catalizador para elaborar los EME de los bloques 1 y 2, esto confirma que en efecto una parte importante se quedó adherida a la CDG y que esta se perdió en las imágenes mostradas. El espesor promedio de la membrana también es menor con respecto de los EME 3 y 4 y la desviación estándar muestra una mayor

variación, lo cual es lógico puesto que la membrana tiene una deformación considerable y en consecuencia provoca la variación de las medidas tomadas.

Este EME fue difícil de observar, puesto que los restos de la CDG bloquean muchas zonas de interés y por otro lado, la deformación de la membrana también oculta parte de la capa catalítica, por lo cual hay muchas zonas en las cuales la información obtenida no es precisa.

La deformación de la membrana puede suponerse como un efecto de prensar el EME con la CDG, ya que en los EME 3 y 4 del bloque 1 no se observó esta deformación.

La tri-fase CDG-catalizador-membrana se integró muy bien, de hecho al remover parte de la CDG, esta contiene parte de la capa catalítica y a su vez, la capa catalítica quedó totalmente integrada a la membrana, por lo cual no se pudieron encontrar muchas zonas de esta clara separación. Esta buena integración ha permitido un mejor desempeño del EME en comparación con los EME del bloque 1 que tienen el mismo contenido de catalizador. Otro punto a destacar, es que el menor espesor de la membrana, permite un mejor paso de protones hacia el cátodo.

3.4 Bloque 3

Las curvas de descarga son obtenidas siguiendo el procedimiento del inciso 2.5 del capítulo II. En el bloque 3 los EME son prensados sin CDG y con una carga de 0.8 mg Pt/cm^2 . Todos los bloques siguen el esquema de diseño de la tabla III descrita en el capítulo II.

A continuación se muestran las curvas de descarga y de potencia obtenidas.

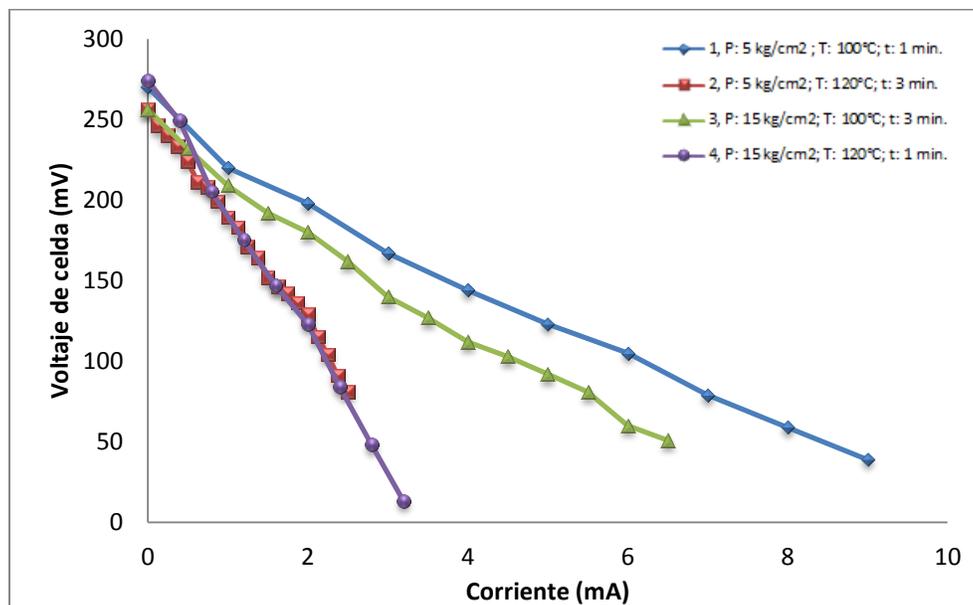


Fig. 3.18 Curvas de descarga del bloque 3.

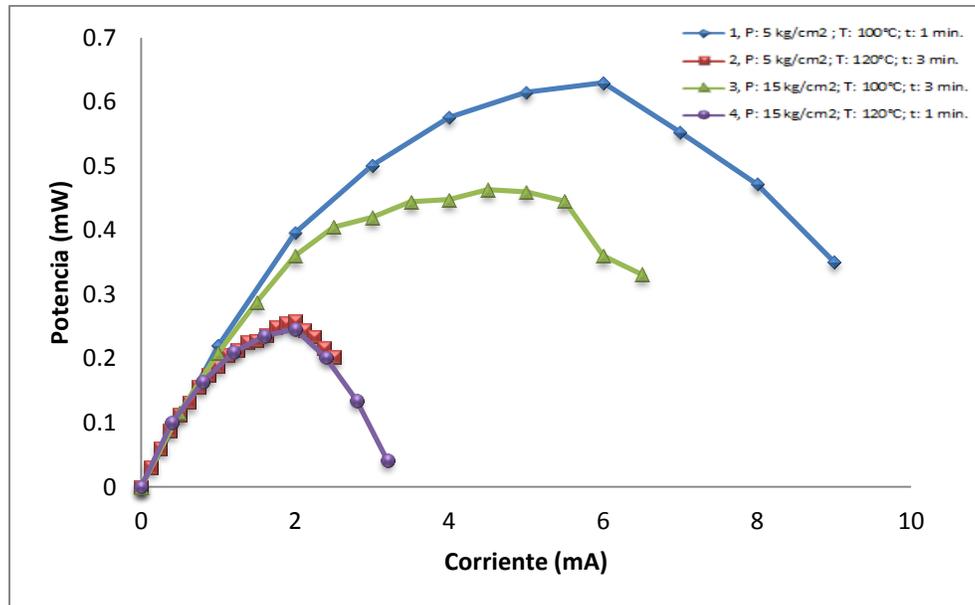


Fig. 3.19 Potencia arrojada por los experimentos del bloque 3

El valor máximo de potencia obtenido en la Fig. 3.19, lo mostro el EME 1, seguido de los EME 3, 2 y 4. Cabe resaltar que los EME que tuvieron el mismo VCA no tuvieron el mismo valor de potencia. Este último resultado comprueba que las condiciones de prensado afectan de manera significativa el desempeño del EME, puesto que, si comparamos los EME 2 y 3, se puede apreciar que no tuvieron la misma capacidad para tolerar la demanda de corriente y que de hecho el EME 3 soportó el doble de corriente para llegar a la potencia máxima como se puede ver en la columna seis de la tabla XX, en comparación con el EME 2. Este comportamiento se puede ver en la Fig. 3.18, ya que es claro que a la demanda de corriente, se tiene una caída de potencial más rápida en el EME 2 por lo cual en la Fig. 3.19 su desempeño es menor que el del EME 3.

Tabla XX. Información obtenida de las Fig. 3.18 y Fig. 3.19

Experimento	VCA (mV)	η (%)	Voltaje a max. potencia (mV)	Corriente a max. Potencia (mA)	Potencia max. (mW)
1	270	21.43	105	6	0.63
2	256	20.32	129	2	0.26
3	256	20.32	103	4.5	0.46
4	274	21.75	123	2	0.25

De la tabla XX se puede ver que en comparación con el bloque 1, el incremento de la carga de catalizador de 0.1mg Pt /cm^2 a 0.8mg Pt /cm^2 aumento considerablemente la potencia en la mono-celda. Respecto al VCA este tuvo un aumento promedio de doscientos mV.

El VCA es máximo para el EME 4, seguido del EME 1 y la diferencia es de tan solo 4 mV. Los EME 2 y 3 mostraron el mismo VCA. La diferencia entre el mayor y menor VCA es de 18 mV, lo cual puede considerarse como una variación mínima en el VCA y se traduce en una mayor estabilidad para el funcionamiento de la mono-celda. Una prueba de ello es que los valores de eficiencia tienen una variación mínima entre sí, tal vez al comparar el VCA la diferencia de potencial no sea un referente, pero el valor de eficiencia que compara el potencial máximo que se puede lograr en la electro-oxidación de metanol, nos muestra una variación mínima para los cuatro EME.

3.4.1 FACTOR DE MAYOR INFLUENCIA

Para determinar el factor de mayor influencia se utilizan los datos de la tabla XXI y se obtiene lo siguiente:

Tabla XXI. Experimentos y promedio de los resultados.

Experimento/factor	Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Resultados (mW)
1	5	100	1	0.63
2	5	120	3	0.26
3	15	100	3	0.46
4	15	120	1	0.25
PROMEDIO				0.4

Tabla XXII. Influencia del efecto promedio de cada factor.

Factor	Nivel 1	Nivel 2	N2-N1
Presión	0.444	0.355	0.09
Temperatura	0.545	0.254	0.292
Tiempo	0.439	0.36	0.08

Al graficar los datos de la tabla XXII, junto con el promedio se obtuvo la siguiente gráfica.

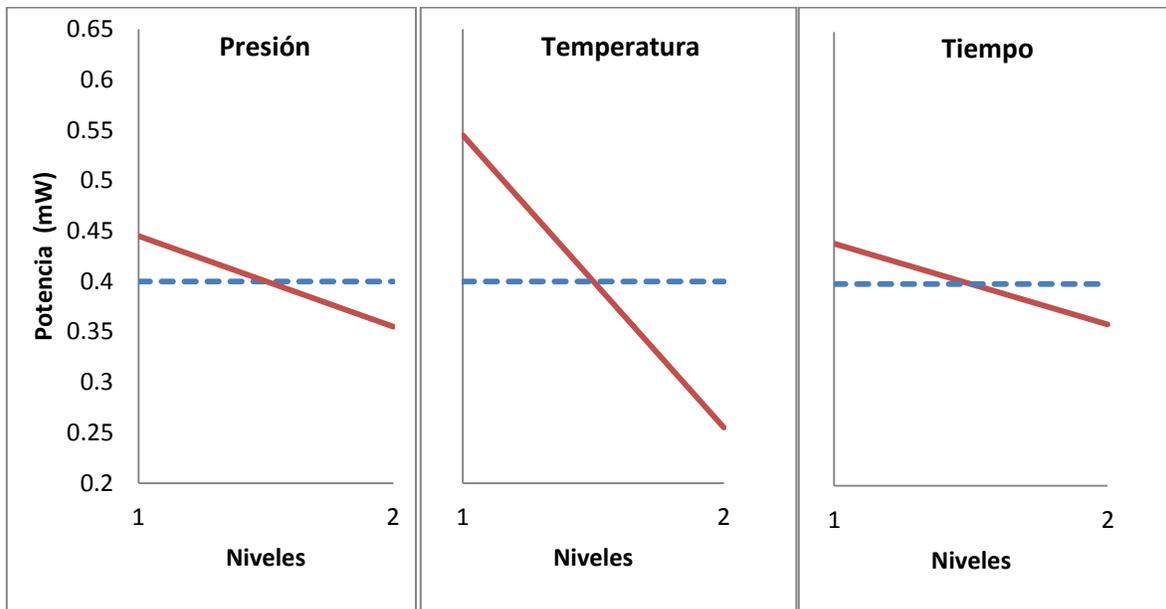


Fig. 3.20 Efecto principal de los factores a) presión, b) temperatura y c) tiempo.

