



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA

TESIS
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

TÍTULO:

“EVALUACIÓN DE UN IONÓMERO EN LA PREPARACIÓN DE LOS ENSAMBLES
MEMBRANA-ELECTRODO PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE ALCALINA”

QUE PRESENTA:

ING. ALFREDO HERNÁNDEZ FLORES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SERGIO PÉREZ SICAIROS

CO-DIRECTOR:

DRA. TATIANA ROMERO CASTAÑÓN

MAYO 2022

TIJUANA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO



Tijuana Baja California, 24/Mayo/2022

Asunto: **Autorización de impresión de trabajo de tesis**

DR. GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "**Evaluación de un ionómero en la preparación de los ensambles membrana-electrodo para una celda de combustible alcalina**" presentado por el **Ing. Alfredo Hernández Flores**, alumno del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, con número de control **M1921051** informamos a usted que después de una minuciosa revisión e intercambio de opiniones, los miembros del comité manifiestan **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias, por lo que se autoriza al interesado para que proceda de inmediato a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
Por una juventud integrada al desarrollo de México®*


DR. SERGIO PÉREZ SICAIROS
DIRECTOR DE TESIS


DRA. TATIANA ROMERO CASTAÑÓN
CO-DIRECTORA DE TESIS


DR. MOISÉS ISRAEL SALAZAR GASTÉLUM
MIEMBRO DEL COMITÉ


DRA. MERCEDES TERESITA OROPEZA GUZMÁN
MIEMBRO DEL COMITÉ


DR. JOSÉ RICARDO CÁRDENAS VALDEZ
MIEMBRO DEL COMITÉ

ccp. Archivo

Dr. José Ricardo Cárdenas Valdez – Coordinador Académico de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería.





Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California,

30/mayo/2022

OFICIO No. 058/DEPI/2022

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARIA MAGDALENA SERRANO ORTEGA
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Evaluación de un ionómero en la preparación de los ensambles membrana-electrodo para una celda de combustible alcalina". Presentado por C. **Alfredo Hernández Flores**, alumno de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería con numero de control **M1921051**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envió un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Excelencia en Educación Tecnológica



GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo

GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
Est. 101

e-mail: dir.tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | Tijuana.tecnm.mx



2022 *Ricardo Flores*
Año de Magón
PRECURSOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, Baja California, el día **02** del mes de **mayo** del año **2022**, el que suscribe **Alfredo Hernández Flores**, con número de control **M1921051**, alumno de **Maestría** del programa de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Sergio Pérez Sicaïros**, cede los derechos del trabajo titulado **“EVALUACIÓN DE UN IONÓMERO EN LA PREPARACIÓN DE LOS ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE ALCALINA”** al Tecnológico Nacional de México para su difusión, con fines académicos y de investigación en la comunidad estudiantil y científica del país.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas, código, fórmulas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor o director del trabajo. Este debe ser obtenido escribiendo a cualquiera de las siguientes direcciones de correo electrónico **alfredo.hernandez193@tectijuana.edu.mx** y **sperez@tectijuana.edu.mx** o bien, dirigirse a las instalaciones del Instituto Tecnológico de Tijuana en Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin, Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California, conmutador 664-6078400.

Si se otorga el permiso, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo como lo indique el autor intelectual o el director del trabajo de Tesis.

ATENTAMENTE

ALFREDO HERNÁNDEZ FLORES
ALUMNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



El presente trabajo se realizó en el Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, Tecnológico Nacional de México, bajo la dirección del Dr. Sergio Pérez Sicaños y de la Dra. Tatiana Romero Castañón del Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias.

Dedicatorias

El presente trabajo está dedicado a cada uno de las personas que están aquí conmigo, que hacen un esfuerzo por darme la mano y seguir adelante, por trabajar duro para seguir con su camino y, aun así, buscan un espacio de sí mismos para voltear y alentar al amigo. A aquellos que desde un inicio han estado apoyándome para dar cada paso, es por eso que cada barrera superada es también un logro para ellos. Esto es de ellos, mis padres, mis hermanos, a mi compañía de día a día y amigos, así como, para aquellas personas encargadas de que este proyecto pudiese darse, a los Doctores del Instituto Tecnológico de Tijuana y a los doctores del Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias en Cuernavaca, Morelos.

Agradecimientos

Se agradece al Instituto Tecnológico de Tijuana la oportunidad de realizar los estudios de Maestría en Ciencias de la Ingeniería. Asimismo, se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca académica otorgada para llevar a cabo los estudios en la Maestría en Ciencias de la Ingeniería (#830653). Además, se agradece al Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, a la Secretaría de Energía de México y al Tecnológico Nacional de México por financiar parcialmente esta investigación a través del Fondo de Sustentabilidad Energética (número de proyecto 292862 y número de proyecto 8701.20-P).

Productos derivados de la Tesis

El presente trabajo brindó la oportunidad para participar en el “XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 13th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society” celebrado en Ciudad Juárez, Chihuahua, México, del 14 al 16 de octubre del año 2020. Presentando el trabajo titulado: “*Preparación de ensambles membrana-electrodo para celdas de combustible alcalinas: efecto de la solución ionomérica*”.

Se logró participar en el “6th International conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 21)”, celebrado en SRMIST del 1 al 3 de febrero del año 2021. Presentando un poster titulado: “*Preparation of membrane-electrode assemblies for alkaline fuel cells: Effect of the ionomeric solution*”

Además, dio la oportunidad de publicar un artículo científico titulado: “*Preparation of membrane-electrode assemblies for alkaline fuel cells: Effect of the ionomeric solution*”, en la Revista *Materials Letters*, volumen 303, artículo 130494, en noviembre del año 2021.

Asimismo, se logró participar en el “X Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C.”, celebrado en Chetumal, Quintana Roo, México, los días 21 y 22 de octubre del año 2021. Presentando el trabajo titulado “*Evaluación de un ionómero de intercambio aniónico a base de AemionTM y polisulfona cuaternizada para aplicación en celda de combustible de intercambio aniónico*”

Contenido

Resumen	18
Abstract	20
1 Introducción	22
2 Planteamiento del problema y justificación	25
2.1 Planteamiento del problema	25
2.2 Justificación	26
3 Objetivos	29
3.1 Objetivo general	29
3.2 Objetivos específicos	29
4 Antecedentes	30
4.1 Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico	30
4.1.1 Principio de operación de una AEMFC	33
4.2 Catálisis de la ORR y la HOR en medio alcalino	34
4.2.1 Reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino	35
4.2.2 Mecanismo de la ORR en medio alcalino	37
4.2.3 Reacción de oxidación de hidrogeno en medio alcalino	43
4.2.4 Mecanismo de la HOR en medio alcalino	48
4.3 Membrana de intercambio aniónico para celdas de combustible alcalinas	50
4.4 Ionómero de intercambio aniónico para una AEMFC	56
4.4.1 Principio básico de un ionómero de intercambio aniónico	64
4.4.2 Mecanismo de transporte de un ionómero de intercambio aniónico	67
4.4.3 Materiales poliméricos para un ionómero de intercambio aniónico	70
4.4.4 Grupos funcionales en un ionómero de intercambio aniónico	71
4.5 Métodos de síntesis polimérica	72

4.5.1 Síntesis polimérica por agitación mecánica.....	78
4.6 Doble capa eléctrica	81
4.6.1 Modelo de Helmholtz-Perrin o modelo de la doble capa rígida.	82
4.6.2 Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa	83
4.6.3 Modelo de Stern	84
4.7 Caracterización electroquímica del ionómero.....	85
4.7.1 Electrodo de disco rotatorio.....	87
4.7.2 Voltamperometría cíclica	87
4.7.3 Voltamperometría de barrido lineal	90
4.8 Hipótesis.....	91
5 Metodología Experimental.....	92
5.1 Preparación de solución ionomérica	92
5.2 Preparación de Electroodos	94
5.3 Caracterización electroquímica mediante EDR	95
6 Resultados y discusiones	97
6.1 Voltamperometría cíclica	97
6.2 Voltamperometría de barrido lineal: Impacto del ionómero en la ORR	98
6.2.1 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%)	98
6.2.2 Electrocatalizador de Pt/C (5 wt%)	107
6.2.3 Electrocatalizador de Pt/C (20 wt%)	115
6.2.4 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%) con ionómero de PSU-QA..	122
6.3 Voltamperometría de barrido lineal: Impacto del ionómero en la HOR	128
6.3.1 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%)	128
6.3.2 Electrocatalizador de Pt/C (5 wt%)	135
6.3.3 Electrocatalizador de Pt/C (20 wt%)	140
6.3.4 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%) con ionómero de PSU-QA..	144
6.4 Caracterización fisicoquímica.....	149
6.4.1 Espectroscopía FT-IR.....	149

6.4.2 Análisis EDS y SEM	150
6.4.3 Análisis TGA.....	152
6.4.4 Análisis AFM	153
7 Conclusiones.....	155
8 Referencias	158
9 Anexos	170
9.1 Electrocatalizador de Pt/C (5, 10 y 20 wt%) con ionómero Aemion™ para la RRO en comparación con Nafion®	170
9.2 Electrocatalizador de Pt/C (5, 10 y 20 wt%) con ionómero Aemion™ para la HOR en comparación con Nafion®	177

Lista de figuras

Figura 1. Esquema representativo de una AEMFC.....	32
Figura 2. Esquema representativo de una membrana de intercambio protónico (izquierda) y una membrana de intercambio aniónico (derecha).	51
Figura 3. Capa catalítica formada por el ionómero de intercambio aniónico y el catalizador sobre la superficie del electrodo difusor de gas.	58
Figura 4. Esquema representativo de un electrodo para una AEMFC.	63
Figura 5. Movilidad de especies electroactivas sobre la superficie del ionómero de intercambio aniónico.....	66
Figura 6. Polímeros de acuerdo a su estructura a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzada y d) reticulado.....	74
Figura 7. Polímeros de acuerdo al tipo de monómero que lo conforman, a) homopolímero y b), c), d), e) son copolímeros al azar, alternados, en bloques y en injertos, respectivamente....	75
Figura 8. Variación lineal del potencial eléctrico entre la superficie del electrodo y el plano de Helmholtz.	83
Figura 9. Modelo de la caída del potencial eléctrico en la combinación de la doble capa rígida y la doble capa difusa.	85
Figura 10. Esquema representativo de una celda electroquímica típica de tres electrodos en solución electrolítica.	86
Figura 11. a) Esquema representativo del barrido de potencial establecido al electrodo para desarrollar CV, b) Voltamperograma obtenido a partir de un potencial triangular, esta señal será diferente para cada material analizado.....	89
Figura 12. a) Representación del pulso de potencial lineal establecido en la técnica de voltamperometría de barrido lineal, b) respuesta voltamperométrica obtenida al aplicar un potencial al electrodo, esta señal será diferente para cada reacción (oxidación o reducción).	91
Figura 13. Soluciones ionoméricas obtenida después del proceso de disolución.	92
Figura 14. Electrodo de disco rotatorio modificado con tinta catalítica sobre su superficie.	95
Figura 15. Voltamperogramas cíclicos de las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferentes contenidos de ionómero (a) 2.50 wt%, (b) 1.00 wt%, (c) 0.50 wt%, (d) 0.25 wt% y (e) 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturado con N ₂ como electrolito, a una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	98
Figura 16. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferente contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR	

	modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	100
Figura 17.	Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferente contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a 0.2 V vs ERH, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	102
Figura 18.	Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferente contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	105
Figura 19.	Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	108
Figura 20.	Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y diferentes contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a 0.2 V vs ERH, una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	110
Figura 21.	Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	113
Figura 22.	Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	116
Figura 23.	Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a 0.2 V vs ERH, a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	117
Figura 24.	Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y diferentes contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	120
Figura 25.	Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas de: 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con	

	O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	124
Figura 26.	Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas: 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a 0.2 V vs ERH, una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	125
Figura 27.	Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas: 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	127
Figura 28.	Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	130
Figura 29.	Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a 0.7 V vs ERH, una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	132
Figura 30.	Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	134
Figura 31.	Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a una velocidad rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	136
Figura 32.	Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	137
Figura 33.	Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	139
Figura 34.	Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR	

modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	141
Figura 35. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a 0.7 V vs ERH, con una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	142
Figura 36. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	143
Figura 37. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para los electrodos 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	146
Figura 38. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas de 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , a 0.7 V vs ERH, una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	147
Figura 39. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H ₂ , con una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.	148
Figura 40. Espectros IR de los distintos ionómeros utilizados (ION y PSU) y la combinación de estos (ION-PSU).....	150
Figura 41. Espectros IR de los distintos ionómeros utilizados: a) ION y b) ION-PSU, combinación de estos.....	151
Figura 42. Micrografía SEM de la superficie del electrodo, distribución de platino y distribución de componentes del ionómero en la superficie del ionómero, a) ION y b) ION-PSU.	152
Figura 43. Análisis térmico de los polvos de ionómeros: Termogramas (izquierda) y Análisis Térmico Diferencial (derecha), aplicando una velocidad de barrido térmico de 20 °C min ⁻¹	153
Figura 44. Imágenes AFM de los ionómeros utilizados: a) ION, b) PSU y c) ION-PSU	154
Figura 45. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para los electrodos: 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O ₂ , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ , a temperatura ambiente.....	172

- Figura 46.** Pendientes K-L obtenidas para los electrodos de 20% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 5% Pt-ion 0.25% y 10% Pt-Nafion 5%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a 0.2 V vs ERH, una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente..... 173
- Figura 47.** Pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos: 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente..... 175
- Figura 48.** Voltamperogramas de barrido lineal obtenidas para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de rotación y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente. 178
- Figura 49.** Pendientes K-L obtenidas para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente. 180
- Figura 50.** Pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente..... 182

Lista de tablas

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O ₂	104
Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.	107
Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O ₂	112
Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.	114
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O ₂	119
Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.	121
Tabla 7. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O ₂	126
Tabla 8. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.	128
Tabla 9. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H ₂	133
Tabla 10. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.	135
Tabla 11. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H ₂	138
Tabla 12. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.	140
Tabla 13. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H ₂	143
Tabla 14. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.	144
Tabla 15. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H ₂	148
Tabla 16. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.	149

Tabla 17. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O ₂	174
Tabla 18. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.	176
Tabla 19. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H ₂	181
Tabla 20. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.	183

Resumen

El costo elevado de la tecnología de celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), derivado de la necesidad de emplear catalizadores a base de metales nobles y membranas/ionómeros de intercambio protónico (PEM y PEI, por sus siglas en inglés, respectivamente) basadas en polímeros perfluorados, como el Nafion[®], que pueden llegar a representar el 30% del costo total del dispositivo. Justifica que se desarrollen tecnologías que permitan la conversión de energía a un costo más asequible, en consecuencia, la celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC, por sus siglas en inglés) ha recibido gran atención por los grupos de investigación en los últimos años, ya que promete reducir el costo de la tecnología mostrando algunas ventajas importantes sobre la PEMFC.

Actualmente, el avance tecnológico en las AEMFC, está relacionado con el desarrollo de la tecnología del ensamble membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés), considerado como la parte medular del dispositivo. Donde, la catálisis de la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) y de la Reacción de Oxidación de Hidrógeno (HOR, por sus siglas en inglés) constituyen uno de los aspectos más relevantes en la AEMFC. Por ello que, la tecnología de la capa catalítica (CL, por sus siglas en inglés) de los electrodos es fundamental para lograr un alto rendimiento en el dispositivo. Como parte esencial del MEA, la interacción entre los componentes que conforman a la CL (soporte, ionómero y catalizador), el combustible (gas), el agua del medio (líquido) y las partículas del catalizador (sólido) de la CL, durante el proceso de la catálisis de la reacción forman un límite complejo de triple-fase (TFB, por sus siglas en inglés) que domina la velocidad de transporte de aniones, electrones y masa en la sistema, siendo un aspecto clave para mejorar el rendimiento y desarrollo de la AEMFC. Desde este punto, el desarrollo de un ionómero de intercambio aniónico (AEI, por sus siglas en inglés) de alto rendimiento en cantidad adecuada, es fundamental para proveer de redes de conductividad para los aniones hidróxidos en la superficie de los

electrodos, así como del desarrollo de la microestructura de la CL, facilitando el proceso de conversión de energía y mejorando el rendimiento del dispositivo.

En este trabajo se evaluó el contenido de un AEI comercial (Aemion™ de la marca IONOMR®) en la formulación de distintas soluciones ionoméricas, con el objetivo de emplearse como agentes aglutinantes (acondicionante del medio básico) en la preparación de distintas tintas catalíticas, empleando un electrocatalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico: 5, 10 y 20 wt%), con la finalidad de estudiar la interacción de los componentes de la interfase capa catalítica/electrolito, así como el desempeño electroquímico en las reacciones de la HOR y de la ORR en medio alcalino. Además, se realizó el estudio fisicoquímico de la superficie de la capa catalítica del electrodo empleando las técnicas de análisis de SEM, EDS, FTIR, AFM y TGA para determinar su morfología y composición química. *Los resultados mostraron un efecto dependiente del contenido de ionómero en la mezcla de la tinta catalítica, indicando que el ionómero en la superficie de la capa catalítica tiene un impacto considerable en la catálisis de la ORR y HOR.*

Palabras claves: ionómero de intercambio aniónico, celda de combustible de membrana de intercambio aniónico, polímero electrolito, capa catalítica, cinética de electrodos.

Abstract

The high cost of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) technology, derived from the need to use catalysts based on noble metals and proton exchange membranes/ionomers (PEM and PEI, respectively) based on perfluorinated polymers, like the Nafion®, that they can represent 30% of the total cost of the device. This justifies the development of technologies that allow the conversion of energy at a more affordable cost, consequently, the anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) has received great attention by research groups in recent years, as it promises to reduce the cost of the technology, it has shown some important advantages over the PEMFC.

Currently, the technological advance in the AEMFC is related to the development of the technology of the membrane-electrode assembly (MEA), considered as the core part of the device. Where, the catalysis of the Oxygen Reduction Reaction (ORR) and the Hydrogen Oxidation Reaction (HOR) constitute one of the most relevant aspects in the AEMFC. Therefore, the technology of the catalytic layer (CL) of the electrodes is essential to achieve a high performance in the device. As an essential part of the MEA, the interaction between the components that make up the CL (support, ionomer and catalyst), the fuel (gas), the water in the medium (liquid) and the catalyst particles (solid) of the CL, during the reaction catalysis process forms a complex triple-phase boundary (TFB) that dominates the transport speed of anions, electrons and mass in the system, being a key aspect to improve the performance and development of the AEMFC. From this point, the development of a high-performance anion exchange ionomer (AEI) in adequate quantity is essential to provide conductivity networks for the hydroxide anions on the surface of the electrodes, as well as for the development of the CL microstructure, facilitating the energy conversion process and improving the performance of the device.

In this work, the charge of a commercial AEI (Aemion™, IONOMR®) in the formulation of different ionomeric solutions was evaluated, with the aim of being used

as binding agents (basic environment conditioner) in the preparation of different catalytic inks, using a commercial Pt/C (Fuel Cell Store[®], metal content: 5, 10 and 20 wt%), in order to study the interaction of the components of the catalytic layer/electrolyte interface, as well as the electrochemical performance in the reactions of the HOR and of ORR in alkaline medium. In addition, the physicochemical study of the surface of the catalytic layer of the electrode was carried out using SEM, EDS, FTIR, AFM and TGA analysis techniques to determine its morphology and chemical composition. The results showed a dependent effect of the ionomer charge on the catalytic ink mixture, indicating that the ionomer on the surface of the catalytic layer has a considerable impact on the catalysis of ORR and HOR.