De la Fig. 3.20 se puede ver que los tres factores tienen su mayor efecto en el nivel 1. El factor de mayor influencia es la temperatura, factor que muestra la pendiente más pronunciada y cuyo valor se puede verificar en la tabla XXII.

De la Fig. 3.20, se tiene que en a) y c) el rango de nivel seleccionado para ambos factores tuvo un impacto casi idéntico en la potencia de los EME, en base a los valores de la tabla XXII. A diferencia de los bloques 1 y 2, se puede ver que los niveles seleccionados y tuvieron una variación mayor pero esto se determinará posteriormente en el ANOVA.

Las condiciones óptimas encontradas para este bloque, en base a las gráficas de la Fig. 3. 20 son $P: 5 \text{ Kg/cm}^2$, $T: 100^\circ\text{C}$ y $t: 1 \text{ min}$. Las cuales corresponden al EME 1. Dado que las condiciones óptimas se obtuvieron en uno de los EME realizados, no hay necesidad de realizar los cálculos para obtener la aproximación de potencia a las condiciones óptimas como fue el caso de los bloques 1 y 2.

Cuando se habló en los bloques anteriores acerca del efecto del tiempo, se remarcó que su efecto es una función de los factores de la presión y la temperatura, resaltando el efecto de este último factor y su influencia en los EME. Los EME de este bloque deben tener una capa catalítica más gruesa en comparación con los bloques anteriores y como se mencionó anteriormente la temperatura juega un papel importante para la promoción de esta integración, cuestión que se manifestó en los resultados obtenidos al cobrar la mayor influencia como factor para el bloque 3. Los niveles de presión tienen un efecto

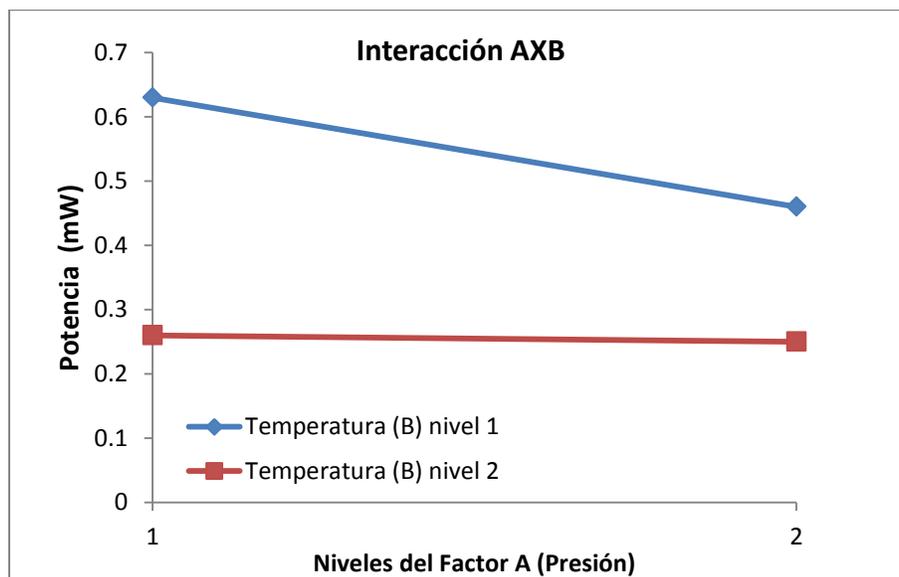
más sensible en este bloque pero su nivel de influencia aún no puede ser determinado para afirmar su complicidad con el factor temperatura en el desempeño de los EME.

3.4.2 EFECTO DE LAS VARIABLE COMBINADAS

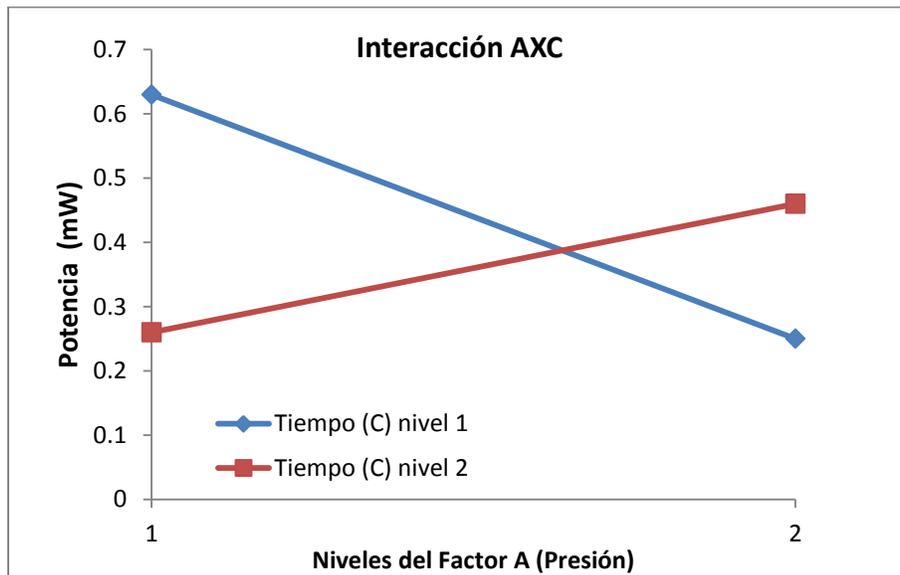
Se obtienen los valores de la Tabla XXIII y se obtienen las gráficas de la Fig. 3.21

Tabla XXIII. Valores de la influencia combinada de factores.

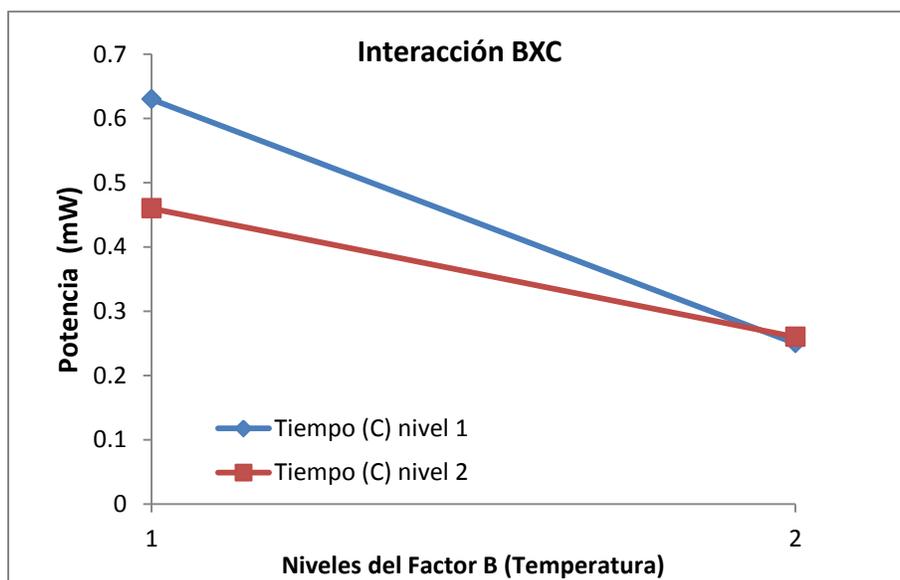
AXB		AXC		BXC	
A1B1	0.63	A1C1	0.63	B1C1	0.63
A2B1	0.46	A2C1	0.25	B2C1	0.25
A1B2	0.26	A1C2	0.46	B1C2	0.46
A2B2	0.25	A2C2	0.26	B2C2	0.26



a)



b)



c)

Fig. 3.21 Gráficas de influencia del efecto combinado de las variables del bloque 2 a) AXB, b) AXC y c) BXC.

En la tabla XXIV se encuentra el IS de estas combinaciones.

Tabla XXIV. IS de las combinaciones.

Combinación	IS (%)
AXB	21.05
AXC	76.31
BXC	23.68

La mayor interacción es de los factores AXC (presión y tiempo), seguida de BXC y AXB. De las gráficas de la Fig. 3.21 cabe resaltar que en a) la presión en cualquier nivel tiene un efecto casi nulo cuando la temperatura se encuentra en el nivel 2 y en c) el tiempo en cualquier nivel tiene el mismo efecto cuando la temperatura se encuentra en el mismo nivel. Estos resultados corresponden a los EME 2 y 4 que tuvieron prácticamente el mismo resultado de potencia, lo cual deja ver que la temperatura es el único factor que tuvo influencia en el desempeño mostrado para este par de EME, lo cual a su vez, refuerza el hecho de haber sido el factor de mayor influencia. De lo dicho anteriormente se puede ver que en la interacción AXC (tiempo y temperatura) se alcanza el máximo de influencia cuando ambos factores se encuentran en el nivel 1.

La interacción AXC muestra la mayor interacción debido a que al elegir un nivel de presión, el resto de aportación a la potencia se deberá a la combinación de los factores AXC. Para ejemplificar esto se puede pensar en el diseño factorial completo de ocho experimentos, de los ocho experimentos iniciales, podemos descartar cuatro que son los que tienen la temperatura en el nivel 2, de los cuatro restantes, se pueden ver las combinaciones posibles de tiempo y presión en la interacción AXC de la gráfica b) de la Fig. 3.21 y de estas cuatro posibles

combinaciones, solo dos muestran una influencia positiva en la potencia que son tiempo y presión ambos en nivel 1 y tiempo y presión ambos en nivel 2. El primer caso corresponde al EME 1 que es el EME de condiciones óptimas y el segundo caso corresponde al EME 3 que mostró el segundo mejor valor de potencia, es decir, que para las condiciones del bloque 3 se realizaron los dos experimentos que mostraran el mejor desempeño. La diferencia de potencia en los EME 1 y 3 es de 0.23 mW y es muy grande, teniendo en cuenta que hay EME que tienen 0.25 y 0.26 mW de potencia. Lo anterior manifiesta que para este bloque, solo una combinación de variables puede funcionar para tener el mejor desempeño en los EME y son las condiciones óptimas encontradas.