Keywords: anion exchange ionomer, anion exchange membrane fuel cell, polymer electrolyte, catalytic layer, electrode kinetics.

1 Introducción

Las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC, por sus siglas en inglés) son dispositivos de conversión de energía limpia que logran su objetivo a partir de procesos electroquímicos entre un agente oxidante (oxígeno) y un combustible (hidrógeno) [1, 2]. En la AEMFC, la parte más importante es el ensamble membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) que se conforma por los electrodos, ánodo y cátodo, separados por una membrana de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés). Actualmente existe una amplia variedad de aplicaciones para las AEMFC; sin embargo, para ello deben cumplir con una alta exigencia en eficiencia energética, además, deben contar con un costo económicamente viable [3-5].

El desarrollo tecnológico de la AEMFC ha logrado la incorporación de un electrolito polimérico de intercambio aniónico en estado sólido (AEM), como separador de los electrodos en el MEA, permitiendo que su funcionamiento sea muy similar a las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés). Las AEMFC, al desempeñarse bajo un ambiente alcalino muestran algunas ventajas sobre las PEMFC, ya que permite el uso de electrocatalizadores de metales no nobles en el cátodo, como el níquel o la plata, entre otros. Además, es posible usar materiales más económicos para el desarrollo del resto de los componentes de la celda, reduciendo apreciablemente el costo de la tecnología. Asimismo, el uso de membranas no-perfluoradas evita el fenómeno de carbonatación, considerada como una gran limitante en la AEMFC [1, 2]. Sin embargo, el desarrollo de las AEMFC presenta algunos inconvenientes, principalmente en el MEA, debido a la baja conductividad de aniones hidróxidos (OH^-) de la AEM y del ionómero de intercambio aniónico (AEI, por sus siglas en inglés). Además, la baja estabilidad a largo plazo de algunos componentes de la celda al exponerse al medio alcalino, representan las principales limitantes para el desarrollo, fabricación y comercialización del dispositivo a gran escala [3]. También se ha reportado que la cinética de la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR, por

sus siglas en inglés) es alrededor de 2 órdenes de magnitud más lenta con respecto a la reacción en medio ácido. Debido a esto, es necesario la investigación y el desarrollo de nuevos materiales y técnicas de fabricación de los componentes utilizados en la tecnología de la AEMFC [4].

Los retos principales en el desarrollo de las AEMFC se enfocan en la AEM y en el AEI, ya que estos presentan una baja capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés), alta resistencia óhmica, baja estabilidad química, baja durabilidad a largo plazo, alta hinchazón en alto contenido de agua, baja resistencia mecánica y alta resistencia al transporte de carga, lo cual dificulta los procesos que se llevan a cabo en la interfase de la frontera de la triple-fase (TFB, por sus siglas en inglés), por lo que la incorporación de nuevos ionómeros y membranas de mayor conductividad aniónica, es la respuesta para superar dichas limitantes [4, 5].

Aunque el desarrollo de cada componente del MEA (electrocatalizadores, soporte, AEM y AEI) se ha realizado de manera independiente, se requiere comprender la interacción entre estos componentes, ya que es crucial para mejorar el desempeño de las AEMFC. Hasta ahora, el estudio de la interacción electrocatalizador-ionómero en la superficie de la capa catalítica del electrodo en medio alcalino es un campo que se sigue explorando. Sin embargo, el desarrollo de un AEI de alta eficiencia es un tema de suma importancia para alcanzar un mejor desempeño del sistema, debido a que este componente determina la morfología estructural de la capa catalítica del electrodo, siendo el principal responsable de la interacción entre los componentes que la conforman soporte-catalizador-ionómero. Además, esencialmente provee la red por la cual se suministran los gases reactantes, se realiza el proceso de transferencia electrónica y se transportan los aniones OH^- en la superficie de los electrodos, lo cual impacta directamente en los procesos cinéticos de las reacciones desarrolladas en su superficie [6]. En esta tesis se realizó un estudio de los efectos causados a la interacción de la interfase electrodo/electrolito dependiendo del contenido del AEI en la preparación de las tintas catalíticas depositadas en la superficie del electrodo, la evaluación del comportamiento catalítico se realizó mediante las técnicas de electroanálisis de

voltamperometría de barrido lineal (SLV, por sus siglas en inglés), esta técnica se realizó bajo condiciones hidrodinámicas para estudiar aspectos mecanísticos y termodinámicos en las reacciones que ocurren en la película de la capa catalítica en medio alcalino.

2 Planteamiento del problema y justificación

2.1 Planteamiento del problema

Los altos costos de los materiales usados en una PEMFC y la poca abundancia de algunos de los electrocatalizadores que se utilizan, limitan el uso de dicha tecnología [3]. Estos antecedentes abren paso al desarrollo de la tecnología de AEMFC, debido a que esta tecnología prevé reducir el costo por kW generado, en comparación a la PEMFC. Contrario a la PEMFC, la AEMFC apuesta por procesos más ecológicos en el desarrollo de sus membranas, buscando estar libres de compuestos perfluorados. Además, en el ambiente alcalino se pueden emplear una amplia gama de materiales para catalizar las reacciones en el cátodo y en el ánodo, sin recurrir a los costosos electrocatalizadores a base del grupo de metales basados en platino (PGM, por sus siglas en inglés). Por esta razón, la investigación en electrocatalizadores para AEMFC tiene un interés creciente en la comunidad científica dedicada al campo de los dispositivos de conversión de energía. Para la PEMFC, la ORR actualmente alcanza una alta actividad catalítica con electrocatalizadores a base del PGM; sin embargo, el enfoque del estudio actual en las AEMFC es reemplazar los electrocatalizadores basados en PGM por metales no nobles, incluso por óxidos metálicos o a base de carbono. En el caso de la HOR, la cinética de la reacción en el medio alcalino es más complicada y se vuelve más lenta, por lo que se ha considerado como un factor desafiante incluso para los electrocatalizadores a base del PGM [7-9].

Por otro lado, el desempeño y desarrollo de la AEMFC se ve limitado debido a la baja eficiencia de los electrodos electrocatalíticos, atribuido principalmente a la baja conductividad aniónica, baja estabilidad térmica, química y mecánica de los materiales poliméricos utilizados para el desarrollo de la capa catalítica en la superficie de los electrodos; así como, en la elaboración de las AEM para el desarrollo del MEA de la celda. Para ello, el enfoque actual de la investigación sobre la AEM y el AEI, es mejorar las propiedades mencionadas para las condiciones operativas de una AEMFC [6]. En este trabajo se realizó el estudio del impacto del

ionómero comercial (Aemion™, de la marca IONOMR®) en la interacción de la frontera de la triple fase en la superficie de la capa catalítica y su rendimiento en la HOR y ORR.

2.2 Justificación

Derivado de los problemas de la actual contaminación global, el cambio climático y de la creciente demanda energética a nivel mundial, es necesario fomentar el ahorro y uso eficiente de la energía, así como, promover la explotación de fuentes de energías renovables, como una alternativa para la generación de energía limpia, ya que la disponibilidad de este recurso es fundamental para el continuo desarrollo de las sociedades [3]. Dentro de las alternativas tecnológicas para la generación de energía limpia, los dispositivos de conversión de energía química, tales como las celdas de combustible, se han reconocido como una de las tecnologías más prometedoras, confiables y eficientes, debido a que éstas cubren aplicaciones; portátiles, estacionarias y de transporte, mientras aseguran el abastecimiento racional de la energía con estabilidad, confiabilidad y seguridad, al tiempo en que promueven un desarrollo sustentable, volviéndose un foco de atención en los últimos años [1, 8, 10, 11].

Actualmente las celdas de combustible se desarrollan en medio ácido como alcalino, PEMFC y AEMFC, respectivamente. En ambas tecnologías, el proceso de conversión de energía ocurre mediante reacciones electroquímicas en la superficie de sus electrodos electrocatalíticos, por lo que los materiales electrocatalíticos y poliméricos empleados en la formulación de dichos electrodos, son componentes claves para obtener dispositivos de alta eficiencia energética. Desde esta perspectiva, el AEI es un elemento clave para mejorar el desempeño de la celda de combustible, ya que se encarga de acondicionar a la capa catalítica con un ambiente alcalino que provee de redes para el transporte de electrones y aniones OH⁻, participa en el desarrollo de la estructura de la TFB, *lo cual incide en el transporte de masa, disminuye la resistencia óhmica y la resistencia al transporte de carga en la interfase electrodo/electrolito. Además, participa en el desarrollo de la estructura*

de la capa catalítica del electrodo, por lo que es responsable de la interacción entre los componentes en la frontera de la triple fase, de la durabilidad de los electrodos y del mismo sistema, volviéndose un componente de suma importancia para el desarrollo de la tecnología de AEMFC [6-8, 12, 13].

Por otro lado, la tecnología de PEMFC, ha alcanzado cierto grado de madurez, sin embargo, el elevado costo de la tecnología limita su amplio uso, siendo necesaria la investigación y el desarrollo de sistemas más económicos, lo que abre paso a la AEMFC, ya que su ambiente alcalino permite emplear catalizadores nobles y membranas no perfluoradas, que brindan la posibilidad de reducir considerablemente el costo de la tecnología. Sin embargo, para que la tecnología de AEMFC pueda ser considerada realmente como una alternativa energética, es necesario superar ciertas deficiencias en el rendimiento del dispositivo, tales como la disponibilidad de materiales catalizadores de alto rendimiento, así como, de una AEM y un AEI de alta conductividad aniónica y alta durabilidad [10-13]. Bajo este contexto, en esta tesis, se realizó el estudio de la importancia del desarrollo de un AEI empleado como agente aglutinante en los electrodos catalíticos, ánodo y cátodo, y su impacto en las cinéticas de las reacciones de HOR y ORR, reacciones que ocurren en una AEMFC.

Para cumplir con el objetivo de investigación de esta tesis, se formularon soluciones ionoméricas de intercambio aniónico en diferentes proporciones a partir de un polvo de ionómero comercial (Aemion™, de la marca IONOMR®) mediante agitación mecánica, y se emplearon como agentes aglutinantes en la preparación de tintas catalíticas, incorporando un electrocatalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®) para la modificación del electrodo de disco rotatorio e investigar las reacciones de oxidación de hidrógeno y la reducción de oxígeno (reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo de una AEMFC, respectivamente). Asimismo, dichas soluciones ionoméricas se desarrollaron para ser utilizadas en la potencial aplicación como adherente conductor de aniones OH⁻ entre la AEM y los electrodos en la elaboración del MEA alcalino, con lo cual se busca mejorar las propiedades

de la superficie de la capa catalítica, en la interfase del MEA, estimando un mejor rendimiento en el proceso de conversión de energía de la AEMFC.

Considerando que el desarrollo de la tecnología de AEMFC aún está en desarrollo, se espera que los resultados de esta investigación sirvan de referencia para otros investigadores del campo y que aporten conocimientos relevantes para el desarrollo de las AEMFC. Por otra parte, los resultados obtenidos prevén que, en estudios posteriores, se deben enfocar en mejorar la conductividad aniónica en los electrodos, en las membranas de intercambio aniónico, así como en el MEA, asimismo, mejorar las propiedades fisicoquímicas de dichos componentes, lo cual supondría un mayor rendimiento de la tecnología de AEMFC.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto del contenido de un ionómero comercial (Aemion™, de la marca IONOMR®) en la preparación de tintas catalíticas, sobre el desempeño de los electrodos electrocatalíticos (ánodo y cátodo) para las reacciones de HOR y ORR.

3.2 Objetivos específicos

- Evaluar el contenido de ionómero en la formulación de distintas soluciones ionoméricas.
- Formular tintas catalíticas con las diferentes soluciones ionoméricas, empleando un electrocatalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico: 5, 10 y 20 wt%), así como, con la incorporación de un ionómero de base de polisulfona cuaternizada.
- Realizar el análisis fisicoquímico de la superficie de la capa catalítica formulada a partir de la solución ionomérica, empleando las técnicas de análisis de SEM, EDS, FTIR, AFM y TGA.
- Evaluar los desempeños electroquímicos hacia la cinética de la HOR y la ORR, de las capas catalíticas formuladas a partir de dichas soluciones ionoméricas.

4 Antecedentes

4.1 Celda de combustible de membrana de intercambio aniónico

Las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC, por sus siglas en inglés) son dispositivos electroquímicos que tienen la capacidad de convertir la energía química de algunos combustibles tales como hidrógeno (H_2), algunos alcoholes y otros combustibles a base de nitrógeno (N_2), directamente en energía eléctrica, liberando como subproductos únicamente vapor de agua, gases de bajo peso molecular y calor [4, 8]. La celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés) es una de las tecnologías de conversión de energía más antiguas, de acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos. Su desarrollo data desde enero de 1839 por Cristián Friedrich y, Sr. William Grove. En 1950 la NASA usó la tecnología de AFC para el programa espacial Apolo y, hoy en día, esta tecnología es usada para misiones de transporte de naves espaciales, transporte vehicular y aplicaciones estacionarias [1, 10].

Las AEMFC han recibido gran atención en las últimas dos décadas y se han considerado como una de las tecnologías de conversión de energía más eficientes y viables dentro de las tecnologías de conversión de energía limpia, por lo que se ha acelerado el paso para su investigación y desarrollo [8]. Asimismo, han ganado popularidad, debido a que las reacciones electroquímicas al llevarse a cabo bajo un ambiente alcalino, son más sencilla y permiten el uso de catalizadores de metales de bajo costo, reduciendo considerablemente el costo por kW de potencia generado, en comparación a la tecnología convencional de celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), en la cual, las reacciones se llevan a cabo en un ambiente ácido y es necesario el uso de materiales altamente resistentes al medio, donde típicamente se utiliza platino (que es considerado un metal noble y poco abundante, de alto costo) como electrocatalizador en sus electrodos, elevando el costo de la tecnología [5].

Al igual que las demás tecnologías de celdas de combustible, las AEMFC consisten de tres componentes principales para su funcionamiento los cuales son

un ánodo, un cátodo y una membrana de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés), la cual sirve como aislante/separador entre los electrodos y a su vez previene el cruce de hidrógeno del ánodo al cátodo [8, 11, 12]. Los electrodos son componentes de multicapas porosas que se integran secuencialmente de otros subcomponentes tales como; una capa difusora de gas (GDL, por sus siglas en inglés) y una capa catalítica (CL, por sus siglas en inglés). La GDL se compone de dos subcapas, una capa trasera típicamente de papel carbón y una capa frontal microporosa, que es una mezcla de polvos de carbón con un polímero hidrofóbico y, funge como el medio de transporte para los electrones liberados y consumido por de dichas reacciones, además, actúa como soporte estructural de la capa catalítica y distribuye uniformemente a los reactivos. La capa catalítica del ánodo y del cátodo están compuestas por una mezcla de catalizador, un soporte carbonáceo y el ionómero conductor, los cuales durante el proceso de la reacción catalítica junto con el combustible (gas), el agua circundante a la capa catalítica (líquido) y las partículas del catalizador (sólido) forman un límite complejo conocido como “*frontera de la triple-fase*” (TFB, por sus siglas en inglés), donde se desarrollan las reacciones electroquímicas de oxidación de hidrógeno (HOR) y de reducción de oxígeno (ORR). Al conjunto de electrodos catalíticos y AEM también se le conoce como ensamble membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) [6, 8, 9]. En la Figura 1 se muestra la representación esquemática de una AEMFC.

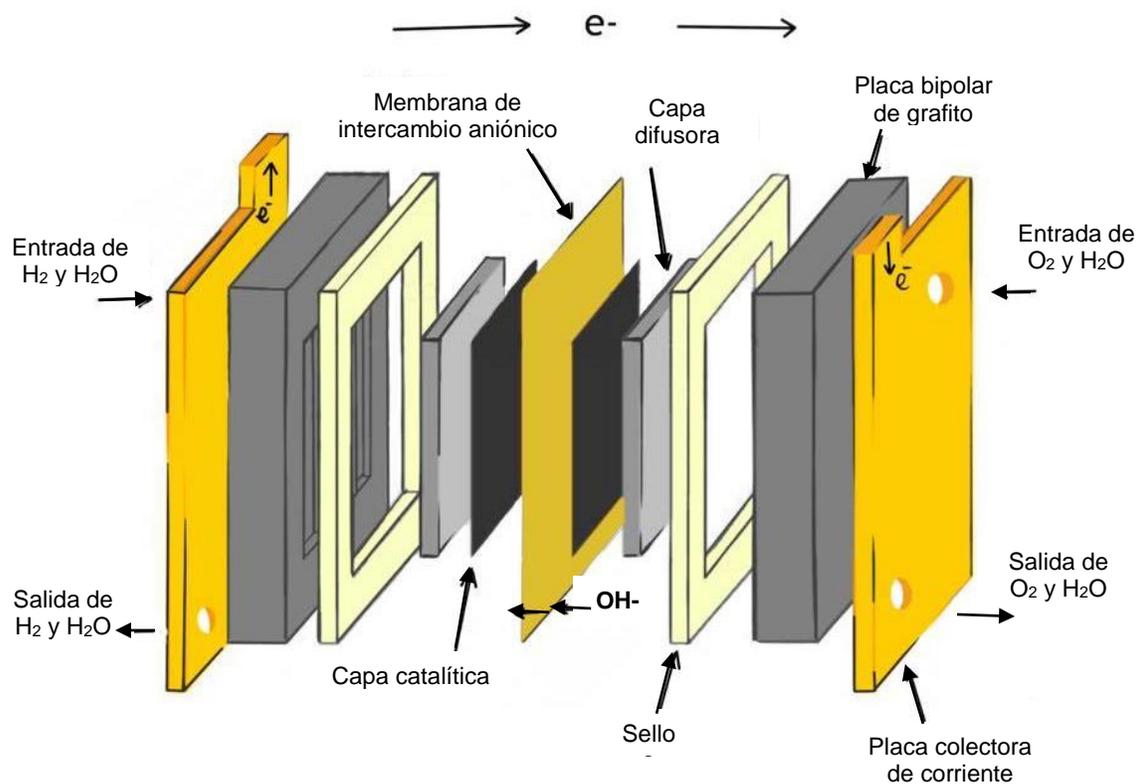


Figura 1. Esquema representativo de una AEMFC

La AEMFC muestra ventajas sobre la PEMFC, debido a que incorpora una AEM que crea un ambiente alcalino en la celda de combustible y permite la conducción de aniones OH^- del cátodo al ánodo, además, se pueden emplear metales diferentes al del grupo platino (PGM, por sus siglas en inglés) para catalizar a la ORR. Sin embargo, la catálisis de la HOR es aproximadamente 2 órdenes de magnitud más rápida en la PEMFC que en la AEMFC, la diferencia entre la capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés) de las diferentes tecnologías de membranas utilizadas en cada tipo de celda de combustible, así como, a la complejidad que presenten los catalizadores para realizar la catálisis de la reacción en cada medio (ácido o alcalino), es lo que genera un bajo rendimiento en la AEMFC [7].

Para mejorar el desempeño de la AEMFC es importantes considerar el manejo del agua dentro del sistema, el desarrollo de materiales poliméricos para AEM y AEI

y el desarrollo de electrocatalizadores para la HOR y ORR. Aunque hasta ahora la cinética de la ORR es relativamente buena en medio alcalino y la estabilidad de los catalizadores es mejor, la cinética de la HOR es más lenta y resulta ser poco eficiente. Sin embargo, la investigación de materiales para la HOR ha mostrado que una aleación de platino (Pt) y rutenio (Ru) (Pt-Ru) logra una densidad de corriente de intercambio de 2 a 6 veces más que el Pt, debido a las propiedades oxofílicas del Ru, que además proporciona sitios adicionales para la adsorción de las especies OH⁻, las cuales promueven la oxidación del hidrógeno sin afectar la energía de enlace de hidrógeno sobre la superficie de Pt. Además del rutenio, algunos otros metales oxofílicos como el níquel e incluso óxidos metálicos cuentan con dicha capacidad, que les permiten mejorar la actividad de la HOR en medio alcalino [7].

4.1.1 Principio de operación de una AEMFC

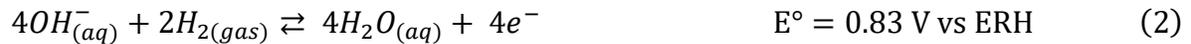
En la AEMFC, el proceso de conversión de la energía química de la materia a energía eléctrica, se logra a partir de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción entre un combustible y un oxidante [11]. Para ello, es importante la humidificación de los reactivos, ya que los polímeros utilizados en la capa catalítica de los electrodos y en la AEM son muy sensibles a la humedad, lo que mejora la conductividad en la superficie de los electrodos y en la membrana, y con ello el rendimiento del sistema. Además, las moléculas de agua en la zona catódica son las encargadas de proveer los protones (H⁺) necesarios para llevar a cabo el proceso de la ORR para la formación de aniones OH⁻ [10, 14].

En la AEMFC, la ORR se desarrolla en la parte catódica del sistema debido a que las moléculas de oxígeno (O₂) son reducidas por las moléculas de agua (H₂O) y los electrones (e⁻) transferidos desde el ánodo, generando aniones hidróxidos (OH⁻), como se observa en la ecuación 1:



Los aniones OH⁻ son conducidos desde la superficie de la capa catalítica del cátodo hasta la superficie de la capa catalítica del ánodo, a través de la AEM,

gracias a los grupos catiónicos funcionales localizados en la superficie de la estructura de la membrana [12]. En la parte anódica, la HOR se desarrolla debido a que los aniones OH^- oxidan a las moléculas de hidrógeno (H_2), suministradas en este lado como combustible, para formar moléculas de agua, liberando calor y electrones por el proceso de la reacción. En la ecuación 2 se muestra la reacción anódica de la AEMFC:



Los electrones liberados son dirigidos hacia el cátodo con ayuda de un circuito externo, para reducir a nuevas moléculas de oxígeno y formar aniones OH^- , logrando un ciclo de reacción. La reacción global del proceso de conversión de energía en la AEMFC consume una molécula de oxígeno y dos moléculas de hidrógeno para formar dos moléculas de agua [8, 9, 13]. En la ecuación 3 se muestra la reacción global de la AEMFC:



Es importante mencionar que obtener el voltaje teórico de la celda no es posible debido a pérdidas causadas por sobrepotenciales relacionados con la energía de activación, las pérdidas por resistencia óhmica y los procesos de transporte de masa en los electrodos (ánodo y cátodo) y en la AEM de la AEMFC [10, 14].

4.2 Catálisis de la ORR y la HOR en medio alcalino

La catálisis de la ORR y de la HOR, son reacciones electroquímicas que necesitan de un electrocatalizador que suministre la energía y las condiciones necesarias para acelerar el proceso de dichas reacciones [15-17]. Sin embargo, el electrocatalizador requiere de un material soporte, los cuales típicamente se desarrollan a partir de un material carbonáceo como el carbono, que se ha utilizado ampliamente como soporte para el electrocatalizador en los electrodos (ánodo y cátodo) en las PEMFC y en las AEMFC, proporcionando una alta conductividad eléctrica, estabilidad química y física, fácil dispersión y alta área superficial; así

como, los nanotubo de carbono, que por sus propiedades electroquímicas (amplia ventana de potencial electroquímico) se han hecho útiles para la producción y almacenamiento de energía, utilizados en los últimos años como soportes del electrocatalizador en los electrodos de las celdas de combustible [16-18].

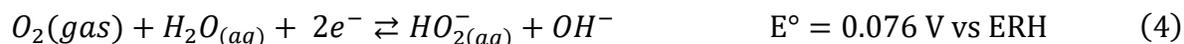
Debido a las condiciones de trabajo a las cuales se somete al electrocatalizador, este puede sufrir de degradación química y física, por lo que, los materiales desarrollados con la intención de actuar como electrocatalizador de los electrodos (ánodo y cátodo) en una AEMFC deben cumplir con una dura exigencia de eficiencia y durabilidad, señalando que el soporte y el electrocatalizador deben contar con excelentes propiedades, tales como (i) conductividad eléctrica, lo que implica facilitar la migración de electrones en los electrodos; (ii) propiedades electroquímicas, entre las cuales destaca poseer una amplia ventana de potencial electroquímico; (iii) propiedades químicas, lo que se relaciona con alta resistencia a la corrosión, preferentemente un material inerte de alta pureza; (iv) propiedades físicas, que deben asegurar la estabilidad mecánica y dimensional; (v) alta porosidad, asociado a proveer la alta dispersión del electrocatalizador, brindar mayor área superficial y mejorar la transferencia de masa en la superficie del electrodo [18-21]. Por otro lado, la membrana y el ionómero de intercambio aniónico, deben contar con propiedades sobresalientes, tales como (i) conductividad aniónica, lo que implica facilitar la migración de aniones y electrones en la superficie de los electrodos; (ii) propiedades químicas, relacionado a la resistencia al ambiente alcalino; (iii) grupos químicos funcionales, para proveer de propiedades de transporte al ionómero y a la membrana, de las cuales estos carecen por sí solos; (iv) propiedades físicas, que aseguren la resistencia mecánica y dimensional; (v) alta selectividad y porosidad, para mejorar la transferencia de masa en la superficie del electrodo [22-24].

4.2.1 Reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es una reacción de suma importancia que ocurre forma natural en muchos sistemas, como ejemplo de ello

tenemos; la respiración aeróbica, la oxidación de los metales, la combustión, entre otros. Sin embargo, la ORR se ha convertido en un campo de principal interés a nivel tecnológico y científico. Por ejemplo, en la AEMFC, la ORR es un punto clave para determinar el rendimiento del sistema, ya que el proceso de conversión de energía depende directamente de dicha reacción [17, 18].

La reducción electroquímica del oxígeno en medio alcalino se describe como un mecanismo de reacción multi-electrónico que implica dos posibles vías de reducción, una reducción parcial o una reducción directa. La reducción parcial implica una transferencia de dos electrones y la combinación de una molécula de agua para formar a los aniones hidropéroxido (HO_2^-) e hidróxido (OH^-), como se muestra en la ecuación 4:



Además, el anión HO_2^- puede ser reducido adicionalmente por dos electrones y una molécula de agua para formar y liberar hacia el seno del electrolito a aniones OH^- , como se muestra en la ecuación 5:



o por una reacción química de desproporción del anión HO_2^- liberando a un anión OH^- y dejando una molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie del electrodo, como se muestra en la ecuación 6:



En este caso, el oxígeno puede ser reducido por la transferencia de dos electrones y una molécula de agua para formar aniones OH^- , que resulta en un aparente mecanismo global de transferencia de cuatro electrones, el cual puede ser observado en electrocatalizadores de platino, así como de plata, entre otros, como se muestra en la ecuación 7:



Por otro lado, el mecanismo de la ORR puede ser descrito por una transferencia directa de cuatro electrones y la combinación de dos moléculas de agua, siendo este el mecanismo más deseado en las tecnológicas de conversión de energía, ya que se obtiene un mejor aprovechamiento del recurso energético y se entrega la mayor cantidad de trabajo eléctrico por molécula de oxígeno reducida, presentándose únicamente la generación de aniones OH^- , como productos de la reacción, como se muestra en la ecuación 1 [25-27].

4.2.2 Mecanismo de la ORR en medio alcalino

En el funcionamiento de una celda de combustible, el proceso de la ORR se lleva a cabo en la parte catódica, donde es fundamental que el oxígeno suministrado cuente con cierto grado de humedad relativa (0-100%), ya que, en el medio alcalino las moléculas de agua no solo actúan como disolvente, sino que también proveen los protones (H^+) necesarios para desarrollar la ORR. Dicho proceso consiste de múltiples reacciones y etapas de adsorción y desorción de especies que contienen oxígeno, tales como oxígeno (O_2), hidróxidos (OH^-), superóxidos (O_2^-) e hidroperóxidos (HO_2^-), para la formación de óxidos metálicos debido a la adsorción específica de dichas especies sobre la superficie del electrocatalizador. Este proceso típicamente ocurre a potenciales más positivos que el potencial de carga cero (pzc) [27-30]

En el medio alcalino (pH alto), para explicar el vínculo entre las reacciones desarrolladas y los procesos de adsorción y desorción de las especies formadas sobre la superficie del electrocatalizador durante el proceso de la ORR, es importante comprender la estructura de la doble capa que se desarrolla en la interfase electrodo/electrolito, donde se encuentran el plano interno de Helmholtz (PIH) y el plano externo de Helmholtz (PEH). El PIH está ocupado específicamente por especies hidróxido, moléculas de oxígeno y dipolos de moléculas de agua del solvente orientados con el átomo de oxígeno hacia la superficie del electrocatalizador. Por otro lado, los contraiones están típicamente bien solvatados y normalmente se localizan en el PEH.

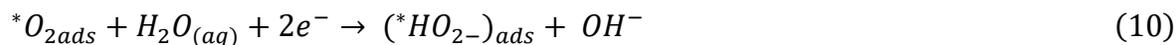
En el mecanismo de transferencia de electrones de la esfera electrocatalítica en el PIH para la ORR, todos los intermediarios de la reacción permanecen adsorbidos en la superficie del electrocatalizador hasta que reaccionan y, finalmente el producto se desorbe hacia el seno del electrolito. Este mecanismo implica una fuerte quimisorción de oxígeno molecular sobre la superficie del electrocatalizador (oxígeno adsorbido, $*O_{2ads}$) mediante enlaces covalentes que presentan energías de enlace $> 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ [31]. Dicho proceso puede o no, provocar la ruptura del enlace O-O sobre los sitios activos del electrocatalizador, sin generar óxidos metálicos, como lo muestra la ecuación 8.



Además, este proceso promueve una transferencia directa de $4e^-/4H^+$, al combinar las moléculas de oxígeno con dos moléculas de agua, para generar cuatro aniones OH^- , de acuerdo con la ecuación 9.



Por otro lado, la reducción parcial del oxígeno adsorbido en la superficie del electrocatalizador, se desarrolla cuando éstos interactúan con dos electrones y una molécula de agua del solvente, generando un anión OH^- que es liberado hacia el seno del electrolito y un anion HO_2^- que se adsorbe en la superficie del electrocatalizador ($*HO_2^-$)_{ads}, como se muestra en la ecuación 10:



Dando lugar al mecanismo de transferencia de electrones por la esfera electrocatalítica externa en el PEH, que se presenta solamente bajo condiciones alcalinas. Aquí, el ($*HO_2^-$)_{ads} reacciona con una molécula de agua y dos electrones para formar tres aniones OH^- que son liberados hacia el seno del electrolito, suponiendo una transferencia global de cuatro electrones, mediante la ecuación 11:



Si el electrocatalizador exhibe una excelente actividad de desproporción química, entonces el la especie ($*HO_2^-$)_{ads} libera un anión OH^- hacia el seno del

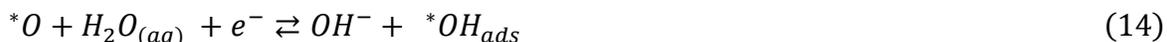
electrolito, dejando un oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrocatalizador, como se observa en la ecuación 12:



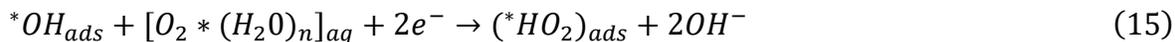
el oxígeno adsorbido puede ser reducido mediante la transferencia de dos electrones y una molécula de agua para formar dos aniones OH^{-} , como se muestra en la ecuación 13:



o, por la combinación de una molécula de agua y la transferencia de un electrón, para formar un anión OH^{-} que se libera hacia el seno del electrolito y, una especie hidroxilo que permanece adsorbida en la superficie del electrocatalizador ($*OH_{ads}$), como se muestra en la ecuación 14:



donde, el oxígeno molecular solvatado ($O_2 \cdot (H_2O)_n$) interactúa con la especie adsorbida ($*OH_{ads}$), a través de un enlace de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno de dicha especie y el átomo de oxígeno de la molécula de agua que se encuentra como disolvente $[O_2 \cdot (H_2O)_n]_{aq}$, que presenta una energía de enlace $< 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ [31]. La formación del enlace de hidrógeno promueve la transferencia de dos electrones para formar dos aniones OH^{-} que se liberan hacia el seno del electrolito y, una especie HO_2 que se adsorbe en la superficie del electrocatalizador ($*HO_2)_{ads}$, como se muestra en la ecuación 15 [29]:



La especie adsorbida puede ser reducida por la combinación de una molécula de agua y la transferencia de dos electrones para formar dos aniones OH^{-} que son liberados hacia el electrolito y, una especie hidroxilo que se adsorbe sobre la superficie del electrocatalizador, como se establece en la ecuación 16:



Finalmente, la especie adsorbida puede ser reducida por la transferencia de un electrón para formar un anión OH⁻ que es liberado hacia el seno de la solución, como se muestra en la ecuación 17:



En el mecanismo de transferencia de la esfera electrocatalítica externa, el primer electrón transferido hacia el oxígeno solvatado (O₂)_{aq} forma un superóxido (O₂⁻)_{aq}, que luego sufre desolvatación de las moléculas de agua y se adsorbe sobre la subestructura de óxido en la superficie del electrodo para formar (* O₂⁻)_{ads}, seguida de la transferencia de un protón H⁺ para formar un radical hidropéroxilo (HO₂) que se mantiene adsorbido (* HO₂)_{ads}. Posteriormente, la transferencia de un segundo electrón hacia el radical hidropéroxilo (* HO₂)_{ads} produce un anión hidropéroxido (* HO₂⁻)_{ads} que se mantiene adsorbido sobre la subestructura del óxido metálico, el cual presenta una energía de enlace menor a la energía del sitio activo libre de óxido, favoreciendo la reducción del anión HO₂⁻, por una molécula de agua y dos electrones para formar aniones OH⁻ que se liberan de la superficie del electrodo y se desplazan en el electrolito. En este proceso, la interacción entre el O₂·(H₂O)_n y la especie adsorbida en la superficie del electrocatalizador, que se desarrolla en el PEH, provoca cierta falta de especificidad en la identidad del material utilizado como electrocatalizador. Esta falta de especificidad, es el efecto que brinda la posibilidad de utilizar una amplia gama de metales no nobles e incluso óxidos metálicos, como materiales electrocatalizadores para la ORR en medio alcalino [30, 31].

Para dichas reacciones, bajo condiciones fuera del estado estándar, el potencial de equilibrio es establecido de acuerdo a la ecuación de Nernst, como lo muestra la ecuación 18 [24]:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (18)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura en K, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y a_{ox} y a_{red} es la actividad de

las especies en sus estados de oxidación o reducción. Otra forma de expresar la ecuación de Nernst es a través de la ecuación 19:

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{0.059}{n}\right) \log Q \quad (19)$$

donde E° es la fuerza electromotriz o potencial normal de la correspondiente celda, n es el número de electrones transferidos y Q es la constante de equilibrio termodinámico. (Q es el resultado de la actividad de las especies de los productos de las reacciones químicas de oxidación-reducción, entre la actividad de las especies reactivas de la reacción, ambas elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos) [28].

Cuando la reacción en la celda alcanza el estado de equilibrio, la fuerza electromotriz se hace cero, el cociente de reacción coincide con la constante de equilibrio químico, y de la ecuación de Nernst se puede expresar la siguiente igualdad (ecuación 20):

$$\text{Log } k = \frac{nE^{\circ}}{0.059} \quad (20)$$

Expresión que permite calcular la constante de equilibrio a partir de la fuerza electromotriz normal [28, 29].

En circunstancias específicas en medio alcalino a 25 °C y a una presión de oxígeno de 1 atm, $E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ es relacionado al electrodo reversible de hidrógeno (ERH), mediante la ecuación 21:

$$E_{\text{ERH}} = E_{\text{EEH}} + 0.059 \times \text{pH} \quad (21)$$

Por otro lado, el análisis de Koutecky-Levich (K-L) se realiza a partir de los datos experimentales bajo condiciones hidrodinámicas del electrodo de disco rotatorio (EDR) y nos permiten determinar los parámetros cinéticos de la reacción, analizándose por medio de la ecuación (22) de K-L [29]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_{\text{Lim}}} + \frac{1}{J_k} = \frac{1}{(B\omega^{1/2})} + \frac{1}{J_k} \quad (22)$$

donde J es la densidad de corriente medida (mA cm^{-2}), en condiciones hidrodinámicas y J_{Lim} es la densidad de corriente atribuida al proceso controlado por la transferencia de masa, expresada mediante la ecuación 23:

$$J = 0.62nFD_0^{\frac{2}{3}}\nu^{\frac{-1}{6}}C_0\omega^{1/2} \quad (23)$$

Por otro lado, J_K representa la densidad de corriente cinética (mA cm^{-2}), la cual se representa mediante la ecuación 24:

$$J_k = nFkC_0 \quad (24)$$

donde ω es la velocidad angular del disco rotatorio ($\omega=2\pi N$), N es la velocidad de rotación en rpm, n es el número de electrones transferidos en la ORR por molécula de oxígeno, F es la constante de Faraday ($96,486 \text{ C mol}^{-1}$), C_0 es la concentración de oxígeno en solución ($1.210 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D_0 es el coeficiente de difusión de oxígeno en solución ($1.87 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν es la viscosidad cinemática del electrolito ($0.01013 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), k es la constante de velocidad de reacción.

Del análisis de K-L se pueden inferir aspectos como el número de electrones transferidos (n) y la constante de la velocidad de reacción (k).

En 1905 J. Tafel propuso la ecuación que expresa el sobrepotencial de hidrógeno como una función de la densidad de corriente. Posteriormente Stern y Geary llegan a ecuaciones similares a través de un análisis de las curvas de polarización obtenidas para un sistema que contiene un metal en contacto con una solución de sus iones [29, 30]. La relación exponencial que demuestra que pequeños cambios en el sobrepotencial (η) producen cambios considerables en la densidad de corriente (J); matemáticamente se expresa mediante la ecuación 25:

$$\eta = a \pm b \log |J| \quad (25)$$

donde η y J son las variables ya mencionadas, el signo \pm se refiere a si es un proceso catódico o anódico, a y b son constantes que se definen mediante las ecuaciones 26 y 27, respectivamente:

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log J_0 \quad (26)$$

$$b = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad (27)$$

donde α es la constante de proporcionalidad (generalmente igual a 0.5), J_0 es la densidad de corriente de intercambio de la celda, n , R , T y F son constantes ya definidas previamente. J_0 puede determinarse mediante la ecuación 28 [29, 30]:

$$J = -J_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (28)$$

Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódicos y catódicos de la ecuación de Butler-Volmer. [25]. Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio de Tafel al valor del potencial de equilibrio permite determinar a J_0 . El inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporcionan el valor de los coeficientes de Tafel [26].