3.4.3 ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL BLOQUE 3

Los resultados del ANOVA se pueden encontrar en la tabla XXV

Tabla XXV. Tabla de ANOVA para el bloque 3.

Factor	G.L. (f)	(S)	(V)	Estadística de prueba (F)	(S')	Influencia de cada factor (%)
Presión (A)	1	0.008	0.008		0.008	8.206
Temperatura (B)	1	0.084	0.084		0.084	85.207
Tiempo (C)	1	0.006	0.006		0.006	6.484
Error	0					
Total	3	0.098				100

El análisis de ANOVA de la tabla XXV, muestra que la temperatura tiene una influencia del 85% sobre el desempeño de los EME elaborados. Respecto a las contribuciones de la presión y temperatura, cabe resaltar que para este bloque no tuvieron una diferencia tan significativa, comparada con los mismos factores de los

bloques 1 y 2. Lo anterior se refleja en las contribuciones individuales de los factores a la potencia de los EME y esta información complementa el análisis realizado anteriormente, ya que al tener la temperatura un porcentaje tan grande de influencia, es importante saber el nivel óptimo en el que esta contribuye para la elaboración de EME, teniendo en cuenta que el resto, depende de la combinación de los factores presión y tiempo, de los cuales también se conoce su nivel óptimo. Lo anterior cobra importancia al notar que entre el nivel óptimo y el segundo mejor EME en cuanto a condiciones de prensado, se tiene una diferencia comparable con la potencia de un EME de este mismo bloque.

El *pooled* en este caso no es necesario dado que el EME a condiciones óptimas se encuentra en las pruebas realizadas (EME 1) y del análisis realizado se tiene que el EME con la siguiente mejor combinación de variable es el EME 3, del que ya se ha comentado al respecto.

3.5 Bloque 4

Las curvas de descarga son obtenidas siguiendo el procedimiento del inciso 2.5 del capítulo II. En el bloque 3 los EME son prensados sin CDG y con una carga de 0.8 mg Pt/cm^2 . Todos los bloques siguen el esquema de diseño de la tabla III descrita en el capítulo II.

A continuación se muestran las curvas de descarga y de potencia obtenidas.

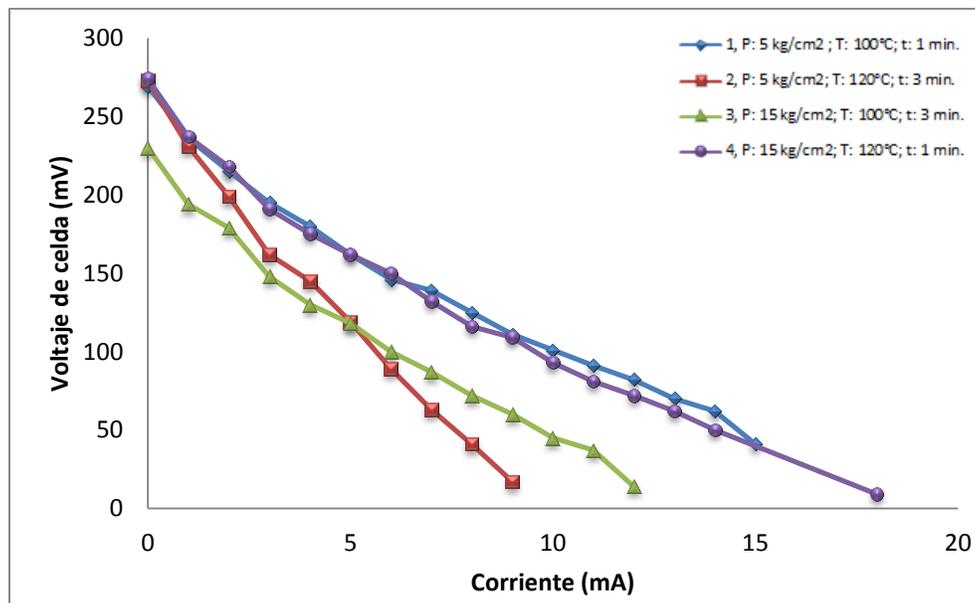


Fig. 3.22 Curvas de descarga del bloque 4.

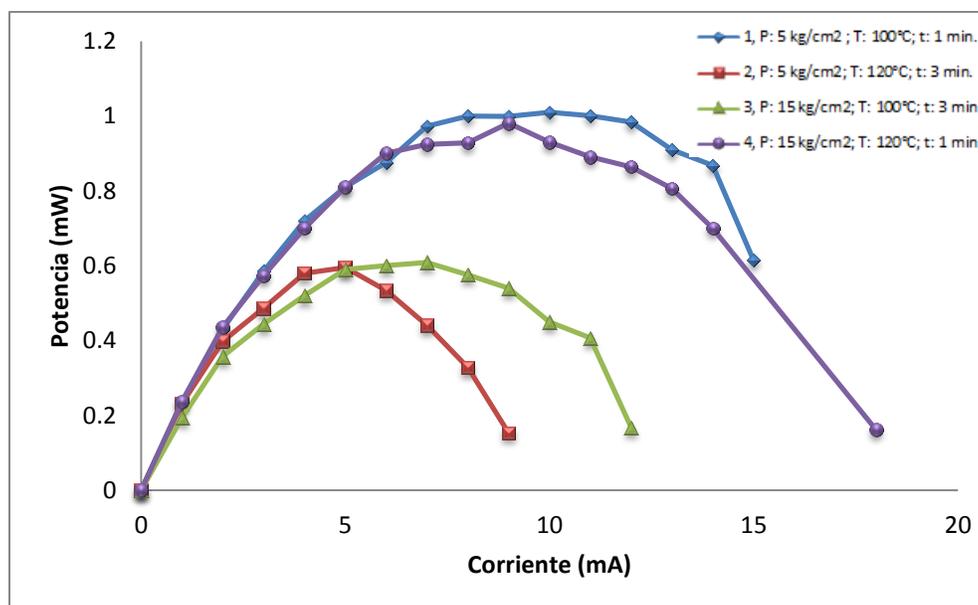


Fig. 3.23 Potencia arrojada por los experimentos del bloque 4.

De las Fig. 3.22 y 3.23 se obtiene la información de la tabla XXVI.

Tabla XXVI. Información obtenida de las Fig. 3.22 y 3.23

Experimento	VCA (mV)	η (%)	Voltaje a max. potencia (mV)	Corriente a max. Potencia (mA)	Potencia max. (mW)
1	269	21.35	101	10	1.01
2	273	21.67	119	5	0.60
3	230	18.25	87	7	0.61
4	274	21.75	109	9	0.98

De la tabla XXVI se puede ver que el VCA no tuvo una gran variación con respecto de los EME del bloque 3 con excepción del EME 3 el cual mostró el VCA más bajo de este bloque. De manera análoga se tiene la misma variación en la columna de eficiencia que toma como base el VCA. Estos resultados muestran que el VCA ha llegado a tener estabilidad con la carga de catalizador seleccionada para los bloques 3 y 4, además de mostrar que prensar los EME con la CDG no hace variar el VCA pero sí tiene influencia sobre la potencia, ya que esta aumentó con

respecto de los EME del bloque 3. En este respecto, el EME que mostró mayor potencia fue el EME 1, seguido del 4, 3 y 2. Para los resultados de potencia se tiene una gran similitud en los resultados de los EME 1, 4 y EME 2, 3 y en las curvas de la Fig. 3.22 y 3.23 se puede notar esta tendencia.

3.5.1 FACTOR DE MAYOR INFLUENCIA

Para determinar el factor de mayor influencia se utilizan los datos de la tabla XXVII y se obtiene lo siguiente:

Tabla XXVII. Experimentos y promedio de los resultados.

Experimento/factor	Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Resultados (mW)
1	5	100	1	1.01
2	5	120	3	0.60
3	15	100	3	0.61
4	15	120	1	0.98
PROMEDIO				0.8

Tabla XXVIII. Influencia del efecto promedio de cada factor.

Factor	Nivel 1	Nivel 2	N2-N1
Presión	0.805	0.795	0.011
Temperatura	0.81	0.79	0.021
Tiempo	0.995	0.605	0.291

Al graficar los datos de la tabla XXVIII, junto con el promedio se obtienen las siguientes gráficas.

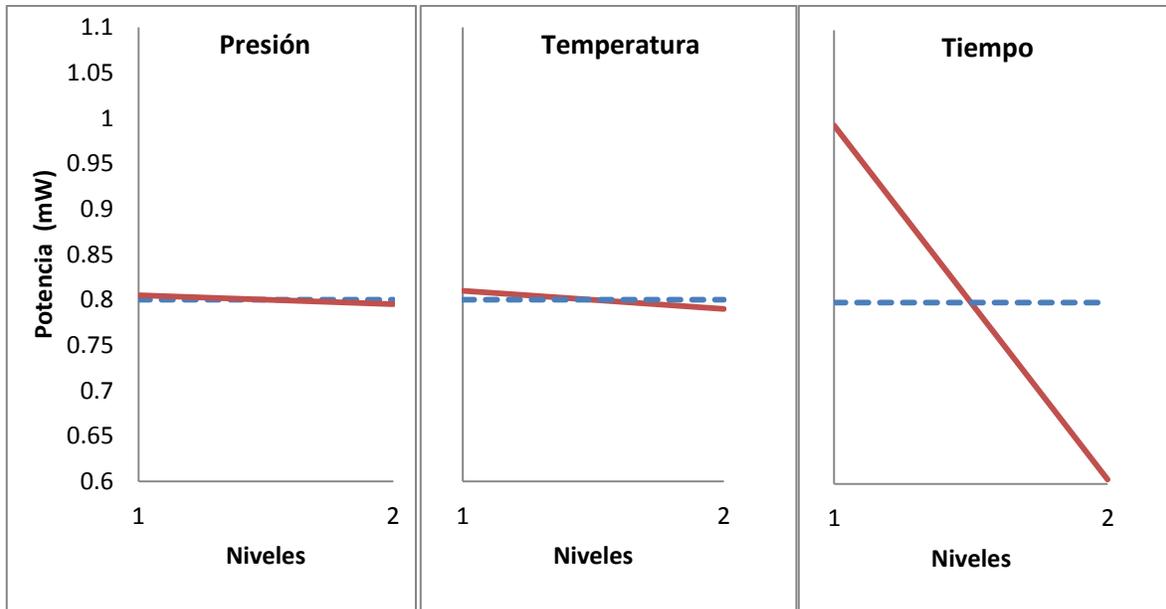


Fig. 3.24 Efecto principal de los factores a) presión, b) temperatura y c) tiempo.