4.2.3 Reacción de oxidación de hidrogeno en medio alcalino

El desarrollo hacia una economía a base de hidrógeno como vector energético es claro y necesario. Este propone un sistema en el que el hidrógeno se produzca, almacene y utilice ampliamente como portador de energía primaria, brindando ventajas ambientales, energéticas y económicas. El hidrógeno puede obtenerse de forma limpia a partir de la electrólisis del agua, empleando tecnologías de energías renovables como la solar o la eólica, para obtener el denominado “hidrógeno verde” mediante dispositivos electroquímicos tales como los electrolizadores, donde las moléculas de agua son reducidas para generar hidrógeno [3]. El hidrógeno como portador de energía puede trasladarse al lugar en donde se requiera y aprovecharse mediante la tecnología de celda de combustible, que combina por medio de reacciones electroquímicas, moléculas de hidrógeno y oxígeno para generar energía eléctrica [32]. Ambos dispositivos están directamente vinculados con el desarrollo de materiales electrocatalizadores que ayuden a mejorar la cinética de la reacción de evolución del hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) y de la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR), procesos por los cuales se obtiene y aprovecha este recurso [32].

Actualmente, el platino es el material que mejor ha resultado como electrocatalizador de la HER y de la HOR; no obstante, su limitada abundancia y elevado costo de obtención, obstaculizan su amplio uso en las tecnologías de generación y conversión de energía. En consecuencia, se busca incrementar la actividad catalítica del platino y reducir el contenido del material, así como reemplazarlo por completo en los electrodos de dicha tecnología. Hecho que señala la necesidad de desarrollar electrocatalizadores más eficientes y económicos para acelerar la cinética de dichas reacciones [33, 34]

En la AEMFC, el electrocatalizador para la HOR es un componente clave para alcanzar un mayor rendimiento del sistema, ya que en el medio alcalino este proceso es cinéticamente imposible sin la ayuda de estos materiales. Sin embargo, el estudio actual sobre este componente, se enfoca en desarrollar electrocatalizadores a base de metales no nobles para reemplazar al platino en el proceso de la HOR [35-38]. En una celda de combustible, una membrana de intercambio iónico es indispensable para separar al ánodo del cátodo y, evitar problemas al contacto de los reactivos, al tiempo en que provee de vías de conductividad para las especies iónicas móviles en el sistema. Sin embargo, la naturaleza del electrolito puede influir en actividad del electrocatalizador, pudiendo variar la actividad del mismo electrocatalizador en medio ácido y en medio básico. Por lo que, para mejorar la actividad de los electrocatalizadores, es necesario un mejor entendimiento de los mecanismos de las reacciones a desarrollar, aunque comúnmente son utilizados electrocatalizadores heterogéneos; en los cuales puede darse el fenómeno de intercambio electrónico, así como la adsorción y/o desorción de especies electroactivas en su superficie [39-42].

En la AEMFC el hidrógeno es suministrado en la parte anódica como combustible y es utilizado para la conversión directa de energía química a energía eléctrica. Aquí, el hidrógeno sufre un proceso de oxidación por parte de los aniones OH^- que han sido suministrados por la parte catódica gracias a la ORR, este proceso da como resultado la formación de moléculas de agua, al tiempo en que libera calor

(reacción exotérmica) y electrones como productos de la reacción, como se indicó en la ecuación 2 [12, 39-42]:

La actividad catalítica del electrocatalizador para la HOR en medio alcalino, comúnmente es estudiada en un sistema de celda de tres electrodos, usando hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH) como electrolito, empleando la técnica de EDR, donde la densidad de corriente de intercambio (J_0) y la densidad de corriente cinética (J_k), obtenidas a un potencial fijo, son usadas como parámetros para evaluar la actividad catalítica del electrocatalizador [34, 35]. Aquí J_k puede ser obtenida por dos métodos; obteniendo la densidad de corriente de difusión (J_{dif}) a partir de la ecuación de sobrepotencial de difusión (η_{dif}) de Nernst, donde, si el sistema se encuentra bajo una cinética de reacción infinitamente rápida, el sobrepotencial del sistema se encontrará completamente bajo el fenómeno de control de difusión, como se muestra en la ecuación 29 [32, 34]:

$$\eta_{dif} = -\frac{RT}{2F} \left(1 - \frac{J_{dif}}{J_{Lim}}\right) \quad (29)$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, F es la constante de Faraday, J_{Lim} es la densidad de corriente límite de transporte de masa de hidrógeno, que corresponde a la máxima densidad de corriente basado en la curva de polarización. Posteriormente se calcula J_k , que, debido al uso de la técnica de EDR, la solubilidad de las especies reactivas en el electrolito puede ser mejorada, provocando que el transporte de masa sea mejor y J_k puede ser obtenida de la región de la cinética de control por difusión mixta, donde, la densidad de corriente total medida (J), es una combinación de la J_k y la J_{dif} , y puede ser descrita por la ecuación reversible de Koutecky-Levich (ecuación 30). La otra forma de extraer J_k , es mediante la ecuación modificada de Koutecky-Levich (ecuación 30):

$$J_k = J \left(1 - \frac{J}{J_{Lim}}\right)^{-m} \quad (30)$$

donde m es el orden de reacción de oxidación del hidrógeno, y J , J_k , J_{Lim} son parámetros ya descritos. Aquí J_{Lim} , está en función de la velocidad de rotación del electrodo (ω) en rpm, de acuerdo a la ecuación de Levich (ecuación 31):

$$J_{Lim} = 0.62nFC_{H_2}D_{H_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = BC_{H_2}\omega^{1/2} \quad (31)$$

donde n es el número de electrones transferidos durante el proceso de la HOR, C_{H_2} es la solubilidad del hidrógeno, D_{H_2} es el coeficiente de difusión del hidrógeno en el electrolito, ν es la viscosidad cinética del electrolito, B es la constante de Levich, que se desarrolla en función de n , F , D_{H_2} y ν . Para el caso de la HOR en electrolito acuoso, BC_{H_2} tiene un valor aproximado de $0.0687 \text{ mA rpm}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$ con ω en rpm [32]. Es importante mencionar la analogía que existe entre la ecuación 23 y la ecuación 31 de este trabajo, ya que se reportó para la ORR y la otra para la HOR.

Con base en la densidad de corriente cinética (J_k), se puede determinar la densidad de la corriente de intercambio (J_0), que básicamente es la velocidad de reacción hacia adelante (o hacia atrás) en el potencial de equilibrio, representando la actividad del electrocatalizador, donde, J_0 puede expresarse como la densidad de corriente de intercambio de área específica ($J_{0,s}$) (actividad específica) o densidad de corriente de intercambio de masa específica ($J_{0,m}$) (actividad másica), debido a que, desde la perspectiva del gasto realista de recursos y disponibilidad de estos, $J_{0,m}$ tiene mucho más significado que $J_{0,s}$, ya que en este punto el material electrocatalizador se han intercambiado en masa en lugar de superficie. Por lo tanto, $J_{0,s}$ se obtiene ajustando la densidad de corriente cinética normalizada por el área electroquímicamente activa (ECSA, por sus siglas en inglés) con respecto al sobrepotencial cinético (η_k) usando la ecuación de Butler-Volmer, como se muestra en la ecuación 32:

$$J_k = J_{0,s} \left(e^{\frac{\alpha F}{RT}\eta_k} - e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta_k} \right) \quad (32)$$

donde α representa el coeficiente de transferencia de carga, R , T y F son parámetros ya descritos. Aquí, el valor de $J_{0,m}$ es similar a $J_{0,s}$; sin embargo, se diferencian debido a que $J_{0,m}$, se obtiene ajustando la corriente cinética normalizada por la masa de metal sobre el electrodo con respecto a η_k , por lo que la relación entre $J_{0,m}$ y $J_{0,s}$ se puede obtener usando la ecuación de Butler-Volmer, como indica la ecuación 33.

$$j_{0,m} (A g^{-1}) = j_{0,s} (mA cm^{-2}) \times ECSA (m^2 g^{-1}) \times 10 \quad (33)$$

En la región de micropolarización solo varios mV se desvían del potencial de equilibrio y J_k es aproximadamente igual que J , debido al componente insignificante de difusión, por lo que, en esta región la corriente cinética puede representarse mediante la corriente medida, y esta puede variar dependiendo de la actividad para la HOR de los diferentes electrocatalizadores. En esta región la ecuación de Butler-Volmer se puede expandir mediante la fórmula de Taylor y se puede simplificar mediante la ecuación 34:

$$J_k \approx J = J_0 \frac{\eta F}{RT} \quad (34)$$

En el estudio de la actividad catalítica de electrocatalizadores empleando la técnica EDR, el transporte de masa sigue siendo un problema, incluso para materiales que presenten una buena actividad catalítica, esto provoca que la curva de polarización se aproxime a la curva de sobrepotencial difusional, subestimando comúnmente a J_0 , y el error del cálculo de J_k se vuelve no despreciable, indicando la necesidad de un mejor transporte de masa para una correcta medición de la cinética [38]. Por lo tanto, J_0 se puede obtener a partir del ajuste lineal de la pendiente de J vs η , donde, para altos sobrepotenciales ($\eta > 0.05$ V), la ecuación de Butler-Volmer puede ser escrita como la ecuación de Tafel, como se observa en la ecuación 35:

$$\eta = a + b \log j = \frac{-2.303RT}{\alpha F} \log j_0 + \frac{2.303}{\alpha F} \log j \quad (35)$$

donde a representa el intercepto y b es la pendiente, que se utiliza para determinar el paso determinante de la reacción (RDS).

Para electrocatalizadores con una baja actividad catalítica, la corriente de la reacción puede ser medida sólo a altos sobrepotenciales, y la corriente de la reacción en el sentido contrario es insignificante, por lo que la ecuación se puede simplificar mediante la ecuación 36:

$$\eta = b \log \left(\frac{J_k}{J_0} \right) \quad (36)$$

aquí, J_0 puede ser obtenida del intercepto de la pendiente de Tafel, siendo esta, la pendiente del sobrepotencial en función del logaritmo de J_k [32, 34, 43].

4.2.4 Mecanismo de la HOR en medio alcalino

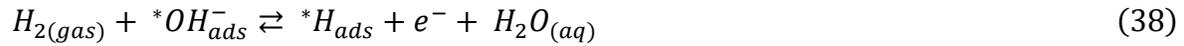
En el proceso de la HOR son empleados catalizadores heterogéneos, debido a que los fenómenos de adsorción y desorción de especies sobre la superficie de éstos, están asociados con un proceso de reacción heterogénea, donde los aniones OH^- oxidan a las moléculas de hidrógeno en el ánodo, para dar lugar a la formación de moléculas de agua liberando electrones y calor como resultado de la reacción (ecuación 25) [36, 37]. El mecanismo de la HOR está compuesto de tres pasos elementales conocidos como paso de Tafel, Heyrovsky, Volmer [32, 36, 40, 42, 43]. Donde el mecanismo de la HOR puede ser estimado por la pendiente de Tafel (-b). A continuación, se realiza una descripción de los pasos del mecanismo de la HOR.

(i). Paso de Tafel; cuando este mecanismo determina la velocidad de la reacción, la pendiente de Tafel es $F/2RT$ presentando un valor de 30 mV dec^{-1} , y se asume que el proceso está gobernado por la adsorción electroquímica disociativa de las moléculas de hidrógeno, que forman dos átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie del electrocatalizador sin el transporte de electrones. Este proceso requiere de al menos dos sitios electrocatalíticos activos y una energía de disociación de 4.52 eV para moléculas de hidrógeno a una distancia de 0.74 \AA [42], como de muestra en la ecuación 37:



(ii) Paso de Heyrovsky; cuando este mecanismo determina la velocidad de la reacción, la pendiente de Tafel presenta un valor de 40 mV dec^{-1} , asumiendo que el proceso está gobernado por la adsorción electroquímica disociativa de las moléculas de hidrógeno y la transferencia de un electrón del hidrógeno molecular hacia el electrocatalizador; donde el anión OH^- que se encuentra en las proximidades de la superficie del electrocatalizador queda adsorbido ($^*\text{OH}^-_{ad}$), y da lugar a la oxidación de una molécula de hidrógeno para formar una molécula de

agua, liberar un electrón y permitir la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre la superficie del electrocatalizador, como se muestra en la ecuación 38:



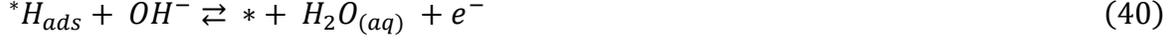
suponiendo que la adsorción de OH⁻ en la superficie del electrocatalizador se puede dar mediante la ecuación 39:



señalando que las propiedades oxofílicas e hidrofílicas en la superficie de los electrocatalizadores juegan un papel importante, debido a la provisión de sitios activos para la co-adsorción de átomos de hidrógeno y especies OH⁻, convirtiendo al material en un electrocatalizador bifuncional [33, 36, 37, 39, 40-42]. En el medio ácido, todos los sitios activos accesibles son destinados para absorber químicamente a los átomos de hidrógeno, por otro lado, en el medio alcalino estos sitios activos comúnmente son bloqueados por las especies OH⁻, lo cual, podría explicar por qué los electrocatalizadores en medio ácido exhiben varios órdenes de magnitud mayor en la actividad electrocatalítica para la HOR en comparación al medio alcalino. Sugiriendo que la reacción se desarrolla por el mecanismo de Heyrovsky-Volmer con el paso de Heyrovsky como el RDS [42, 43].

(iii) Paso de Volmer, cuando este mecanismo determina la velocidad de la reacción, la pendiente de Tafel es 2F/RT con un valor de 120 mV dec⁻¹, asumiendo la descarga de la molécula de hidrógeno adsorbida (H_{ads}) en la superficie del electrocatalizador al combinarse con un anión OH⁻ para formar una molécula de agua, liberando un electrón como resultado de la reacción, como se muestra en la ecuación 40. Sugiriendo que el equilibrio para la HOR podría describirse considerando a la región de "sobrepotencial de deposición" de hidrógeno (H_{opd}, por sus siglas en inglés) como la especie intermedia adsorbida en la reacción, formada cerca y por debajo del potencial reversible de H⁺/H₂ en la cinética de la HOR. Por otro lado, la naturaleza de las especies de hidrógeno adsorbidas en la superficie de metales nobles es diferente en comparación de la llamada región de "bajo potencial de depósito" de hidrógeno (H_{upd}, por sus siglas en inglés), que se encuentra en un

potencial más positivo que el potencial de equilibrio, donde a diferencia de H_{opd} , el H_{upd} se le considera como un mero espectador en la reacción electroquímica [35, 42, 43].



donde * representa un sitio activo del electrocatalizador necesario para enlazar una molécula de hidrógeno a su superficie, el cual debe poseer una alta afinidad para la quimisorción de hidrógeno molecular y un área electroactiva muy grande.

Las ecuaciones de las velocidades de las reacciones electroquímicas en la superficie del electrocatalizador para la HOR en medio alcalino están determinadas mediante las ecuaciones 41, 42 y 43, respectivamente [32]:

$$\text{Tafel } r_T = k_1 \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^0} \right)^2 \left(\frac{P_{H_2}^S}{P_{H_2}^e} \right) - \left(\frac{\theta}{\theta^0} \right)^2 \right] \quad (41)$$

$$\text{Heyrovsky } r_H = k_2 \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^0} \right) \left(\frac{P_{H_2}^S}{P_{H_2}^e} \right) e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - \left(\frac{\theta}{\theta^0} \right) e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right] \quad (42)$$

$$\text{Volmer } r_V = k_3 \left[\left(\frac{\theta}{\theta^0} \right) e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^0} \right) e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right] \quad (43)$$

donde $P_{H_2}^S$ es la concentración de hidrógeno en la superficie del electrocatalizador, $P_{H_2}^e$ es la concentración de hidrógeno en el electrolito y θ^0 es la superficie cubierta por el potencial de equilibrio.

4.3 Membrana de intercambio aniónico para celdas de combustible alcalinas

La AEMFC ha tenido buen desarrollo tecnológico en los últimos años, logrando con ello la incorporación de una membrana de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés) en estado sólido, que mejora ampliamente el funcionamiento de la celda, superando los problemas de carbonatación y derrames del electrolito líquido en el sistema de celda de combustible alcalina [44, 45].

Una membrana de intercambio iónico es una película microporosa delgada de materiales poliméricos, diseñada para permitir el paso selectivo de iones (aniones

o cationes) mediante centros iónicos y grupos funcionales (cargas fijas) enlazados covalentemente a su estructura, que le confieren cierta carga (positiva o negativa) que le permite enlazar a iones de carga opuesta (contra-iones) mediante interacciones débiles mientras rechaza a iones de la misma carga (co-iones), tal fenómeno es conocido como “*propiedad selectiva*” [46, 47]. Tomando en consideración esta propiedad, una membrana permeable a cationes o de intercambio catiónico (PEM, por sus siglas en inglés), está compuesta de polímeros que contienen sustituyentes aniónicos en su estructura. Por otro lado, una membrana permeable a aniones o de intercambio aniónico (AEM), consta de polímeros con sustituyentes catiónicos [47, 48]. En la Figura 2 se muestra un esquema representativo del tipo de cargas fijas y los tipos de iones que se desplazan sobre la superficie de una PEM (izquierda) y de una AEM (derecha), respectivamente.

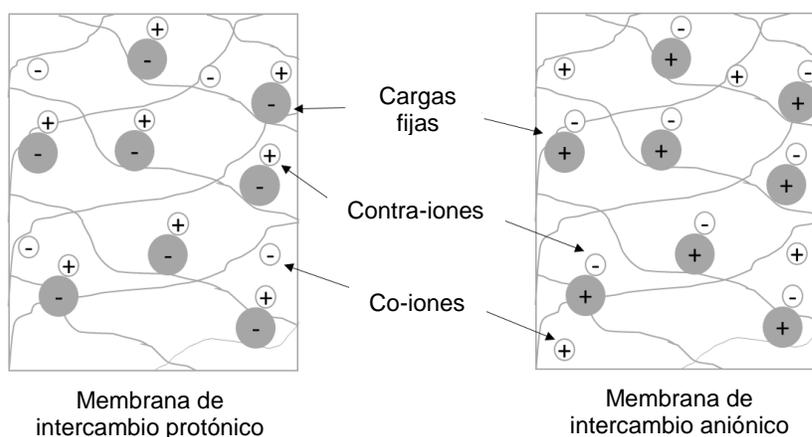


Figura 2. Esquema representativo de una membrana de intercambio protónico (izquierda) y una membrana de intercambio aniónico (derecha).

En los últimos años las membranas de intercambio iónico se han considerado como la base para el desarrollo de nuevos métodos para la separación de fases y, como un elemento fundamental en los procesos destinados para la transformación de la energía química de la materia. Por ello es que, los factores más importantes a considerar para el diseño y selección de una AEM para una AEMFC podrían ser señalados como (i) Composición química y estructural, ya que las propiedades de

la AEM están determinadas por la composición química de los polímeros que la constituyen y la morfología estructural que estos desarrollan, influyendo en el peso molecular, la longitud y flexibilidad de las cadenas poliméricas; (ii) Propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas, debido a que el contenido de agua es un parámetro crítico para el buen funcionamiento del MEA, es necesario un eficiente manejo de este recurso, ya que, un exceso de agua promueve un hinchamiento excesivo del polímero que puede impactar negativamente en el desempeño de sus propiedades tales como: selectividad, resistencia mecánica, conductividad, entre otros. Por otro lado, una baja humectabilidad promueve la degradación química de los centros iónicos, grupos funcionales y cadenas poliméricas de la membrana; (iii) Grupos funcionales, la selección y concentración de los grupos funcionales promueven la interacción electrostática entre la AEM y las especies iónicas (OH^-) del medio, además, aportan propiedades de las cuales la membrana carece por sí sola; (iv) Conductividad, la cual está fuertemente relacionada con el grado de sustitución de los centros iónicos y grupos funcionales en la AEM; (v) Selectividad, la cual está soportada por el entrecruzamiento de las cadenas del polímero, limitando la absorción de agua en la membrana. En la práctica existe siempre una competencia entre la conductividad y la selectividad, cuando la densidad de los centros iónicos incrementa, el polímero posee una mayor capacidad de absorción de agua, lo que provoca una expansión de su estructura que generalmente disminuye su selectividad; (vi) Resistencia mecánica y dimensional, que son factores altamente necesarios, debido a las condiciones de trabajo a las que se expone la membrana durante su funcionamiento dentro de la celda y, si la membrana carece de éstas propiedades podría deformarse y en el caso más crítico se podría llegar a la ruptura, provocando accidentes o baja eficiencia del sistema; (vii) Resistencia química, ya que debido al ambiente altamente corrosivo durante su funcionamiento, este puede provocar la degradación química de la membrana; (viii) Resistencia térmica, considerando que se expone a condiciones de trabajo comprometedoras como alta presión, ambiente corrosivo y temperatura, se podría promover la degradación y deformación de la membrana, por lo que la resistencia térmica juega un papel importante para la durabilidad del sistema [44, 46-49].

Una membrana de intercambio iónico logra movilizar especies iónicas debido a dos características principales (i) la permeabilidad, lo que favorece el flujo de iones de acuerdo su tamaño (efectos estéricos) a través de la membrana y, debido a la morfología estructural (porosidad) que esta desarrolla; (ii) la selectividad la cual depende de la capacidad para distinguir especies iónicas de acuerdo a la magnitud de la fuerza impulsora provista por los centros iónicos y grupos funcionales en su estructura, que le brinda la capacidad de interactuar electroestáticamente con las especies iónicas del medio [47-49].

El transporte de aniones en una AEM, se lleva a cabo cuando, los centros iónicos y grupos funcionales de carga positiva enlazados covalentemente a su estructura, atraen a especies iónicas móviles con carga contraria (contra-iones) (aniones OH⁻) del medio, debido al gradiente de concentración creado entre la AEM y el medio, que actúa como una fuerza motriz para llevar a cabo la movilidad de los aniones. Por otro lado, las especies iónicas móviles de carga igual (co-iones) (cationes) a la de los centros iónicos de la membrana son repelidos, por el efecto de repulsión electrostática (exclusión de Donnan), debido a que el principio de electroneutralidad debe cumplirse, los co-iones y contra-iones deben moverse en proporciones estequiométricas, que al llevarse a cabo este principio se produce un espacio cargado con un correspondiente gradiente de potencial (potencial de Donnan), siendo de suma importancia para determinar la distribución de las especies iónicas en la interfase de éstas. En una AEM los grupos funcionales más utilizados actualmente para su desarrollo, son -NRH₂⁺, -SR₂⁺, -NH₃⁺, -NR₃⁺, -PR₃⁺ [8, 12, 47, 50].

De acuerdo a la estructura de la membrana, según la forma en la que los centros iónicos fijos estén enlazados a la matriz de la estructura polimérica, estas pueden clasificarse como (i) membranas homogéneas, en donde los centros iónicos están unidos químicamente a la matriz polimérica, (ii) membranas heterogéneas, en donde los centros iónicos se encuentran unidos físicamente a la matriz polimérica [47, 51].

Con la incorporación de un electrolito en estado sólido (AEM) a la AEMFC, dicha tecnología ofrece ventajas potenciales sobre la convencional PEMFC, tales como (i) mejorar la catálisis para la ORR, ya que la reacción es más favorable en un ambiente alcalino; (ii) empleo de electrocatalizadores a base de metales nobles, los cuales son menos costosos; (iii) superación de la carbonatación de los electrodo; (iv) temperaturas de funcionamiento bajas, entre 60 y 110 °C; (v) flexibilidad en el uso de combustibles, además de hidrógeno, permite emplear algunos alcoholes o combustibles a base de nitrógeno, además, es posible el uso de aire como reactivo oxidante; (vi) amplia gama de materiales poliméricos menos costosos para la elaboración de AEM y AEI; (vii) amplio margen de materiales para el desarrollo de placas bipolares, colectores de corriente, sellos, entre otros, prometiendo reducir el costo de la AEMFC [51-54].

Desde el inicio de esta tecnología se ha utilizado una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) como electrolito conductor, debido a que es considerado como el más conductor de todos los hidróxidos alcalinos [11]. No obstante, al desarrollarse la reacción dentro de la celda empleando dicho electrolito y aire como agente oxidante, se ha observado que el anión OH^- tiene una alta sensibilidad al CO_2 , ya que, junto con que la temperatura de operación de la celda, promueve la formación y precipitación de cristales de carbonatos como HCO_3^{2-} y/o CO_3^{2-} que sedimentan y obstruyen las vías de conducción de los aniones OH^- , además, son capaces de bloquear los sitios activos en los electrodos (ánodo y cátodo) reduciendo el coeficiente de difusión de los reactivos (O_2 y H_2) y la conductividad aniónica sobre su superficie [44, 46, 49]. La formación de estas especies puede verse mediante las ecuaciones 44 y 45, respectivamente:



Sin embargo, se ha encontrado que los efectos negativos del CO_2 pueden reducirse considerablemente operando la celda a densidades de corriente por

encima de 1 A cm^{-2} , permitiendo usar aire del ambiente para llevar a cabo la ORR sin perjudicar los resultados por la presencia de CO_2 en el aire [11, 47, 53, 54].

El desarrollo de la tecnología de la AEM aún presenta grandes retos, teniendo como mayor preocupación, la baja conductividad de aniones OH^- , que en comparación con la conductividad de protones H^+ de la PEM en la PEMFC, es aproximadamente 4 veces más baja, debido al factor de difusión de los protones H^+ , dando como resultado una baja capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés) para la AEM [44, 54]. Por ello, es indispensable la investigación y el desarrollo de nuevo materiales poliméricos con alta IEC para la fabricación de AEM. Así como, el empleo de grupos funcionales en las cadenas poliméricas de la membrana, los cuales impactan en sus propiedades y en conjunto con las condiciones operativas del sistema, pueden favorecer a la IEC de la AEM [55-57].

El uso de una AEM en una AEMFC ha reportado densidades de potencia pico de alrededor de 297 mW cm^{-2} a densidades de corriente límite de 826 mA cm^{-2} [48]. Además, densidades de potencia pico de 194.6 mW cm^{-2} a densidades de corriente límite de 350 mA cm^{-2} , a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando H_2/O_2 [50]. Asimismo, empleando una membrana comercial FUMATECH, se han obtenido densidades de corriente de 360 mA cm^{-2} a 0.6 V , a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y una humidificación del 100% [52]. Por otro lado, empleando una membrana HBM-6C con una conductividad de 27.18 mS cm^{-1} , se han obtenido densidades de potencia máxima de 97 mW cm^{-2} a una densidad de corriente de 190 mA cm^{-2} , utilizando H_2/O_2 en una AEMFC [53].

En la AEMFC, un factor de suma importancia es el manejo del agua, por lo que un balance del agua, conduce a grandes problemas en el rendimiento del dispositivo e incluso a la pronta degradación del sistema. No obstante, es importante la humidificación de los reactivos, ya que el agua dentro la celda funge como solvente del electrolito, y a su vez, aporta los protones H^+ necesarios en la parte catódica para desarrollar la ORR. Además, es muy importante para la conductividad de la AEM y del AEI. Por otro lado, en la parte anódica, la oxidación del hidrógeno forma moléculas de agua, por lo que es necesaria la pronta movilidad de éstas, ya que, de

lo contrario provoca la inundación del ánodo, dificultando el proceso de conversión de energía y disminuyendo el rendimiento de la celda [47, 55-57].

4.4 Ionómero de intercambio aniónico para una AEMFC

Un ionómero de intercambio aniónico (AEI, por sus siglas en inglés) también conocido como ionómero catalizador, ionómero aglutinante o ionómero conductor, es un material polimérico que al igual que la AEM incorpora centros iónicos (grupos catiónicos) en su estructura, comúnmente $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$ $-\text{PR}_3^+$ y $-\text{SR}_2^+$, que le confieren una carga positiva que le brinda la capacidad de movilizar a aniones (OH^-) mediante interacciones débiles y rechazar a cationes, gracias a su propiedad de selectividad. Estos materiales pueden clasificarse del mismo modo que la AEM de acuerdo a la forma en la que los grupos iónicos se encuentren enlazados a la matriz polimérica, tales como (i) ionómero homogéneo, en donde los grupos iónicos están enlazados químicamente a la matriz del polímero y (ii) ionómero heterogéneo, aquí los grupos iónicos están enlazados físicamente a la matriz del polímero [8, 12, 47, 58-60].

En una AEMFC el ionómero es empleado típicamente en forma de solución ionomérica (mezcla líquida de cadenas poliméricas y pequeñas moléculas de disolventes, utilizada para la caracterización, desarrollo y control de las propiedades reológicas y estructurales de los materiales. Sus propiedades están determinadas por las características de la cadena macromolecular solvatada y, la estructura depende de la naturaleza de la unidad repetitiva, en el caso de los copolímeros, las propiedades y la estructura dependen de la composición y la distribución de los monómeros agregados a la cadena del polímero principal [47, 58, 59]) como agente aglutinante para el desarrollo de las capas catalíticas de los electrodos catalizadores (ánodo y cátodo) del MEA, siendo el encargado principal de proveer las vías necesarias para la conducción de aniones OH^- en la interfase electrodo/electrolito en la superficie del electrodo catalizador. Además, la fuerza de Van der Waals y la repulsión electrostática resultante de la interacción entre el la estructura del ionómero (columna vertebral y grupos catiónicos), el catalizador y los solventes

empleados para la formulación de la capa catalítica, provocan que la redistribución de las cargas ocurra en la superficie del catalizador, sugiriendo que la interacción entre estos se decide principalmente por la adsorción de la columna vertebral del polímero sobre la superficie del catalizador, determinando de esta manera la energía de adsorción del reactante, la actividad catalítica y la micromorfología de la capa catalítica. De este modo, el rol que asume el AEI es sumamente importante en el desarrollo y durabilidad de la tecnología de los electrodos que constituyen a los MEAs de una AEMFC [58-60].

En los electrodos catalíticos de la AEMFC, el AEI es responsable de la interacción entre el electrocatalizador, el soporte, las moléculas de agua y los gases reactantes dentro del sistema, los cuales, durante el proceso de la reacción catalítica en conjunto forman un complejo límite trifásico en el electrodo conocido como "*frontera de la triple-fase*" (TFB, por sus siglas en inglés) o *límite de la triple-fase*, que domina la velocidad de transporte de aniones, electrones y masa en la capa catalítica de los electrodos de la AEMFC [60, 61]. En la tecnología de electrodos catalíticos, la capa catalítica se deposita sobre un electrodo difusor de gas (GDE, por sus siglas en inglés), el cual se encarga de proveer el soporte estructural a la capa catalítica, además, debido a su alta porosidad provee canales para el flujo de los gases reactantes, generando turbulencia entre estos y mejora el transporte de masa de las especies electroactivas [60-63]. En la Figura 3 se muestra un diagrama representativo de un electrodo catalítico con sus principales componentes, en donde puede observarse que la película de ionómero cubre toda la superficie del electrodo para facilitar la movilidad de los aniones (OH^-) sobre su superficie, asimismo se observa que el catalizador queda expuesto (sitios activos) para hacer contacto con los reactivos, además se observan canales para el flujo de estos a través de la capa catalítica. a partir de la evaporación de los solventes del ionómero.

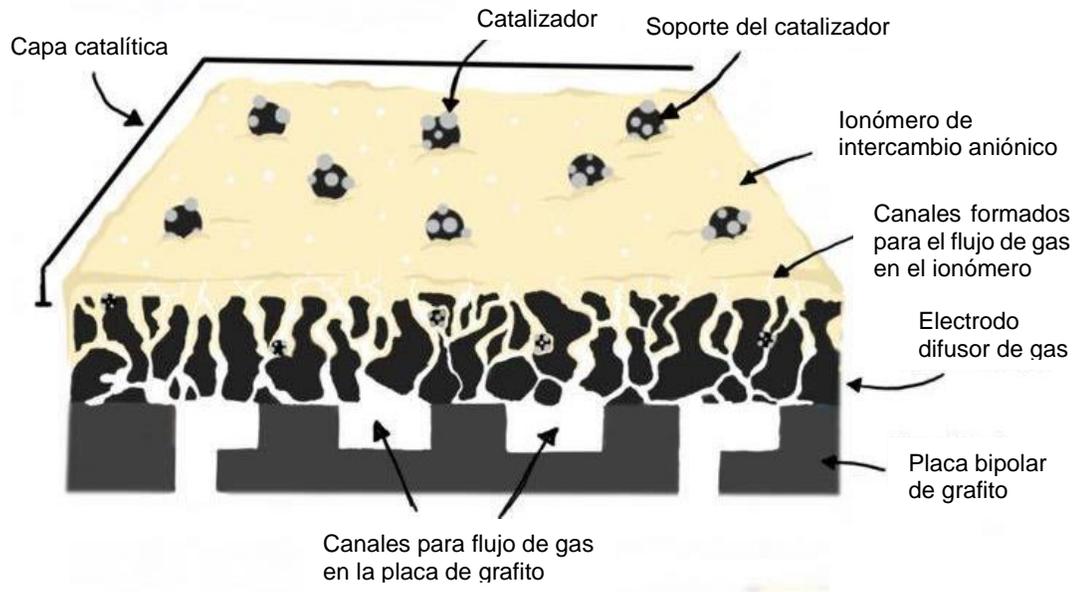


Figura 3. Capa catalítica formada por el ionómero de intercambio aniónico y el catalizador sobre la superficie del electrodo difusor de gas.

En una celda de combustible, las reacciones electroquímicas se llevan a cabo únicamente en la región de la TFB. Aquí, los efectos son más notables en sistemas con mucha superficie (sólidos porosos) y son decisivos en procesos que tienen lugar únicamente sobre superficies (reacciones sobre electrodos). Por ello, el rol que desempeña el ionómero es la capa catalítica del electrodo es de suma importancia, ya que, es un componente fundamental para el desarrollo de la micromorfología y conductividad de la capa catalítica, adoptando un papel importante en la interacción entre dicha capa y las especies reactantes involucradas en el proceso de conversión de energía, desde la ORR para la formación de aniones OH^- en el cátodo, hasta el punto donde los aniones OH^- son consumidos a causa de la HOR en el ánodo, impactando de manera directa en la cinética de tales reacciones. Por tal motivo, es fundamental el desarrollo de un ionómero de alta conductividad de aniones OH^- y alta estabilidad en medio alcalino, para mejorar el desempeño y durabilidad del MEA y obtener un mejor rendimiento en la tecnología de AEMFC [60, 61, 64, 65].

Recientemente el AEI ha sido catalogado como un componente clave en el desarrollo de la capa catalítica de los electrodos para el buen funcionamiento de la

AEMFC, ya que, gran parte del progreso en el rendimiento de la tecnología de celda de combustible está directamente vinculado con el desarrollo de los componentes de los electrodos catalíticos (catalizador, soporte, ionómero) y de las AEM, que conforman el MEA de la celda de combustible, así como la interacción entre estos y los reactantes que fluyen hasta su superficie [62]. Sin embargo, el intento por producir un AEI de alta eficiencia para emplearse como agente aglutinante en la capa catalítica en los electrodos catalíticos y como adherente en la interfase membrana-electrodo en la tecnología del MEA sigue presentando grandes retos, los cuales son similares a los señalados en una AEM tales como baja conductividad de aniones OH^- , baja estabilidad térmica, mecánica y química a largo plazo, transporte de masa y manejo de agua en el sistema [62, 65]. Además, considerando que la demanda energética señala que las tecnologías de conversión de energía deben presentar una alta eficiencia en la conversión de energía y amplia durabilidad. Es necesario que las futuras generaciones de AEI superen los aspectos mencionados y que, además, brinden una buena afinidad entre los componentes de la capa catalítica y en la interfase membrana/electrodo, así como, que su desarrollo sea a base de materiales altamente abundantes, de fácil accesibilidad, económicos y que estos puedan obtenerse a partir de procesos ecológicos, para mejorar el rendimiento general del dispositivo, procurando el cuidado del medio ambiente y contribuyendo a la disminución del costo de la tecnología de celda de combustible [47, 61, 64-68]. Ya que, de lo contrario un AEI incompatible con los componentes del electrodo, representa puntos limitantes para su aplicación en una AEMFC, provocando un bajo rendimiento y baja durabilidad del sistema [65-67].

Estudios enfocados en el desarrollo de una AEMFC empleando una membrana y ionómero de intercambio aniónico comercial (FAA-3 – Fumatech), han demostrado que el cambio del contenido de ionómero en la capa catalítica mejora apreciablemente el rendimiento del dispositivo. Sin embargo, cuando el contenido de ionómero es elevado, se obtiene una menor densidad de potencia pico, debido a que un contenido elevado de ionómero bloquea los sitios activos del catalizador, provocando que los electrodos se comporten como una placa plana, limitando la difusión de gas y conductividad aniónica sobre la superficie de los electrodos [68].

En la AEMFC, la hidratación del sistema es un factor que impacta drásticamente su funcionamiento, dado que esta provoca cero espacios vacíos en la AEM, en el AEI en los electrodos y en la interfase membrana/electrodo, permitiendo mejorar la conductividad en el MEA y con ello la eficiencia del dispositivo. Señalando consistentemente que la hidratación mejora el rendimiento y la estabilidad del MEA, bajo las condiciones operativas de una AEMFC. Sin embargo, un exceso de agua afecta las propiedades mecánicas de la AEM y las del AEI, debido a que los polímeros presentan un fenómeno de hinchamiento excesivo, que provoca la reducción del flujo de los reactivos, así como una menor selectividad de los aniones. Además, promueve la pérdida de grupos funcionales, por el deslave de estos en la evacuación del líquido del interior de la celda [60-64, 69]. Por otro lado, una hidratación insuficiente provoca que la estructura del polímero y los grupos funcionales, sean propensos a ataques de hidróxidos, sufriendo alteraciones mediante la eliminación de β -Hoffman o el desplazamiento nucleofílico directo de los grupos funcionales, que resulta en la disminución de la conductividad del sistema y la disminución de la eficiencia y durabilidad de la tecnología de AEMFC a largo plazo [63, 70-73]. Otro factor importante para el funcionamiento eficiente del sistema, está relacionado con el espesor del MEA, ya que los procesos de ORR y HOR se llevan a cabo a nivel atómico, la distancia que recorren las especies electroactivas para completar el proceso de conversión de energía, desde el cátodo al ánodo, es bastante grande en comparación a su tamaño, por lo que, es necesario mejorar la estructura química y física del MEA, buscando que este sea más delgado para facilitar el transporte de tales especies y mejorar la retrodifusión de agua, dado que es vital para mantener un alto rendimiento en la AEMFC [47, 67].

A diferencia de la PEMFC, el estudio de la eficiencia de la AEMFC suele ser más complicado, debido a que es más propensa a inundación o deshidratación, efectos que pueden ocurrir simultáneamente durante el funcionamiento de la celda. Además, las especies contaminantes precipitadas en los electrodos debido a las impurezas en los gases reactivos, provocan una mayor pérdida por polarización y, la inestabilidad de los componentes del MEA, limitan el rendimiento del dispositivo y promueven la pronta degradación del sistema [60-64, 67].