En la Fig. 3.24 se puede ver que la variable del tiempo es la que tiene la mayor influencia y parece que las variables de presión y temperatura no tienen un efecto muy significativo en el rango seleccionado. Este efecto ya se había presentado en bloques anteriores y se ha analizado.

Las condiciones óptimas para este bloque se encuentran en P: 5 kg/cm², T: 100°C y t: 1 min las cuales corresponden al EME 1. El bloque anterior presentó las mismas condiciones óptimas, pero la variable de mayor influencia fue la temperatura en vez del tiempo como sucede en este bloque. Cuando el EME no se prensa con la CDG se ha comentado que es más sensible a los factores de presión y temperatura y que estas pueden actuar de manera directa, por lo cual el bloque anterior marca una gran influencia de la temperatura. Este bloque cuenta con una especie de “protección” que es la CDG, la cual protege la capa catalítica y

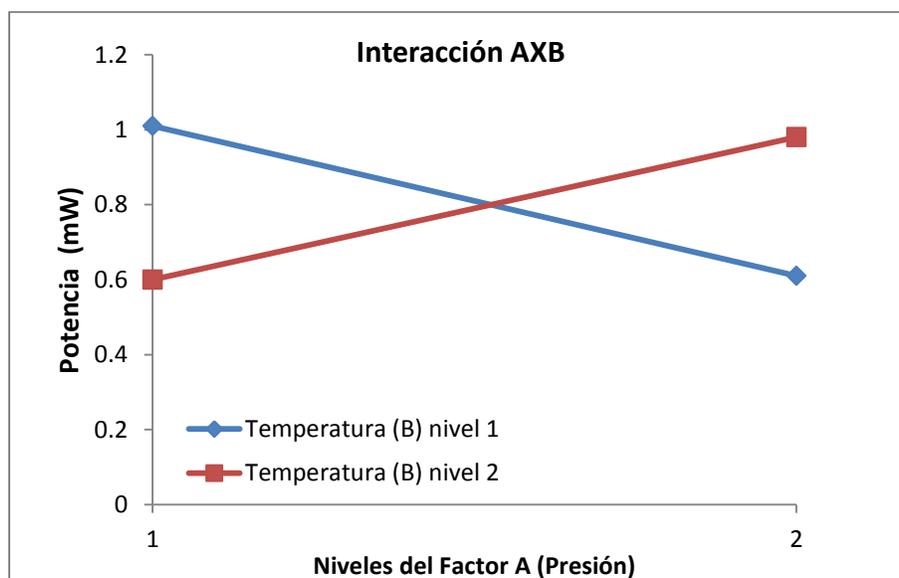
absorbe el calor para poder integrarse con el catalizador, dejando solo a la acción del rango de tiempo la interacción que la presión y la temperatura pueden ejercer sobre el EME. Al comparar los bloques 3 y 4, se puede ver que los factores tienen su mayor influencia en el nivel 1, cuestión por la cual se puede pensar en un rango de variables más abierto hacia la izquierda para observar una mayor variación.

3.5.2 EFECTO DE LAS VARIABLES COMBINADAS

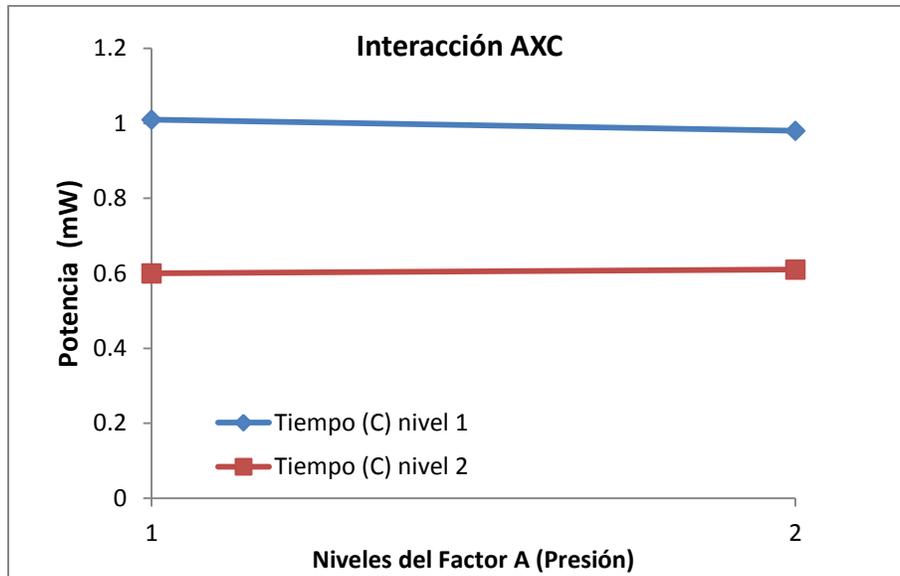
Se obtienen los valores de la Tabla XXIX y se obtienen las gráficas de la Fig. 3.25

Tabla XXIX. Valores de la influencia combinada de factores.

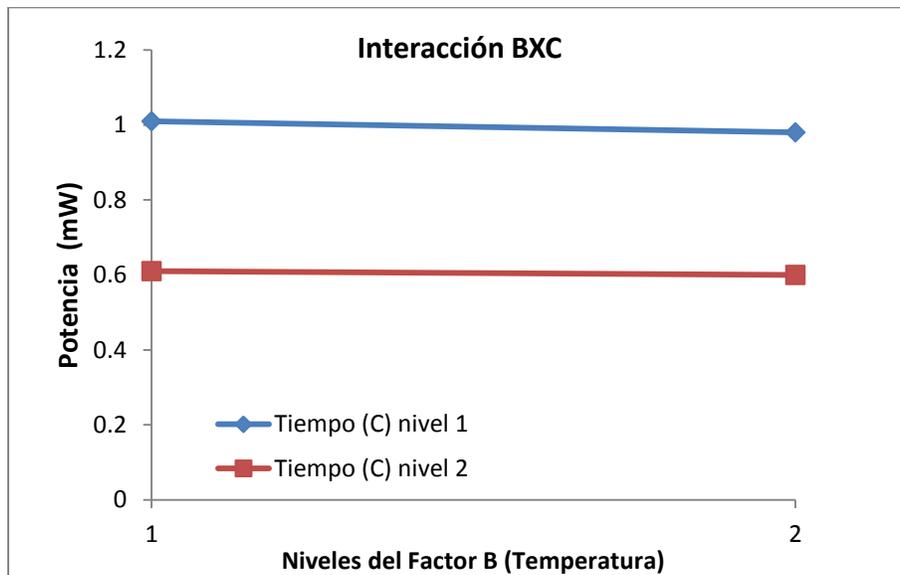
AXB		AXC		BXC	
A1B1	1.01	A1C1	1.01	B1C1	1.01
A2B1	0.61	A2C1	0.98	B2C1	0.98
A1B2	0.6	A1C2	0.61	B1C2	0.61
A2B2	0.98	A2C2	0.6	B2C2	0.6



a)



b)



c)

Fig. 3.25 Gráficas de influencia del efecto combinado de las variables del bloque 2 a) AXB, b) AXC y c) BXC.

En la tabla XXX se encuentra el IS de estas combinaciones.

Tabla XXX. IS de las combinaciones.

Combinación	IS (%)
AXB	95.12
AXC	4.87
BXC	2.43

De la tabla XXX se tiene que la mayor interacción es AXB, seguida de AXC y BXC. En la gráfica de la interacción AXC (b) se puede ver que a cualquier nivel de tiempo, la presión tiene poca influencia en cualquier nivel de presión siendo el tiempo en nivel 1, el que aporta mayor influencia al desempeño del EME y de manera análoga a cualquier nivel de tiempo la temperatura tiene poca influencia en la interacción BXC (c) volviendo a manifestarse el nivel 1 como el de mayor aportación ratificando lo obtenido anteriormente. De la interacción AXC (a) se tiene que las mejores combinaciones de presión y temperatura son ambos factores en los niveles 1 o ambos en los niveles 2 teniendo al factor tiempo en nivel 1. Estas combinaciones se tienen en los EME 1 y 4 de este bloque.

3.5.3 ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL BLOQUE 4

Los resultados del ANOVA se pueden encontrar en la tabla XXXI

Tabla XXXI. Tabla de ANOVA para el bloque 3.

Factor	G.L. (f)	(S)	(V)	Estadística de prueba (F)	(S')	Influencia de cada factor (%)
Presión (A)	1	0.0001	0.0001		0.0001	0.065
Temperatura (B)	1	0.0004	0.0004		0.0004	0.261
Tiempo (C)	1	0.152	0.152		0.152	99.607
Error	0					
Total	3	0.1525				100

Los resultados de la tabla XXXI muestran un porcentaje de influencia del tiempo del 99.607% por lo cual se pueden confirmar que cualquier combinación de presión y temperatura dentro de los rangos seleccionados mostrará un buen desempeño en los EME siempre y cuando se mantenga el tiempo en el nivel 1.

No hay necesidad de realizar los cálculos de IC puesto que los dos mejores EME están contenidos en los EME elaborados y la diferencia mostrada cuando el tiempo se encuentra en nivel 2 es muy grande para caber en un intervalo de confianza.

3.6 MEB BLOQUE 3

A continuación se presentan las imágenes de la MEB para el bloque 3.