Mientras que la investigación y desarrollo de las técnicas de obtención del MEA para la PEMFC han sido reportadas a fondo, todavía no se tiene reporte de una estrategia efectiva similar para las AEMFC. Por lo que, para obtener un MEA alcalino eficiente, es importante estudiar (i) los materiales catalíticos para las reacciones de ORR y HOR, ya que el proceso de conversión de energía depende de su actividad catalítica; (ii) la cantidad de materiales poliméricos y solventes para la formulación de tintas catalíticas, debido a que la interacción entre estos y los catalizadores es fundamental para el desarrollo de las capas catalíticas de los electrodos; (iii) los métodos de pulverización o chorro de tinta para el recubrimiento del electrodo difusor de gas, con objetivo de obtener una capa catalítica homogénea; (iv) la temperatura y métodos de solidificación para la formulación de la capa catalítica son de gran relevancia, ya que, son puntos clave para el desarrollo de la micromorfología y propiedades de la superficie del electrodo; (v) el efecto del prensado a temperatura del MEA, puesto que es crucial para asegurar el contacto entre los electrodos y la AEM; (vi) el proceso de acondicionamiento (activación) eficiente del MEA, debido a que favorece el intercambio de aniones en el MEA y mejora el rendimiento del dispositivo. En conjunto, las actividades de dichos componentes conllevan a una eficiente conversión de energía, al tiempo en que mejora la estabilidad y durabilidad de la AEMFC [60-62, 64].

Por otro lado, se ha señalado que las capas catalíticas de los electrodos sufren deficiencias que limitan su rendimiento, derivadas del contenido y composición de los materiales que las componen, ya que estos aumentan o disminuyen el área de interfase en la superficie del electrodo, el cual representa un parámetro que impacta en su rendimiento [69, 70]. En el esfuerzo por superar dichas limitantes, se ha encontrado que los disolventes causan efectos interesantes en la micromorfología de la capa catalítica, ya que promueven la formación de poros y determinan el tamaño y distribución de estos en la superficie del electrodo, impactando en sus propiedades físico-químicas, gracias al efecto estructural desarrollado por las fuerzas electroestáticas y de repulsión derivadas de la interacción entre los componentes de la capa catalítica, señalando que los disolventes, polímeros y

catalizadores utilizados en la formulación de los electrodos, impactan considerablemente el rendimiento del sistema [47, 58, 60].

En la preparación de electrodos catalíticos se ha demostrado que la mayoría de los solventes presentan una evaporación en dos fases luego de depositarse sobre un cuerpo poroso (GDL); la primera, es rápida, ya que la evaporación del solvente que quedó en la superficie predomina y la segunda es un tanto lenta, ya que el solvente que penetró en el cuerpo poroso sale poco a poco. Este efecto es dependiente de las características de los solventes utilizados, tales como los (i) solventes de bajo punto de ebullición, que se evaporan rápidamente atribuido a la baja tasa de evaporación del solvente, aun considerando que los restos dentro de los poros se evaporan poco a poco y (ii) los solventes de alto punto de ebullición, donde su evaporación es muy lenta desde el principio y no despreciable y, el solvente puede quedar por largo tiempo dentro del cuerpo poroso, dichos efectos impactan en el acondicionamiento de la superficie los electrodos, debido a la efectividad del solvente [58-60, 61]. Además, la velocidad de evaporación de los solventes puede variar dependiendo de ciertos factores como (i) presión de vapor de saturación; (ii) punto de ebullición; (iii) calor latente de evaporación y (iv) conductividad térmica del solvente, impactando en el período de tiempo de solidificación del electrodo bajo las condiciones de temperatura a las que se exponen las ultrafinas capas de ionómero, sugiriendo una posible alteración en la superficie del ionómero sin pérdida proporcional de la superficie del electrodo [58, 60]. La Figura 4 muestra un esquema representativo de un electrodo de una celda de combustible con sus principales componentes, puede observarse a la AEM en contacto con la capa catalítica para facilitar la movilidad de los aniones (OH^-) de un electrodo al otro, la capa catalítica presenta cierta porosidad que forma canales para el flujo de gas y agua desarrollados a partir de la evaporación de los solventes del ionómero, asimismo se observa al catalizador, la GDL y la placa bipolar de grafico que se encarga de distribuir uniformemente el gas reactante en toda la superficie del electrodo.

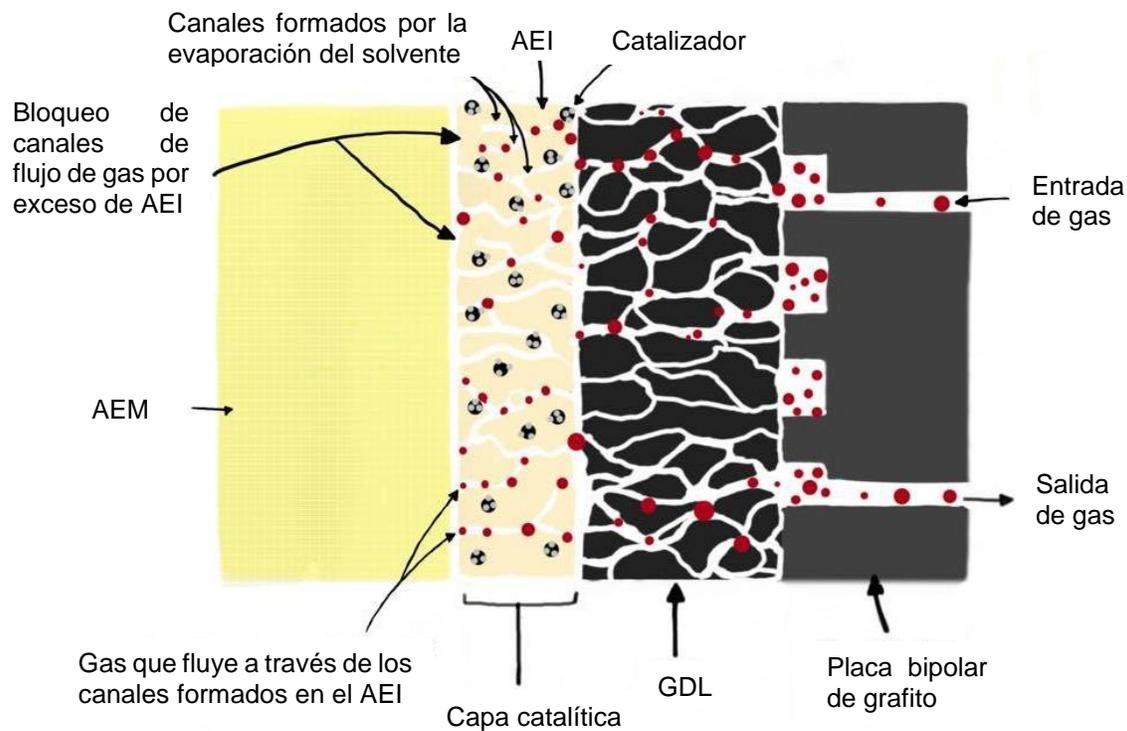


Figura 4. Esquema representativo de un electrodo para una AEMFC.

La evaporación del disolvente durante el proceso de solidificación de la estructura de la capa catalítica, sugiere una inversión de fase que beneficie a la interfase catalizador-ionómero, sugiriendo una película delgada de ionómero que cubra a las partículas del catalizador/soposte sin el parcial desprendimiento durante el proceso de secado [47, 58]. Esta inversión de fase se produce cuando los grupos hidrófilos del ionómero se reorientan del disolvente transfiriendo agua a otras superficies hidrofílicas; sin embargo, al humedecer el ionómero evita que el proceso sea completamente efectivo. Por otro lado, la inversión de fase, posiblemente mejore la interfase ionómero-catalizador-soposte, ya que, la reducción de la cantidad del disolvente de alto punto de ebullición durante la formación de la capa catalítica permite una inversión de fase más completa del ionómero en el proceso de secado, aumentando la concentración de aniones hidróxido en los sitios activos, que puede estar correlacionado con el aumento sustancial de la porosidad. No obstante, el aumento de la porosidad también reduce la eficiencia del electrolito en general, y aumenta la humectabilidad del electrocatalizador, lo que puede resultar

en pequeñas pérdidas por el transporte de masa adicional. Este aumento de porosidad puede ser causado por la pérdida muy rápida del solvente de bajo punto de ebullición [47, 58-60, 71].

4.4.1 Principio básico de un ionómero de intercambio aniónico

El transporte de iones en un ionómero de intercambio iónico sucede cuando se pone al ionómero en contacto con una solución iónica, lo cual crea una diferencia importante en la concentración de las especies en cada una de las fases, donde, la concentración de las especies con carga contraria (contra-iones) a la de los grupos fijos en el ionómero, es más alta en el seno de éste que en la solución, debido a que son preferencialmente atraídas hacia la superficie de los sitios iónicos en la estructura del ionómero y absorbidas por atracción electrostática, mientras que, la concentración de las especies con carga igual (co-iones) a la de los grupos fijos en el seno del ionómero es más baja que en la solución, ya que, son repelidas por efecto de *repulsión electrostática*, debido la selectividad del ionómero, que varía dependiendo de la capacidad del ionómero para distinguir las sustancias por efectos estéricos (tamaño) o por exclusión iónica (cargas) [8, 47].

El fenómeno de difusión natural tiende a eliminar la diferencia de potencial entre las dos fases, de este modo, si el ionómero intercambia aniones se observará una difusión simultánea entre la solución y el ionómero, provocando una acumulación de cargas negativas en la solución próxima al ionómero y a su vez, una acumulación de cargas positivas en el ionómero próxima a la solución (*gradiente de concentración*), resultando en la formación de una *doble capa eléctrica*. La diferencia del potencial creado (*potencial de Donnan*) involucra un gradiente de concentración que actúa como fuerza motriz para difundir a iones con carga opuesta y, a su vez, crea un campo eléctrico capaz de obstaculizar la difusión de los iones de las otras fases con la misma carga, manteniendo la electroneutralidad en el sistema [47].

En el caso de la AEMFC, el voltaje de operación requerido en el sistema se encuentra típicamente dentro de la región de la densidad de corriente intermedia,

donde la resistencia óhmica es predominante con respecto al sobrepotencial de activación, por lo que, reducir la resistencia óhmica en la capa catalítica es crucial para mejorar la conductividad aniónica y electrónica en el MEA. Considerando que la resistencia eléctrica puede verse omitida por el uso de materiales a base de carbono (carbón, nanotubos de carbono, grafeno, etc.) como soporte del electrocatalizador, las propiedades del ionómero se vuelven muy importantes para proveer la conductividad aniónica en los electrodos catalizadores y en el MEA, siendo un punto clave para maximizar el rendimiento de la AEMFC [62, 70, 72, 73].

En principio, el AEI aporta las vías necesarias para lograr la conductividad de aniones OH^- , donde, la dirección en la que estos se desplazan dentro del sistema, es debido a un gradiente electroquímico, es decir; los aniones formados por la ORR en el cátodo (mayor potencial electroquímico), tienen la capacidad de desplazarse sobre la superficie de la capa catalítica del cátodo y a través de la AEM, gracias a su propiedad de selectividad, hasta encontrar un punto de reacción en la superficie de la capa catalítica del ánodo (menor potencial electroquímico), donde serán consumidos por efecto de la HOR [47, 60, 61, 70]. La Figura 5 muestra un esquema representativo de la capa catalítica en donde puede apreciarse el desplazamiento de los aniones (OH^-) transportándose de una región de mayor concentración a una región de menor concentración.

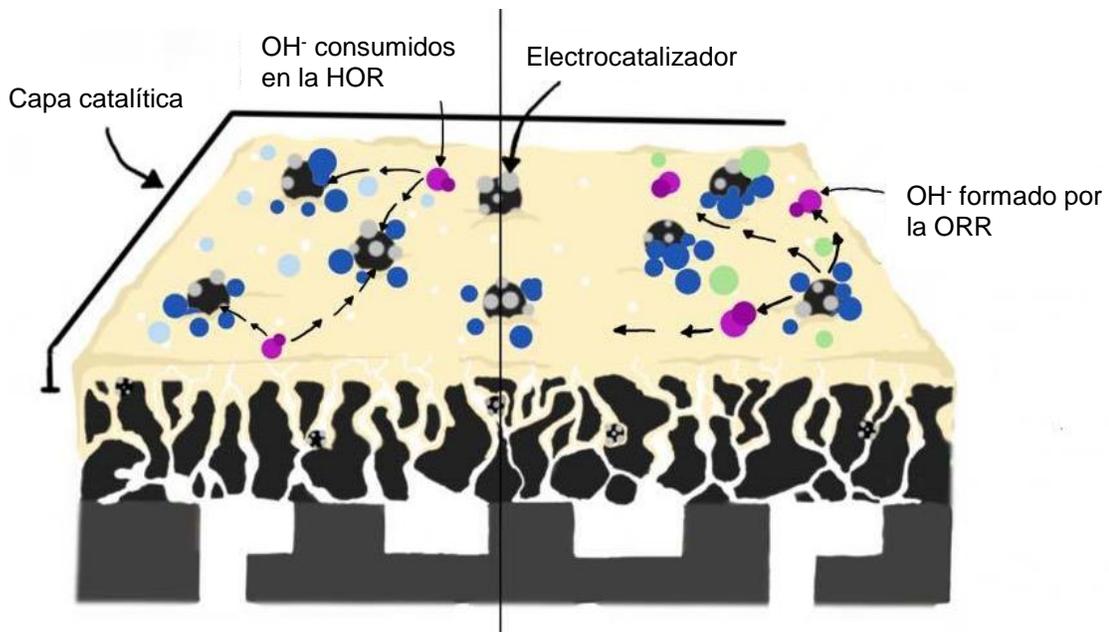


Figura 5. Movilidad de especies electroactivas sobre la superficie del ionómero de intercambio aniónico

La estrategia del manejo de agua dentro de la celda se ha considerado como factor de suma importancia para mejorar el rendimiento de la AEMFC. Debido a que, es necesaria la completa hidratación del sistema y, el continuo suministro de este recurso en la parte del cátodo para la ORR, la hidrofiliicidad e hidrofobicidad relativa del ionómero en la capa catalítica de los electrodos y de la AEM en el MEA, son de suma importancia para alcanzar un equilibrio en las propiedades de transporte de las especies electroactivas dentro del sistema, ya que, la dirección y cantidad de agua transportada durante su funcionamiento, impactan directamente en desempeño de la AEMFC [60, 67, 70]. Por otro lado, una baja hidratación en la celda, provoca la degradación química y física del ionómero debido al ataque de aniones OH^- , causando la reducción de la conductividad aniónica del AEI y de la AEM, incremento de la resistencia óhmica del sistema y, limitando drásticamente la durabilidad de la AEMFC [62, 63].

4.4.2 Mecanismo de transporte de un ionómero de intercambio aniónico

En el funcionamiento de la AEMFC, la alta conductividad aniónica de los polímeros usados como electrolitos para la formulación de membranas y ionómeros de intercambio aniónico, es necesaria para optimizar el desempeño del dispositivo y conseguir un alto rendimiento del sistema [74, 75]. En el AEI, el mecanismo de transporte aniónico es similar al desarrollado por la AEM, el cual implica; la selectividad y conductividad de especies iónicas con cargas negativas (aniones), que se mueven aleatoriamente sobre la superficie del ionómero, mediante interacciones electroestáticas, debido a las cargas positivas presentes en las cadenas poliméricas del ionómero. Este fenómeno de movilidad es usualmente más complicado cuando la superficie de la película formada por el ionómero no es homogénea, ya que afecta el transporte de masa y carga a través de la película debido a la morfología estructural desarrollada [8, 12, 47, 75].

El mecanismo de transporte más conocido y utilizado para describir el fenómeno de transporte en una AEM, así como en el AEI en la capa catalítica del electrodo, es el mecanismo de intercambio aniónico. Este fenómeno involucra procesos de: difusión (gradiente de concentración), migración (gradiente de potencial eléctrico) y convección (gradiente de presión o temperatura), que movilizan a los aniones OH^- enlazados a la superficie del ionómero mediante enlaces de puentes de hidrógeno, que muestran energías de enlace más débiles que los enlaces covalentes formados por los grupos catiónicos presentes en la matriz polimérica del ionómero. Por lo tanto, el anión OH^- puede ser desplazado fácilmente por la llegada de un nuevo anión, este proceso está gobernado por el principio de exclusión de Donnan [8, 12, 47].

El transporte de aniones sobre una matriz polimérica hidratada se explica mediante dos mecanismos principales, (i) el Mecanismo de Grotthuss, es considerado el mecanismo de transporte dominante en el transporte de aniones OH^- sobre la superficie del polímero, debido a que los aniones OH^- presentan un *comportamiento de Grotthuss* o *de ruta* en solución acuosa. Por este mecanismo, el anión OH^- se difunde a través o sobre la estructura catalítica mediante una red de

puentes de hidrógeno, que se van creando, entre los átomos de oxígeno polarizados negativamente presentes en la especie iónica (OH^-), y los protones (H^+) polarizados positivamente, localizados en la superficie del polímero. Este fenómeno no es tan sencillo, ya que se debe considerar la energía de los enlaces de hidrógeno que se van generando y destruyendo entre el paso del anión y, los centros catiónicos que ayudan a la movilidad de estas especies; (ii) Transporte vehicular, aquí, la difusión del anión OH^- está acompañada por una molécula de agua hiper coordinada, que mediante interacciones electroestáticas le dona un electrón, que permite el reordenamiento del enlace de hidrógeno y el desplazamiento del anión sobre la superficie del ionómero, formando complejos cargados negativamente y, debido a las fuerzas intermoleculares de estas especies, el anión consigue desplazarse unido a la molécula de agua [8, 12, 47, 76].

Al conjunto de procesos que hacen posible la movilidad del soluto sobre la superficie de la estructura polimérica se le denomina, *mecanismo de transporte*. En el caso de la AEMFC, en el fenómeno de transporte de aniones OH^- es común encontrarnos con el arrastre de moléculas de agua, ya que, el desplazamiento de estas especies enlazados a las moléculas de agua, es más sencillo. Este fenómeno puede presentarse de dos maneras (i) pasivo, donde el proceso no implica un gasto energético, ya que el anión o soluto pasa de una región de mayor concentración a otra de menor concentración a través de procesos de difusión, y (ii) activo, el cual implica un gasto de energía, ya que el anión o soluto se mueven desde una región de menor concentración a región de mayor concentración [12, 47].

En la capa catalítica, el mecanismo de transporte por difusión implica un mecanismo simple, lo que significa que los aniones OH^- pueden pasar directamente sobre la superficie del polímero debido a un gradiente de concentración. De igual manera puede presentarse un efecto de difusión facilitada, donde el anión se enlaza a una molécula de agua y crea un exceso de cargas negativas, que le permiten moverse con mayor facilidad. En el caso de la AEM, este fenómeno se presenta como osmosis y representa una difusión pasiva, que implica el paso de agua a

través de la membrana semipermeable desde la región de mayor concentración (ánodo) a la región de menor concentración (cátodo) [12, 47, 77-78].