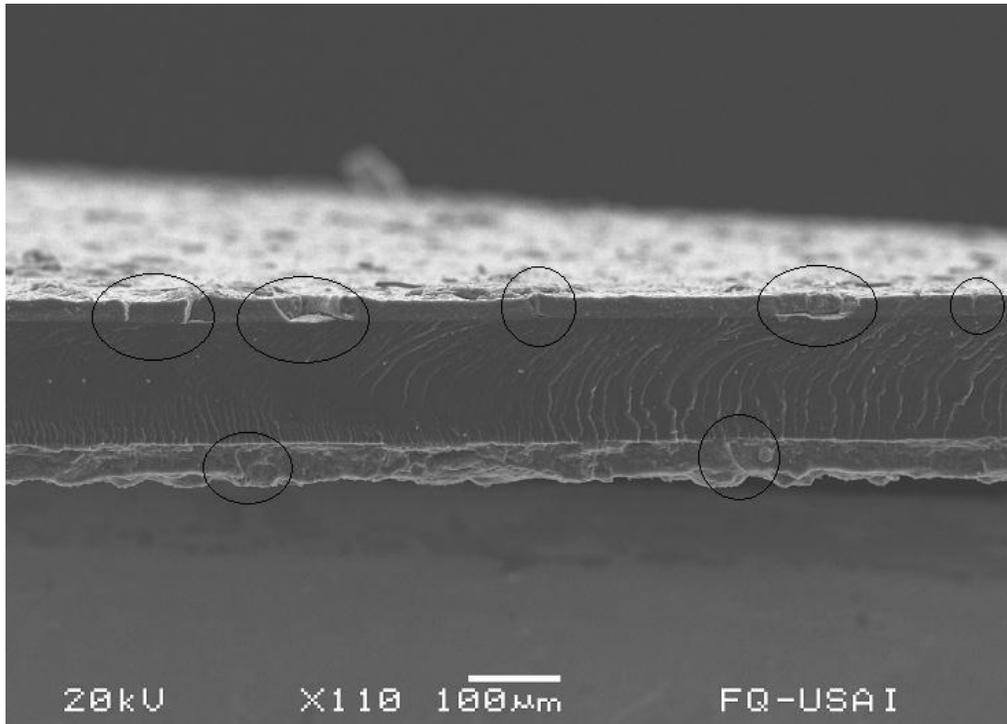


Fig. 3.26 EME 1 B3-01 Agrietamientos en la capa catalítica. Imagen de ES

La Fig. 3.26 muestra el EME 1, el cual mostró tener las condiciones óptimas que son $P: 5 \text{ kg/cm}^2$, $T: 100^\circ\text{C}$ y $t: 1 \text{ min}$. La primera impresión de la imagen es que la capa catalítica es más gruesa que las de los bloques 1 y 2, lo cual es lógico puesto que se usó ocho veces más catalizador (de 0.1 mg/cm^2 de Pt para los bloques 1 y 2 a 0.8 mg/cm^2 de Pt para los bloques 3 y 4). En los círculos marcados, se pueden observar varias grietas de la capa catalítica las cuales pueden ser atribuidas al proceso de fractura del EME y estas a diferencia de los bloques 1 y 2, se notan con mucha más presencia por el grosor de la capa.

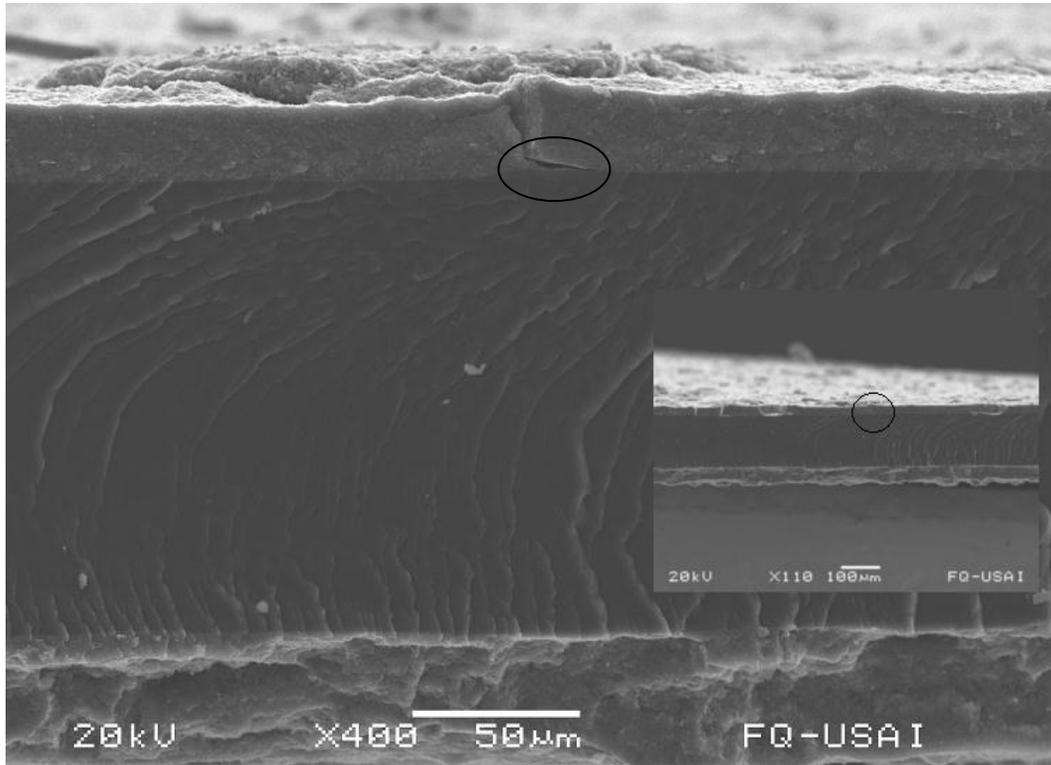


Fig. 3.27 EME 1 B3-02 Acercamiento de EME 1 B1-01. Imagen de ES

En la Fig. 3.27 se muestra una imagen de la capa catalítica superior, la cual muestra una grieta en la parte baja que tiene un desprendimiento de la membrana. Aunque la grieta es consecuencia de la fractura I EME, hay zonas que propician estas fracturas debido al proceso de esparado de la capa. Un posible caso de esto es el levantamiento de la capa catalítica en la parte baja de la membrana, la suposición está basada en el hecho de que al tener mayor cantidad de sólidos en la tinta catalítica, es posible que este al no ser esparada homogéneamente, forme capas de catalizador que se encimen unas con otras, provocando huecos que son puntos que propician las fracturas y que a su vez afectan el desempeño del EME.

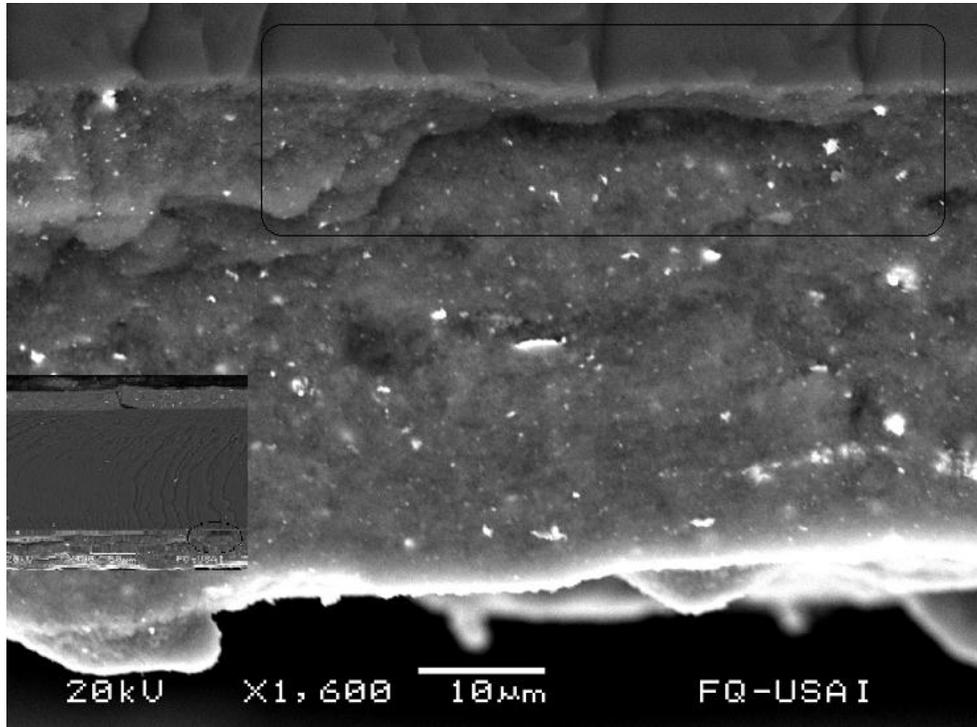


Fig. 3.28 EME 1 B3-03 Acercamiento de EME 1 B1-01. Imagen de ER

En la Fig. 3.28 se muestra un punto en la capa que corrobora la hipótesis anterior. Se encontró una zona en la cual, la capa catalítica no está correctamente adherida a la membrana y esta no llegó a la fractura, dejando un hueco en la capa. Aunque el EME 1 se prensó bajo las condiciones óptimas encontradas, el proceso de esparcido manual con el aerógrafo sigue dependiendo de la habilidad del usuario, por lo tanto este tipo de defectos pueden ser encontrados y reportados como error del usuario. Este tipo de defectos en la capa catalítica es menos visible en los EME de los bloques 1 y 2, puesto que la capa tiene un menor espesor.

En la Fig. 3.29 se muestra una zona libre de grietas. En ella se puede observar la buena integración del catalizador a la membrana. Los puntos blancos observados

en la imagen corresponden a partículas de platino. Se puede ver en la morfología de la membrana, como esta tiene segmentos ligados directamente a la capa catalítica, los cuales se hacen presentes al fracturarse la misma. Esto refleja la buena integración obtenida a condiciones óptimas.

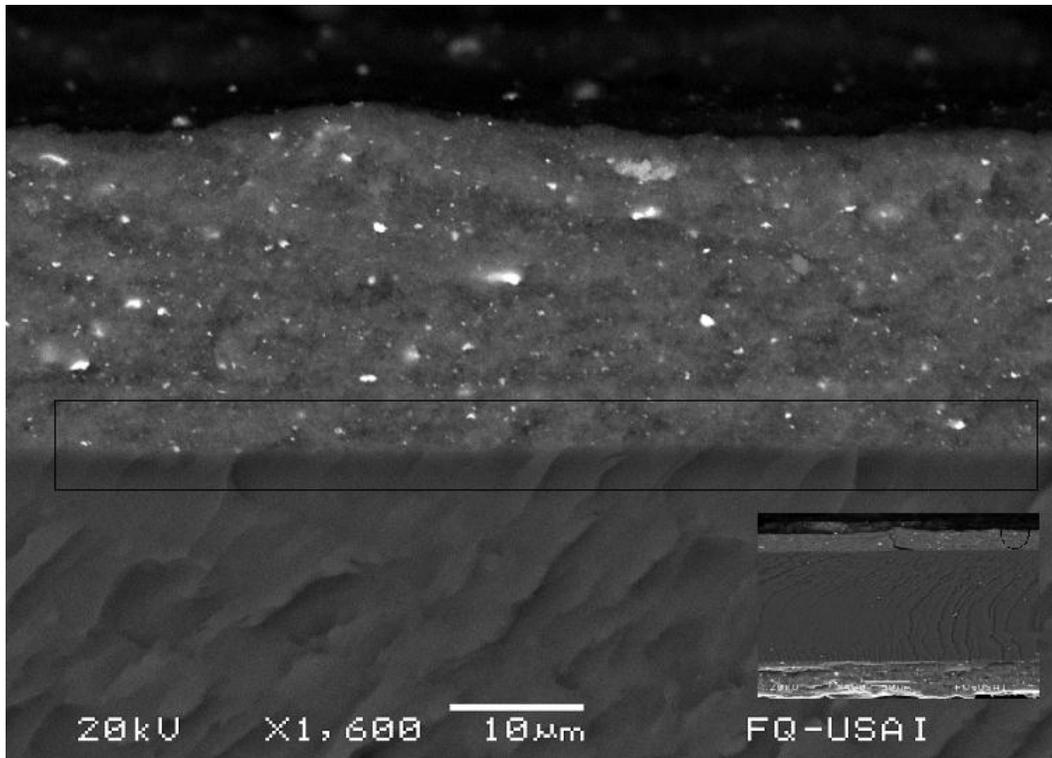


Fig. 3.29 EME 1 B3-04 Zona sin grietas. Imagen de ER.

Se tomaron medidas de los espesores de la capa catalítica y de la membrana de las zonas que muestra la Fig. 3.30. Los resultados de las medidas pueden encontrarse bajo la imagen.

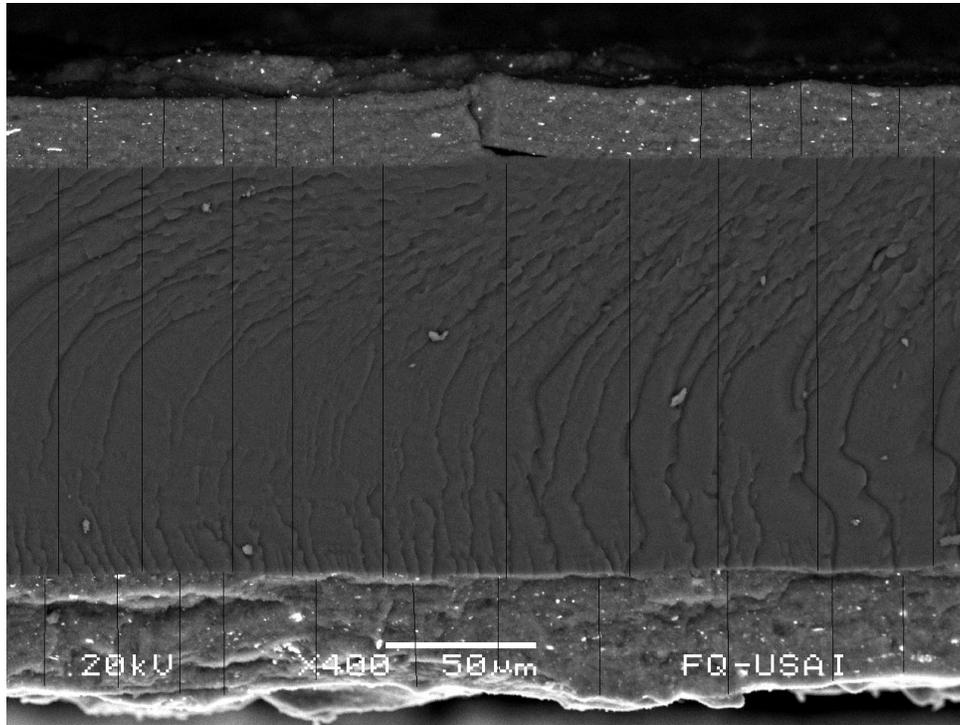


Fig. 3.30 EME 1 B3-05 Medidas de espesores. Imagen de ER.

Cuadro IV. Medición de espesores EME1-B3

Capa Superior (micras)		Capa inferior (micras)		Membrana (micras)	
23.25		36.25		135.50	
23.00		39.25		134.00	
22.50		40.50		134.75	
22.75		41.25		136.00	
23.00		33.50		137.00	
22.75		35.75		136.50	
23.75		32.50		138.50	
25.00		39.00		136.50	
24.25		41.25		136.50	
23.00		33.25		136.75	
X	23.33	X	37.25	X	136.20
DSTD	0.78	DSTD	3.42	DSTD	1.25

Las medidas de la capa superior tienen una desviación estándar menor al 10% del promedio, por lo cual se considera aceptable. Las medidas de la capa inferior muestran una mayor variación, aquí la desviación estándar es un poco menos del

10% del promedio, por lo cual esta variación es considerable como producto del error del usuario. Entre las dos capas, se tiene una diferencia de 13.92 micras, lo cual es demasiado, considerando que es prácticamente el 50% del espesor promedio de la capa superior. Considerando lo anterior, el error cometido por el uso del aerógrafo, es debido a que, cuando se esprea la tinta catalítica sobre el primer lado de la membrana, esta aún es transparente y se pueden ver las zonas en donde el esparado no fue homogéneo y corregirlo, pero al esprear la tinta en el otro lado, este ya no tiene un lado translúcido por el cual se puedan ver esta clase de errores y debido a que el lugar más común para esprear es el centro de la membrana, es muy posible que en el centro se tengan zonas con mayor espesor de tinta que en los lados. Por esta razón, se marcó el primer lado para utilizarlo como el cátodo y el segundo para ser utilizado como el ánodo. Aunque se tiene ocho veces más sólidos en la tinta que en los bloques 1 y 2, el espesor de las capa no fue ocho veces mayor, por lo cual se puede decir que la capa catalítica tuvo una mejor compactación.

Por otro lado, la desviación estándar para la membrana, muestra una variación menor al 1% en las medidas, por lo cual se considera que el espesor promedio es aceptable. El espesor promedio de la membrana muestra una disminución de 6 a 9 micras aproximadamente, con respecto a los promedios obtenidos en el bloque 1 y de 2 micras para los resultados del bloque 2, en el cual la membrana presentó una gran deformación.

3.6.1 MEB BLOQUE 4

A continuación se presentan las imágenes obtenidas para el EME 1 del bloque 4, el cual presentó las condiciones óptimas que son $P: 5/\text{cm}^2$, $T: 100^\circ\text{C}$ y $t: 1 \text{ min}$.

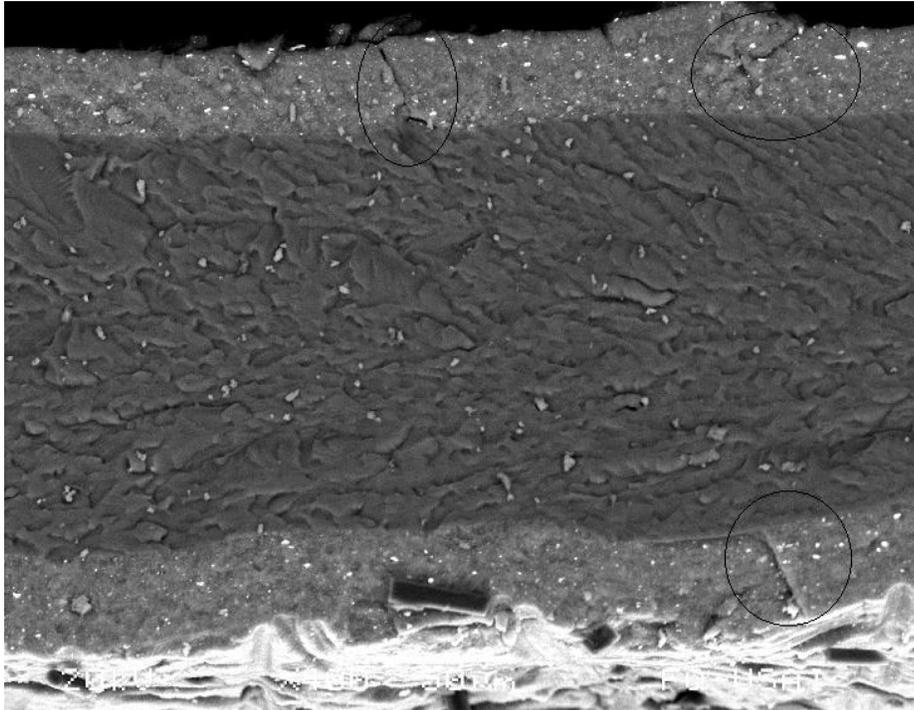


Fig. 3.31 EME 1 B4-01. Imagen de ES.

En la Fig. 3.31 muestra en los círculos algunas fisuras en la capa, de las que ya se ha comentado el origen. Se pueden encontrar también pequeñas fibras de la CDG, sin embargo esta no se adhirió tan fuertemente como en el bloque 2, lo cual se pudo notar al terminar de prensar los EME, ya que en algunas ocasiones la CDG no se quedaba adherida al conjunto electrodo-membrana. Lo anterior puede ser consecuencia de tener una capa de catalizador más gruesa. Se distingue una ligera deformación de la membrana, al igual que en los EME del bloque 2 prensados con CDG.