En un estudio teórico realizado para observar el mecanismo de transporte de aniones OH^- , fue utilizada la densidad teoría funcional (DFT, por sus siglas en inglés), en el cual se encontró que una mayor densidad de grupos funcionales podría favorecer a la velocidad de transporte de los aniones, por la disminución de la energía de activación [9, 61, 79]. Por otro lado, un estudio realizado a un MEA fabricado con un ionómero comercial, consistió en comparar el rendimiento de dos MEAs, uno se sometió a una simple inmersión en una solución de KOH (activación) y otro en agua destilada, previo a su operación en media celda. Este estudio demostró que la densidad de corriente obtenida por el MEA inmerso en la solución de KOH, tuvo un incremento del 120 % en comparación del MEA inmerso en agua destilada, dicho incremento en la densidad de corriente es atribuido al reemplazo de aniones Cl^- por aniones OH^- en el MEA, ya que se ha demostrado que la conductividad de los aniones OH^- es dos veces mayor que la conductividad de los aniones de Cl^- [9, 61].

Se ha demostrado que la mayoría de los sistemas de electrodos desarrollados hasta el momento, presentan densidades de corriente límites bajas, atribuido a una baja IEC en la AEM como en AEI. Además, algunos de estos sistemas presentan limitaciones en la difusión de los gases en la película de ionómero en la superficie del electrodo, provocando que sitios activos no interactúen con los reactivos dentro del sistema [61, 75]. De modo que, al no movilizar de manera eficiente los aniones OH^- formados en la superficie de electrocatalizador del cátodo, estos obstaculizan la llegada de nuevas moléculas de oxígeno a su superficie. En el ánodo, al no haber presencia de aniones OH^- en la superficie del electrocatalizador, la HOR no puede desarrollarse, por lo que se obtiene una cinética de reacción lenta que provoca una baja eficiencia en la tecnología de AEMFC [75, 80].

4.4.3 Materiales poliméricos para un ionómero de intercambio aniónico

Actualmente existe una amplia investigación sobre materiales poliméricos para la elaboración de AEM, los cuales representan un avance importante para el desarrollo del AEI, ya que estos pueden o no, ser elaborados por los mismos materiales [75]. Dentro de estos materiales podemos señalar al: Alcohol polivinílico, un polímero polihidroxi biodegradable de relativamente fácil preparación, que ha mostrado alta estabilidad química y alta hidrofiliidad [81-83]; poli (éter de anileno), resina polimérica que posee una excelente estabilidad mecánica y resistencia al medio alcalino, que ha mostrado buena conductividad aniónica y altas propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas [48]; poli (2,6-dimetil, 1,4-óxido de fenilo): cuenta con alta estabilidad dimensional, térmica y baja absorción de agua, por lo que se ha visto como una alternativa para el uso en AEM y AEI para celdas de combustible [84]; poli (tetrafluoretileno) (PTFE), se ha utilizado en las PEMFC y debido a sus propiedades químicas y mecánicas, ha sido bien visto para la síntesis de AEM [13]; orto-diclorobenceno (ODB), ha mostrado buena conductividad aniónica y permite obtener un polímero con alta porosidad, por lo que ha utilizado para la obtención de AEM [85]; poli (arileno éter sulfona), presenta un elevado peso molecular que le brindan estabilidad mecánica y térmica, además de buena conductividad aniónica, utilizado en la obtención de AEM [86]; quitosano, ha mostrado buena absorción de agua, buena conductividad aniónica y excelente estabilidad química, que le han permitido formular AEM [87, 88]; polifosfacenos, han mostrado buena absorción de agua, buen radio de hinchamiento, buena conductividad aniónica y excelente estabilidad química, para el desarrollo de AEM y con posibilidad de usarse como AEI [89]; Polieterimida (PEI); ha permitido el desarrollo de AEM con cierto potencial para aplicación en celdas de combustible de metanol directo [90].

Por otro lado, la incorporación de líquidos iónicos en la formulación de membranas híbridas, permiten mejorar sus propiedades, lo cual mejora el rendimiento de la AEMFC [91]. Actualmente se ha tomado un vasto interés por desarrollar membranas a base de polisulfonas; sin embargo, a pesar del desarrollo que han alcanzado, aún presentan limitaciones en cuanto a estabilidad dimensional y química, por lo que, comúnmente son funcionalizadas con grupos de amonio

cuaternario (QA, por sus siglas en inglés) con diferentes grados de reticulación, que resulta en membranas que superan ciertas limitantes, debido a una densa red estructural formada por dicha funcionalización [92]. Por otro lado, una AEM a base de polisulfona funcionalizada con trimetilamina y tetrametil-1,6-hexanodiamina, usando clorometilación y alcalinización, mostró mayor conductividad aniónica, aceptable absorción de agua y mayor estabilidad alcalina [93]. Asimismo, membranas a base de polisulfonas funcionalizadas con grupos de QA, incorporando polvos de Al_2O_3 , por clorometilación, reacción de cuaternización y alcalinización, han resultado en membranas más resistentes mecánicamente, presentando cierto potencial para ser usadas en AEMFC [94, 95].

La naturaleza de los materiales utilizados para la elaboración de la AEM y del AEI, el tamaño y las estructuras que estos desarrollen, definen la intensidad de la carga con la que los grupos catiónicos podrán enlazarse para formar las vías para la conducción de los aniones. Además, definen otras propiedades tales como; la estabilidad dimensional, selectividad y cruce de combustible [77, 79, 80].

Asimismo, la incorporación de estos materiales poliméricos a la estructura de la capa catalítica contribuye con cierta resistencia óhmica en los procesos de las reacciones en los electrodos, así, cuando el contenido de ionómero es elevado, estos procesos requieren de un mayor consumo de energía. Por lo que, el estudio actual de estos materiales busca mejorar sus propiedades, ya que estas influyen directamente en el rendimiento de la AEMFC [75].

4.4.4 Grupos funcionales en un ionómero de intercambio aniónico

Un polímero cuyas unidades monoméricas constituyen una cadena neutra (sin carga) puede ser modificado, mediante grupos funcionales creando estructuras altamente conjugadas. Estas estructuras permiten el flujo de iones sobre su superficie bajo un gradiente de potencial, así, en una película de polímero de intercambio iónico, los iones pueden saltar entre las cadenas del polímero, desde la misma o entre diferentes cadenas. De modo que, una mayor presencia de grupos funcionales significaría: una menor distancias de saltos iónicos, baja resistencia

óhmica y alta conductividad iónica, esta última es una propiedad intrínseca de la cadena polimérica, controlada por su estructura química y métodos de preparación. En consecuencia, las propiedades y el desempeño de estos polímeros están influenciados por la naturaleza de los grupos funcionales agregados y su nivel de distribución en el polímero [47, 79, 81, 92, 93].

Los grupos funcionales agregados a las cadenas del polímero principal, impactan de manera contundente, ya que, proporcionan nuevas características y propiedades de las cuales este carece por sí solo, algunos de los grupos funcionales o grupos catiónicos comúnmente utilizados para la modificación de AEM y AEI son: amonio, guanidinio, imidazolio, fosfonio, piperidinio y sulfonio. Estos, son capaces de afectar las propiedades del polímero base, tales como: la permeabilidad de los reactivos, la energía de activación, conductividad iónica, resistencia química, física y térmica, que se ven reflejadas en el rendimiento del sistema [11, 76, 81, 93].

La buena estabilidad térmica y química de los grupos de amonio cuaternario juegan un rol importante en las vías de conducción de aniones OH^- a través de la estructura de los polímeros, mostrando que a mayor concentración de grupos de amonio cuaternario se presenta una mayor capacidad de conducción de aniones, resultando en un bajo valor de sobrepotencial y una mayor densidad de potencia. Así mismo, se ha encontrado que las matrices de los polímeros con cadenas largas de átomos de carbono, muestran mayor conductividad de aniones OH^- , baja absorción de agua y buena estabilidad térmica y química [74, 76, 77, 88, 92, 96, 97].

4.5 Métodos de síntesis polimérica

Los polímeros han desarrollado un gran número de aplicaciones debido a que sus múltiples propiedades les permiten ser transformados en objetos con formas y aplicaciones específicas. Entre las amplias aplicaciones de los polímeros se pueden mencionar a las industrias: alimenticia, textil, automotriz, pinturas y recubrimientos, médica, construcción, agricultura, deportes, electrónica, energética, entre otras. Asimismo, estos materiales pueden ser producidos con alta o nula porosidad y pueden ser reforzadas con otros materiales para mejorar sus propiedades. Además,

pueden encontrarse como polímeros naturales comúnmente denominados biopolímeros, y sintéticos, que pueden ser orgánicos como inorgánicos [47, 79, 80].

Los polímeros son un tipo particular de macromoléculas, formadas por muchas unidades repetitivas que generalmente involucran uniones covalentes entre sus átomos, comúnmente de carbono, que constituyen a la columna vertebral de la cadena polimérica. Estos polímeros son conformados por pequeñas moléculas denominadas monómeros, que son combinadas mediante una reacción química de polimerización, en donde, las pequeñas moléculas desarrollan una estructura repetitiva, denominada unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica, a lo largo de toda la molécula del polímero. La unidad monomérica determina la longitud de la cadena del polímero en un proceso conocido como *grado de polimerización*, y a su vez, multiplicando el peso de la unidad monomérica por el grado de polimerización se obtiene el peso molecular del polímero [76, 77]. Los polímeros pueden encontrarse en dos tipos, (i) los homopolímeros, conformados a partir de una sola unidad monomérica y (ii) los copolímeros, que se componen por dos o más unidades monoméricas.

La estructura molecular de los polímeros puede ser clasificada como lineal, ramificada o entrecruzada, que depende de la funcionalidad del monómero, la cual está relacionada con el número de grupos funcionales presentes en la molécula. Así, cuando la funcionalidad del monómero que interviene en la polimerización del material es de 2, se obtiene un polímero lineal, que se caracteriza por contar con largas cadenas de monómeros enlazados, que brindan cierto grado de rigidez. Por otro lado, si el monómero tiene una funcionalidad superior a 2, entonces se obtienen polímeros ramificados, que se caracterizan por poseer cadenas secundarias enlazadas a la cadena principal, o entrecruzados, donde, dos o más cadenas se encuentran unidas por cadenas secundarias, formando un sistema de red [76-79]. En la Figura 6 se muestran esquemas representativos de los diferentes tipos de polímeros de acuerdo a su estructura molecular.

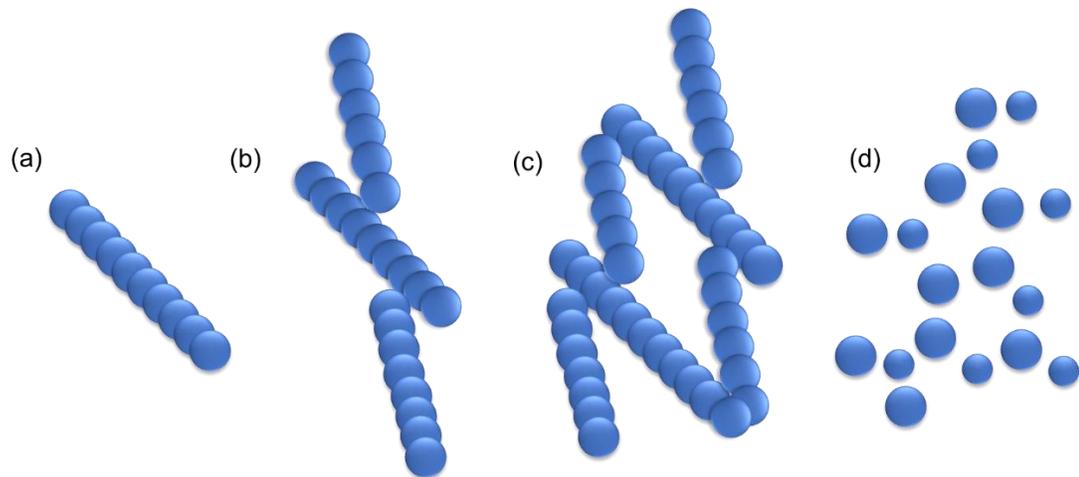


Figura 6. Polímeros de acuerdo a su estructura a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzada y d) reticulado.

La estructura molecular más simple de los polímeros es la lineal, refiriéndose a estos con el término de cadenas rectas. Sin embargo, no son exactamente lineales debido a que los enlaces por los cuales están unidas las cadenas, pueden presentar ciertos ángulos y rotación libre alrededor de cada enlace, provocando que la cadena pueda estar enrollada, superpuesta o entrelazada con otras moléculas. Además, en este tipo de polímeros sólo se desarrollan fuerzas de Van der Waals o fuerzas eléctricas, ligeramente mayores a las asociadas con los grupos polares, por lo que estos polímeros presentan un alto grado de flexibilidad y tienden a fluir cuando se les aplica una diferencia de temperatura, debido al incremento del movimiento de las moleculares [77, 78, 80].

Los polímeros ramificados presentan una menor flexibilidad en comparación con los polímeros lineales debido a que poseen grupos voluminosos de cadenas cortas adheridas a la cadena principal, que disminuyen la movilidad de las cadenas. No obstante, estos polímeros muestran una mayor temperatura de fusión y pueden procesarse reversiblemente, son conocidos como polímeros termoestables [79].

Los polímeros entrecruzados se forman cuando las cadenas colaterales se unen mediante enlaces covalentes a otras cadenas vecinas para formar redes tridimensionales entrecruzadas, presentando diversas apariencias que dependen

de la longitud y regularidad de los espacios presentes en sus cadenas colaterales. Además, los polímeros entrecruzados no se suavizan con la energía térmica, por lo que no se produce la movilidad de las cadenas y son conocidos como polímeros termofijos.

Los polímeros reticulados son cadenas de polímeros enlazadas a otras mediante enlaces covalentes o iónicos, en donde los enlaces entrecruzados se usan para promover una diferencia en las propiedades físicas de los polímeros. Así, cuando un polímero está reticulado, significa que toda la masa del polímero ha sido expuesta a un proceso de reticulación, donde las propiedades del polímero resultante dependen en gran medida del grado de reticulación.

Los materiales poliméricos pueden dividirse dependiendo de su composición estructural, así, si todas las unidades monoméricas del polímero son idénticas, se obtiene un homopolímero; por el contrario, si este se desarrolla por dos o más unidades monoméricas, se obtiene un copolímero que puede encontrarse en distintos tipos como los aleatorios, en donde los monómeros se encuentran situados al azar a lo largo de la cadena; por otro lado, cuando los monómeros se encuentran ordenados definitivamente se les denomina alternados; asimismo, los monómeros se encuentran constituidos por secciones a lo largo de la cadena y se les denomina polímeros por bloques; y los polímeros colgantes o de injerto, se desarrollan por cadenas que cuelgan a lo largo de la cadena principal del polímero [76-79]. En la Figura 7 se muestran esquemas representativos de los distintos tipos de copolímeros.

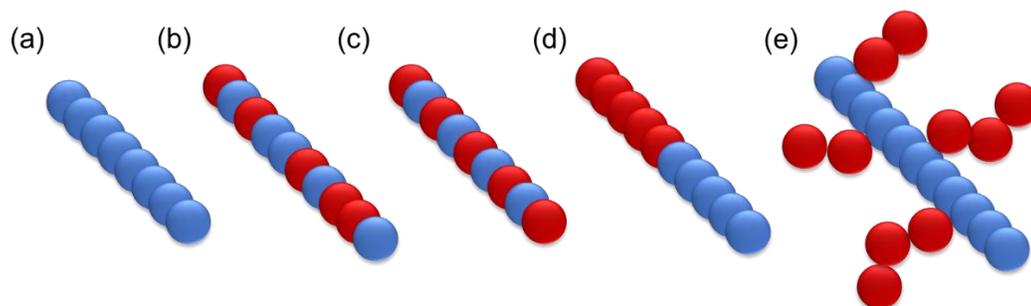


Figura 7. Polímeros de acuerdo al tipo de monómero que lo conforman, a) homopolímero y b), c), d), e) son copolímeros al azar, alternados, en bloques y en injertos, respectivamente.

La formación de polímeros es un proceso que ocurre a través de enlaces químicos de cientos o hasta miles de moléculas de monómeros que resulta en la formación de cadenas macromoleculares. Estos procesos de polimerización son muy distintos y los mecanismos de reacción, por los cuales se originan los polímeros, están gobernados por las estructuras químicas de los monómeros que los componen. Además, de acuerdo con las características de los procesos de reacción por los cuales se obtienen los polímeros, a partir de las moléculas de los monómeros, estos pueden clasificarse como polimerización por condensación (o polimerización por etapas) y polimerización por adición (o polimerización en cadena). En ambos procesos de polimerización la longitud de las cadenas generadas está determinada aleatoriamente, en el caso de la polimerización por condensación, la longitud de la cadena está determinada por la disponibilidad de los reactivos en los extremos de la cadena en crecimiento; mientras que, en la polimerización por adición, la longitud de la cadena está determinada por el tiempo durante el cual transcurre el proceso de crecimiento del polímero. En ambos procesos, el efecto de la longitud de la cadena es muy importante, ya que, de esta dependen directamente las propiedades físicas de los polímeros [77-79].

La polimerización por reacción de condensación (o por etapas) se lleva a cabo mediante reacciones entre moléculas polifuncionales, comúnmente de distinta naturaleza, para formar moléculas polifuncionales de mayor tamaño que forman parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de esta. Este proceso de polimerización se caracteriza por que cada etapa de reacción ocurre de manera independiente y la reacción continúa hasta que uno de los reactivos se ha consumido casi en su totalidad (mayor al 90%), estableciendo un equilibrio que puede ser fácilmente desplazado, aplicando una diferencia de temperatura o controlando las cantidades de los reactivos. Además, en la mezcla de reacción se encuentra una distribución continua de tamaños moleculares que van desde una unidad monomérica hasta una molécula de alto peso molecular, ya que las cadenas crecen continuamente por la combinación de otras cadenas de menor tamaño, produciendo en primera instancia dímeros, luego trímeros, después tetrámeros y finalmente a los polímeros, por lo que el peso molecular del polímero

crece exponencialmente con la combinación de las cadenas con respecto al paso del tiempo. Algunos de los polímeros más comunes señalados por este tipo de polimerización son las poliamidas, poliésteres, policarbonatos y poliuretanos [76-78].

La polimerización por adición (o en cadena) se caracteriza por la aparición de especies o centros activados (iniciadores), y se desarrolla principalmente por la adición continua de moléculas de monómeros a una cadena en crecimiento, creando otros centros activados que son capaces de agregar más moléculas de monómeros y cada paso es dependiente del anterior. Durante este proceso de polimerización la reacción se lleva a cabo sin pérdida de materia, por lo que la unidad monomérica y el monómero presentan una estequiometría idéntica. Además, la cadena formada adquiere su tamaño final desde el comienzo de la reacción, por lo que el peso molecular no resulta o resulta ligeramente afectado por la conversión de los monómeros con respecto al tiempo, ya que, en cualquier punto del proceso de polimerización, en la mezcla de la reacción se encuentra al polímero con alto peso molecular. Este tipo de polimerización puede subdividirse en polimerización radical y en polimerización iónica, donde las partículas reactivas que las caracterizan son; radicales libres o iones, respectivamente. Asimismo, la polimerización iónica se subdivide en; polimerización catiónica o polimerización aniónica, de acuerdo al ión de propagación (cationes o aniones) [47, 76-78].

La polimerización por radicales libres implica la descomposición de un material relativamente inestable conocido como iniciador, dejando a un electrón desapareado, el cual puede reaccionar con un monómero de doble enlace abriéndolo para adicionarse a éste en un periodo de tiempo bastante corto, y más monómeros se unen a éste para formar una cadena que crece hasta que dos radicales libres reaccionan para aniquilar su actividad de crecimiento y formar las moléculas del polímero. Un proceso muy similar ocurre para la polimerización iónica, aquí el portador será el tipo de ion (anión o catión).