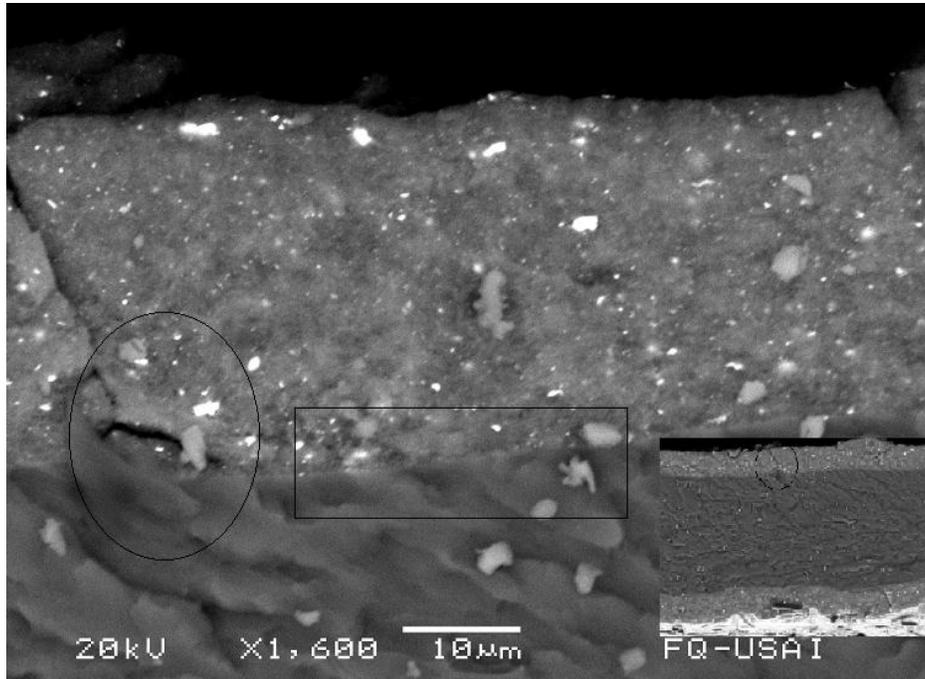


Fig. 3.32 EME 1 B4-02. Integración del catalizador. Imagen de ES

En la Fig. 3.32 se puede ver una zona con un defecto en la integración del catalizador a la membrana, seguida de una zona de integración y cuyo origen ya ha sido discutido. Muchos de los defectos que contiene la capa de catalizador por el proceso de esparado, son reducidos al prensar en caliente, ya que la temperatura ayuda a una cierta aglomeración del catalizador cubriendo algunos defectos en la capa de catalizador. La interfaz electrodo-membrana, tiene un aspecto muy similar al del EME 1 del bloque 3, y la integración en la zona donde esta se puede distinguir parece tener la misma morfología.

La medición de espesores se puede encontrar en la Fig. 3.33, en la cual se pueden encontrar las zonas medidas. Los resultados de dichas mediciones se presentan debajo de la imagen.

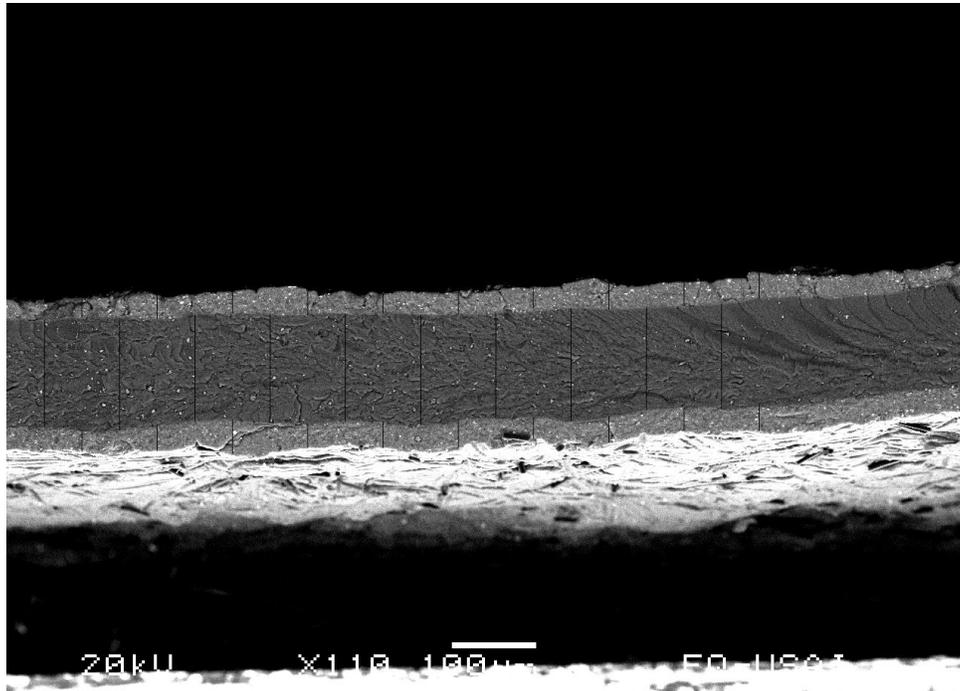


Fig. 3.33 EME 1 B4-03 Medidas de espesores. Imagen de ER.

Cuadro V. Medición de espesores EME1-B4

Capa Superior (micras)		Capa inferior (micras)		Membrana (micras)	
22.77		25.00		128.12	
29.47		30.36		133.03	
26.79		41.52		124.55	
30.80		29.91		129.01	
24.56		30.36		128.12	
27.68		34.37		129.90	
26.34		26.34		124.99	
31.25		31.25		133.47	
29.02		28.57		121.42	
32.14		30.80		125.89	
X	28.08	X	30.85	X	127.85
DSTD	3.02	DSTD	4.56	DSTD	3.78

El promedio de los resultados de las dos capas tienen una desviación de 10%, tomando en cuenta la desviación estándar y a su vez ambas capas tienen un

espesor mayor que en el bloque 3. Ya se ha comentado el origen de la variación de los espesores en las capas.

Respecto de la membrana, se tiene un promedio que encaja con el valor reportado por el fabricante que son 127 micras. Este resultado, al compararlo con el del bloque anterior, es una disminución en el espesor de la membrana y de hecho es el valor más bajo para cualquier bloque. Este resultado puede entenderse mejor con el modelo de tres fases de Yeager, el cual se ilustra en la Fig. 3.34

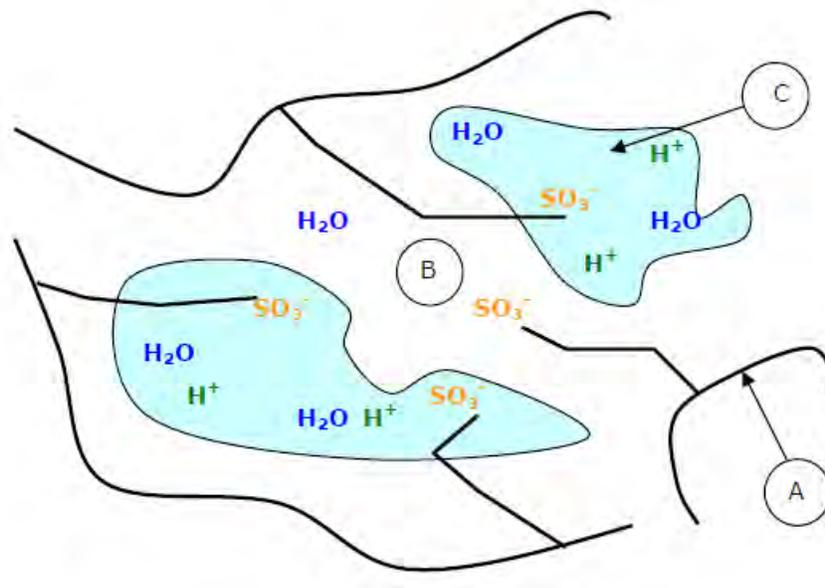


Fig. 3.34. Modelo de tres fases de Yeager para explicar la conductividad del Nafion. Imagen tomada de [31].

Las tres zonas de este modelo son: A) la red generada por los fluorocarbonos que brinda la consistencia estructural a la membrana B) Zona intermedia C) Aglomeración (*clusters*) de iones y moléculas.

Basado en el modelo de Yeager [31], se puede suponer con base en la evidencia de los espesores de los cuatro bloques, que estos han variado por haber alojado un exceso de agua en las zonas B y C, a causa del combustible suministrado a la celda. En el bloque 1, el promedio de los espesores es mayor que en el bloque 2, el cual fue prensado con la CDG. Para los bloques 3 y 4 el patrón es el mismo, es decir el espesor de la membrana es mayor en el bloque 3 que en el 4 que fue prensado con la CDG. El espesor reportado por el fabricante es de 127 micras y dicho espesor solo fue encontrado en el EME 1 del bloque 4. Por efecto de la prensa, el único efecto posible de encontrar es la compactación de la membrana, pero esto no se dio en ningún caso. La suposición es que al alimentar la celda con la mezcla de metanol-agua, esta permea (o quizás difunda) en cantidades muy pequeñas a través de la membrana, y dependiendo de las condiciones de prensado (incluyendo si se prensó con CDG o no) estas cantidades se van alojando en las zonas B) y C) del modelo de Yeager. Este acumulamiento de la mezcla metanol-agua, modifica la región A) provocando que la membrana se hinche, lo cual hace que tenga un mayor espesor. La etapa de prensado en los EME ha mostrado las condiciones en las cuales se obtiene la mayor potencia, por la combinación de las variables del prensado y la acción de la CDG, mostrando que, los EME prensados con la CDG tienen un mejor desempeño. Lo anterior es debido a que la integración de la CDG a la capa de catalizador, crea una barrera extra para el paso de la mezcla metanol-agua, lo cual se traduce en un menor hinchamiento de la membrana y una mejor conducción de los iones. Para finalizar el análisis de microscopia, se realizó un mapeo del EME 4, de la zona mostrada en un círculo en la Fig. 3.35.

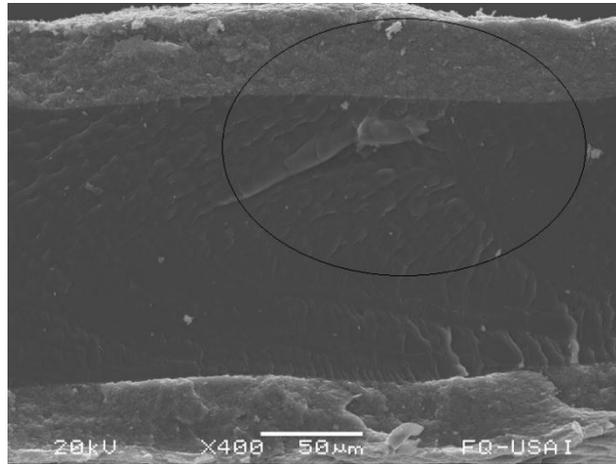


Fig. 3.35 EME 4 B4-01. Zona de mapeo. Imagen de ES.

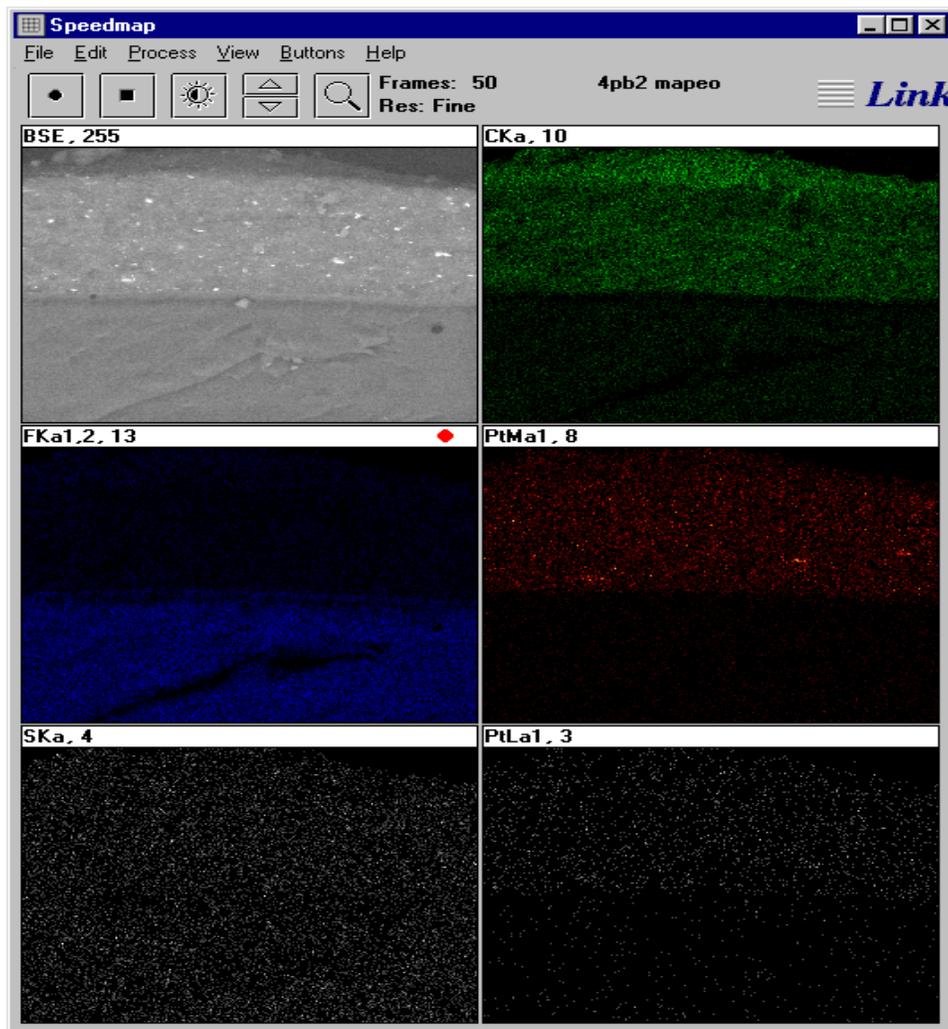


Fig. 3.36 EME 4 Mapeo.

El mapeo mostrado en la Fig. 3.36, muestra cuatro elementos analizados: C, F, Pt y S. El cuadro que muestra el análisis para carbón, muestra una mayor presencia en la capa catalizadora debido a que el catalizador tiene como soporte al carbón. El carbón en la membrana corresponde a los fluorocarbonos de los que esta constituida la membrana.

El elemento flúor, debe estar presente en la membrana por los fluorocarbonos de la que está constituida, pero en la capa catalítica está presente por la preparación de la tinta. Se puede distinguir una ligera proporción mayor de flúor en la parte más apegada a la CDG. En la interfaz membrana-electrodo, la distribución de flúor muestra una vacancia a lo largo de la interfaz, lo cual no favorece la conducción de iones.

El platino está presente en la interfaz entre la membrana y en el catalizador. Este tiene una distribución homogénea en el catalizador. Parte de las partículas de platino encontradas en la membrana, pueden ser a causa del esparido de la tinta para la elaboración de los EME.

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES

Se prepararon EME modificando las variables de presión, temperatura y tiempo en un esquema de diseño de experimentos de 2^3 , siguiendo el modelo de Taguchi, obteniendo los siguientes resultados en cuanto a las condiciones óptimas encontradas.

Cuadro VI. Resumen de las condiciones óptimas encontradas para cada bloque.

Bloque	Carga de catalizador (mg Pt/cm ²)	Prensado con CDG	Variable de mayor influencia	Condiciones óptimas encontradas	Potencia máxima alcanzada
1	0.1	No	Tiempo	P: 5 kg/cm ² T: 120 °C t: 1 min	0.42 μW cm ⁻²
2	0.1	Si	Tiempo	P: 5 kg/cm ² T: 100°C t: 3 min	6.13 μW cm ⁻²
3	0.8	No	Temperatura	P: 5 kg/cm ² T: 100 °C t: 1 min	0.63 mW cm ⁻²
4	0.8	Si	Tiempo	P: 5 kg/cm ² T: 100 °C t: 1 min	1.01 mW cm ⁻²

Del cuadro VI, se tiene que:

- En tres de cuatro bloques, el tiempo fue la variable que más influencia tuvo respecto de las variables de prensado involucradas.
- Los valores de potencia más altos para bloques con la misma carga de catalizador, fueron encontrados en EME prensados con la CDG.

- Para todos los bloques, la presión de 5 Kg/cm² es el nivel óptimo.
- Para tres de cuatro bloques, el tiempo de 1 min es el nivel óptimo.
- Para tres de cuatro bloques, la temperatura en 100°C es el nivel óptimo.

La influencia de las variables de prensado y la CDG sobre el desempeño de los EME influye en los siguientes puntos:

- Presión y Temperatura: En tres de cuatro bloques se encontró que esta combinación es la de mayor interacción. Su influencia radica en compactar y aglomerar la capa catalítica, así como en la integración de esta a la membrana para que el conjunto electrodo-membrana tenga una buena conducción.
- Tiempo: Es la variable que mayor influencia mostró. El tiempo actúa como función de la presión y la temperatura en el prensado.
- CDG: Prensar los EME con la CDG mostró tener un mejor desempeño, respecto a la potencia registrada para los EME elaborados. Se encontró que los EME prensados con la CDG mostraron un menor espesor en la membrana y mejor desempeño en cuanto a la potencia registrada. El uso de CDG también causa una deformación importante de los ensambles durante la etapa de prensado, que no se aprecia en los ensambles sin CDG.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] HOOGERS G., Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, LLC, EUA, 2002.
- [2] LINDEN, REDDY, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, 3^{ra} ed, 2002
- [3] B.E. CONWAY, RALPH WHITE, Modern Aspects of Electrochemistry no. 34, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002
- [4] M. STANLEY WHITTINGHAM, ROBERT F. SAVINELL, Chemical Reviews, 2004, vol. 104, no. 10 American Chemical Society, 2004.
- [5] JAMES LARMINIE, ANDREW DICKS, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley and sons, 2da ed., 2003.
- [6] S.K. KAMARUDIN, F. ACHMAN, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 6902–6916
- [7] SATHYA MOTUPALLY, AARON J. BECKER, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000) 3171-3177
- [8] JEWETT G, GUO Z., Journal of Power Sources; 168, 2007, 434–46.
- [9] ANDREA CASALEGNO, PAOLO GRASSINI, Applied Thermal Engineering 27 (2007) 748–754
- [10] Q. XU, T.S. ZHAO, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 830-838
- [11] A.M. ZAINOODIN, S.K. KAMARUDIN, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 4606-4621.
- [12] L.C. ORDOÑEZ, P. ROQUERO, International Journal of Chemical Reactor Engineering Vol. 5 [2007], Article A99.
- [13] L.C. ORDOÑEZ, P. ROQUERO, Catalysis Today 107–108 (2005) 46–52.
- [14] OLIVIER ANTOINE, YANN BULTEL, Journal of Electroanalytical Chemistry 499 (2001) 85–94
- [15] L. CINDRELLA, A.M. KANNAN, Journal of Power Sources 194 (2009) 146–160
- [16] TH. FREY, M. LINARDI, Electrochimica Acta 50 (2004) 99–105
- [17] APICHAJ THERDTHIANWONG, PHOCHAN MANOMAYIDTHIKARN, Energy 32 (2007) 2401–2411

- [18] Z.X. LIANG, T.S. ZHAO, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6412–6418
- [19] REXUAN LIU, EUGENES., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 49-55
- [20] MU PAN, HAO LING TANG, SAN PING JIANG, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 119–124
- [21] J.M. SONG, S.Y. CHA, *Journal of Power Sources* 94 (2001) 78-84
- [22] A.J. DICKINSON, L.P.L. CARRRTE, *Electrochimica Acta*, 47 (22) (2002) 3733-3739.
- [23] OSCAR VALLEJO PUERTA, Síntesis y Caracterización de Elelectrodos Acero-Polianilina para la oxidación anódica de metanol, Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, 2008.
- [24] DANIEL CÍNTORA JUÁREZ, Estudio del catalizador Pt-W/C para la electro-oxidación de metanol en celdas de combustible, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2008.
- [25] ORLANDO UGALDE REYES, Operación y Optimización en el funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2007.
- [26] ROY, RANJIT K., *Design of Experiments Using the Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement*, John Wiley & Sons, Inc., 2001
- [27] TRIOLA MARIO, *Estadística Elemental*, Pearson Educación, 7^{ma} ed., México, Edo. De México, 2000
- [28] ROY, RANJIT K., *A Primer on the Taguchi Method*. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers, 1990.
- [29] www.rkroy.com
- [30] www.fuelcells.dupont.com
- [31] ROMÁN GANZER JOSÉ, Pilas de combustible PEM de alta temperatura, Dirección General de Universidades e Investigación, Madrid, España, 2008.