Dichas especies se forman a partir de compuestos que crean radicales mediante la escisión de enlaces homolíticos, a partir moléculas iónicas (o al menos

altamente polarizadas) y se desarrolla mediante tres etapas (i) iniciación, involucra la creación del centro activo y normalmente presenta dos etapas dando la formación de radicales (o iones) a partir del iniciador y la adición de estos a una molécula del monómero; (ii) propagación, a partir de aquí, el crecimiento de la cadena puede presentarse como una reacción en cascada, donde las moléculas de monómeros se van añadiendo al radical (o ion) anteriormente formado; (iii) terminación, aquí el crecimiento de la cadena del polímero se termina presentando comúnmente dos mecanismos que implican una reacción bimolecular entre las cadenas crecientes del polímero, que involucra el acoplamiento de dos cadenas crecientes para formar una sola molécula de polímero que muestra moléculas con fragmentos iniciadores en ambos extremos y una reacción de desproporción que forma dos tipos de moléculas, una con un extremo saturado y la otra con un extremo insaturado que muestra moléculas con fragmentos de iniciadores solamente en un extremo. Generalmente ocurren ambos tipos de reacciones de terminación dependiendo del monómero y de las condiciones de polimerización [76-78].

4.5.1 Síntesis polimérica por agitación mecánica

La disolución de un polímero en un solvente no reactivo mediante la síntesis polimérica por agitación mecánica presenta la ventaja de obtener una temperatura homogénea durante todo el proceso de síntesis, lo que evita el problema de sobrecalentamiento durante el proceso de obtención de la solución ionomérica, dando la posibilidad de obtener un control más simple del mismo que da como resultado una fácil disolución del polímero. El solvente debe ser de bajo punto de ebullición que pueda ser fácil de separar del polímero y preferentemente, económico. Al final el polímero formado puede ser soluble o no en el solvente usado. En el caso de que el polímero sea insoluble, se obtiene un lodo que es fácilmente separable del medio de reacción por medio de filtración, por el contrario, si el polímero fuese soluble en dicho solvente se utiliza un no-disolvente para precipitar el polímero en forma de fibras o polvo. En este proceso el calor liberado por la

reacción es absorbido por el solvente disminuyendo la velocidad de la reacción [47, 59, 76].

La elección del disolvente juega un papel muy importante en el control del peso molecular del polímero, ya que la reacción parece tener lugar en este lado de la interfase, por lo que, debe tener la capacidad de mantener disuelta la solución hasta que el crecimiento del polímero alcance un tamaño suficiente para precipitar y minimizar la constante dieléctrica en la estructura del polímero formado para crear dispersiones coloidales del sólido, así como su dispersión en el sólido resultante [58, 59, 76]. Por lo anterior, es necesario el conocimiento de los parámetros de solubilidad y las propiedades de los polímeros para la selección de los solventes para el desarrollo eficiente de dispersiones o soluciones poliméricas [47, 58].

La disolución de un polímero es un proceso lento que se da cuando las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son superadas por las fuerzas de interacción polímero-solvente. En 1944, Flory y Huggins propusieron el modelo del enrejado para describir las soluciones poliméricas e introdujeron el parámetro de interacción, señalando que este incrementa a medida que la fuerza de solvatación del solvente disminuye, entonces, en el sentido termodinámico un buen solvente se caracteriza por contar con un bajo parámetro de interacción. La teoría predice que un polímero se disolverá en un solvente si el parámetro de interacción es menor que un determinado valor crítico, donde a una temperatura dada el valor crítico dependerá del grado de polimerización del polímero disuelto en dicha solución, como lo indica la ecuación 46:

$$X_c = 0.5 \left[1 + \left(\frac{1}{\sqrt{x}} \right)^2 \right] \approx 0.5 + \frac{1}{\sqrt{x}} \quad (46)$$

donde X_c es el valor crítico y x es el grado de polimerización

Por otro lado, los parámetros de solubilidad (δ), son desarrollados para evaluar el comportamiento de los polímeros, donde el valor de éste de acuerdo a la definición de Hildebrand y Scott, es igual a la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, como se muestra en la ecuación 47:

$$\delta = \left(\frac{E^v}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

donde E^v es la energía de vaporización del compuesto y V es el volumen molar del mismo [58, 59, 76, 77].

En los polímeros, este parámetro se determina indirectamente, ya que, no es posible vaporizar estos sin degradarlos químicamente, se aprovecha que los líquidos sólo disuelven a otras sustancias con polaridad muy similar a la suya. Algunos métodos para estimar la solubilidad de los polímeros son: grado de hinchamiento, viscosidad intrínseca, índice de refracción, entre otros. Hansen definió tres parámetros de solubilidad parcial: efectos no polares, efectos polares y puentes de hidrógeno. De esta forma mediante la ecuación 48, se obtiene la densidad de energía cohesiva total, δ_{total}^2 .

$$\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (48)$$

donde d , son los efectos no polares; p , son efectos polares y h , son puentes de hidrógeno.

Entonces, para estimar la afinidad entre el polímero y el solvente, entre la distancia de los parámetros de la solubilidad en el espacio de Hansen y la contribución entálpica del parámetro de Flory-Huggins [76-78], se calcula mediante las ecuaciones 49 y 50:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \quad (49)$$

$$X_h = \frac{V_s}{RT} \left[(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + 0.25(\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + 0.25(\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2 \right] \quad (50)$$

donde δd , δp y δh , son las interacciones de: dispersión, polares y de enlaces de hidrógeno, respectivamente; V_s es el volumen molar del solvente; T la temperatura y R es la constante de los gases ideales.

4.6 Doble capa eléctrica

El estudio en los sistemas electroquímicos está enfocado en los procesos y factores que afectan el transporte de carga en la interfase entre dos o más fases químicas, como lo es el caso de la interfase electrodo/electrolito, donde un electrodo es un conductor electrónico y el electrolito es un conductor iónico [98-100]. En esta interfase en la superficie de los electrodos, ocurren dos procesos simultáneos en los cuales la carga electrónica es transportada por el movimiento de electrones y huecos en la superficie del electrodo y, la carga iónica es conducida por el movimiento de los iones en el electrolito. Este fenómeno comprende la transferencia de electrones a través de la interfase electrodo/electrolito que provoca la oxidación o reducción de las moléculas presentes en la superficie del electrodo. Los procesos que comprenden estos fenómenos están gobernados por la ley de Faraday y son conocidos como *procesos farádicos*. Aquí, la cantidad de masa transformada en un proceso de transferencia de electrones es proporcional a la cantidad de electricidad circulada durante el proceso de la reacción que se lleva a cabo solo bajo ciertas condiciones, ya que una interfase electrodo/electrolito, puede mostrar un cierto intervalo de potenciales donde en algunos puntos no ocurre la transferencia electrónica si las condiciones del sistema no son favorables termodinámica o cinéticamente, permitiendo que ocurra otros procesos, conocidos como *procesos no farádicos*, donde la carga no cruza la interfase pero las corrientes externas pueden fluir de manera transitoria aun cuando las condiciones del sistema cambien causando con ello el fenómeno de adsorción o desorción de las moléculas presentes en la superficie del electrodo afectando la estructura de la interfase de acuerdo con el gradiente de concentración del electrolito que dan origen a la *corriente de doble capa* [98-100].

En la interfase electrodo/electrolito se encuentra la superficie del electrodo en presencia de otras especies como: disolventes, cationes y aniones comprendidos en el electrolito que pueden (o no) estar solvatados por moléculas del disolvente formando una esfera de solvatación a su alrededor, donde a partir de las cargas de los iones o del electrodo se determina la orientación de las moléculas del disolvente, es decir, si la carga del electrodo es positiva, las moléculas del disolvente se

orientan con la carga negativa hacia el electrodo y si la carga del electrodo es negativa las moléculas del disolvente se orientan con la carga positiva hacia el electrodo. Además, dependiendo de la naturaleza del electrodo, los iones de signo contrario se acercarán más a su superficie y en ocasiones esto puede llegar a generar procesos específicos de *quimisorción*. Así mismo, aplicar un potencial contrario al gradiente de concentración del electrolito en la interfase electrodo/electrolito puede generar un proceso de *desorción*, en el cual, la variación del potencial aplica la suficiente energía para desprender a los iones de la superficie del electrodo [99, 101, 102].

La interfase electrodo/electrolito refleja la distribución de los iones en el lado de la solución donde se encuentra la formación de la *doble capa* que identifica una zona especial formada cuando dos fases de diferente composición se ponen en contacto. En una interfase metal/solución se establecen una diferencia de potencial, que va acompañada de una separación de carga: un lado de la interfase se carga positivamente y la otra negativamente. Esta doble capa se compone por la capa de Helmholtz, una capa de iones y solvente en contacto físico con el electrodo y la capa difusa, que contiene una capa de co-iones cercana al electrodo cuya concentración varía respecto a la concentración en el seno de la solución [98-101].

4.6.1 Modelo de Helmholtz-Perrin o modelo de la doble capa rígida.

Helmholtz-Perrin desarrollaron el primer modelo de la doble capa para una interfase metal-solución, suponiendo que la interfase posee una estructura rígida plana con un exceso o falta de electrones en la superficie del metal y una cantidad equivalente de iones de carga contraria que depende del radio iónico de la especie en la solución, donde el espacio geométrico ocupado por los centros de estos iones es conocido como el *plano de Helmholtz* [98, 99, 101]. Por lo tanto, este modelo presupone la existencia no solo de una, sino de dos capas rígidas.

Asimismo, cuando no existen cargas entre el electrodo y el plano de Helmholtz, el potencial eléctrico (ϕ) varía linealmente entre la superficie del electrodo (x) y el plano de Helmholtz (d), como se observa en la Figura 8.

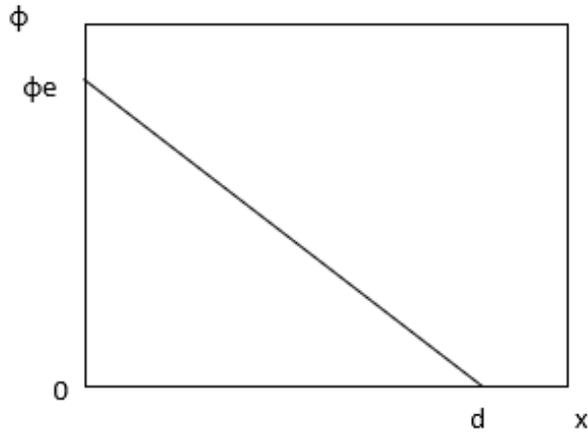


Figura 8. Variación lineal del potencial eléctrico entre la superficie del electrodo y el plano de Helmholtz.

Este modelo establece que la densidad de la carga varía linealmente con respecto al potencial eléctrico, dependiendo únicamente de la constante dieléctrica ϵ del disolvente y del plano de Helmholtz. El valor resultante suele usarse como parámetro ajustable para reproducir los valores experimentales. Además, en el modelo de doble capa rígida sólo se consideran las fuerzas atractivas entre los iones de la solución y la carga del electrodo, originando una disposición rígida de las cargas [98-101].

4.6.2 Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa

El modelo de Gouy-Chapman considera las fuerzas entre los iones de la solución y la agitación térmica que tienden a romper el orden creado por la interacción de estos y el electrodo. La disposición de estos iones a cierta distancia del electrodo genera una estructura difusa conocida como *modelo de la doble capa difusa*, donde el exceso de la carga iónica de la solución no se halla en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo, sino que gradualmente se distribuye desde su superficie hasta el seno de la solución. Aquí, los iones se localizan alrededor del electrodo formando una *capa iónica*, predominando en las cercanías los iones de carga opuesta [98-101].

El modelo predice la disminución exponencial del potencial eléctrico desde la superficie del electrodo hasta el seno de la solución donde se anula, siendo más rápido el decaimiento del potencial al aumentar la fuerza iónica del medio, ya que, se aumentan las cargas de los iones y la capa iónica que rodea al electrodo se hace más compacta, resaltando el potencial eléctrico del electrodo. Así mismo, la fuerza iónica del medio determina la compactibilidad y efectividad de la capa difusa alrededor del electrodo. Además, el modelo introduce la influencia de la concentración y naturaleza del electrolito en el tratamiento de la interfase a través de la fuerza iónica de la solución. Sin embargo, no considera las interacciones intermoleculares, ni la formación de pares iónicos, lo cual podría disminuir la fuerza iónica, tampoco considera que la constante dieléctrica del medio (disolvente) en la interfase puede cambiar notablemente [98-101].

4.6.3 Modelo de Stern

El modelo de Gouy-Chapman combina la doble capa rígida con la doble capa difusa, considerando que los iones pueden acercarse hasta cierta distancia (d) del electrodo dependiendo de su tamaño, por lo que el sistema se comporta de acuerdo al modelo de Helmholtz y la carga se compacta cerca de la frontera del plano externo de Helmholtz. Además, si los iones están solvatados, se adiciona el radio iónico del solvente al espesor de la primera capa, y se considera un espesor extra si hay solvente adsorbido en la superficie del electrodo [98-102].

Al combinar la doble capa rígida con la doble capa difusa se puede determinar la caída del potencial eléctrico donde su valor cae linealmente desde la superficie del electrodo (ϕ_e) hasta el plano de Helmholtz (ϕ_d) donde a partir de éste, caerá en función exponencial hasta anularse en el seno de la solución (x), como se observa en la Figura 9.

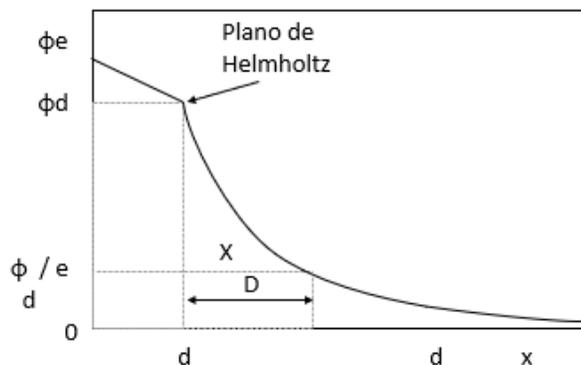


Figura 9. Modelo de la caída del potencial eléctrico en la combinación de la doble capa rígida y la doble capa difusa.

El modelo de Stern, permite a través del plano de Helmholtz considerar el tamaño de la capa iónica, de esta manera el aporte de los iones al potencial del electrodo es menos efectivo que en el modelo de Gouy-Chapman, pudiendo mejorar considerando un plano de Helmholtz para cada tipo de iones, que varía de acuerdo al tamaño de éstos y de las interacciones establecidas con la superficie del electrodo, así, los iones que pudieran quimiadsorberse se sitúan en el plano más cercano al electrodo que los que interactúen únicamente por fuerzas electrostáticas [98-102].

4.7 Caracterización electroquímica del ionómero

A menudo la caracterización electroquímica de las especies electroactivas se lleva a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato/galvanostato. Una celda electroquímica convencional consta de tres electrodos inmersos en una solución electrolítica, un electrodo de trabajo (ET), donde se desarrolla la reacción de interés; un contra electrodo (CE), que permite cerrar el circuito eléctrico y está hecho de un material que no produce sustancias interferentes por electrólisis a la medición y; el electrodo de referencia (ER), que es el electrodo respecto del cual se mide el potencial del ET. La celda electroquímica se llena con una solución de alta fuerza iónica (ácida, alcalina o sal), donde el medio de comunicación en la solución es típicamente acuoso; sin embargo, en el estudio

de materiales con aplicaciones en baterías o supercondensadores, el medio es preferentemente no acuoso. La celda electroquímica es adaptada con un burbujeador, que le permite mantener una atmósfera saturada de la especie de la cual se requiera el estudio o bien, para mantener una atmósfera inerte en el sistema, ya que, debido a la sensibilidad del sistema, otras especies electroactivas no deseadas pueden interferir en la medición [98-100]. La Figura 10 muestra un esquema representativo de una celda electroquímica de tres electrodos con sus respectivos electrodos.

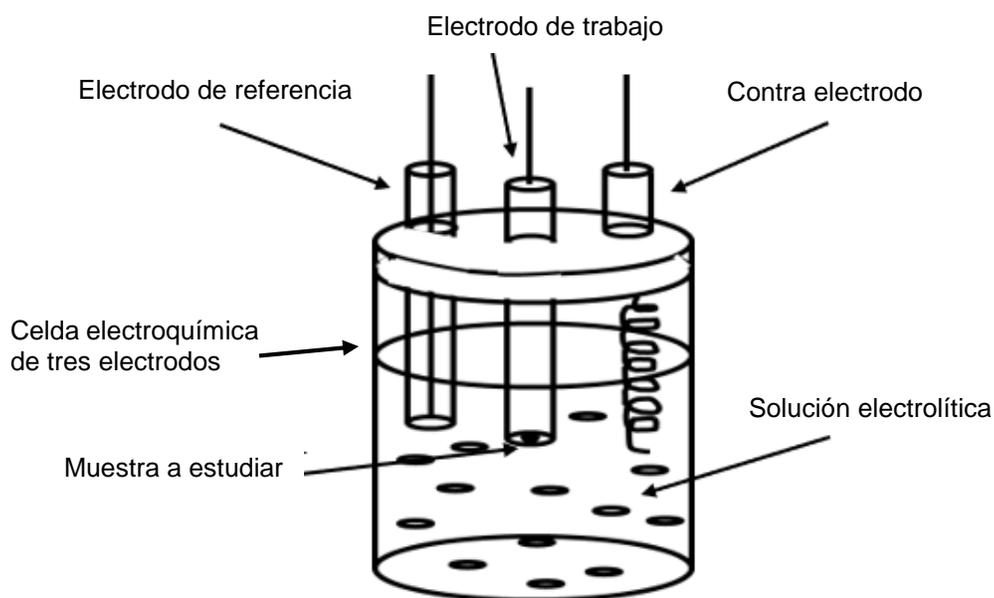


Figura 10. Esquema representativo de una celda electroquímica típica de tres electrodos en solución electrolítica.

El potencióstato es un instrumento comúnmente utilizado para la caracterización electroquímica de reacciones entre distintas fases, donde los materiales comúnmente analizados por estas técnicas, son para aplicaciones como: electrolizadores para celdas de combustible, electrolizadores, baterías y supercondensadores. Este dispositivo electrónico permite modificar el potencial entre el ET y el CE, con el fin de estudiar los cambios que suceden en la interfase entre el ET y el electrolito a partir de la perturbación del potencial, los cuales son

medidos con respecto al ER y, ya que la corriente y el potencial están relacionados funcionalmente, la corriente obtenida es única para cada proceso [100].

4.7.1 Electrodo de disco rotatorio

La técnica del electrodo de disco rotatorio (EDR) se lleva a cabo bajo una solución acuosa en una celda electrolítica de tres electrodos. La técnica se apoya en un sistema de rotación que hace girar sobre su propio eje al ET en el cual se encuentra contenida la muestra de interés, provocando un arrastre viscoso por convección forzada de la solución desde la parte más lejana hasta la superficie del electrodo, que, a su vez es alejada del eje central de rotación debido a la fuerza centrífuga que se produce como consecuencia de la rotación. Este fenómeno garantiza solución fresca en la interfase electrodo/electrolito, por lo que es uno de los mejores métodos para obtener un transporte eficiente de solución fresca a mayor velocidad de rotación del electrodo [98-100].

El estudio de la actividad catalítica de los electrocatalizadores por medio de la técnica de EDR, puede ser afectado debido a distintos parámetros de prueba, tales como: temperatura, velocidad de barrido del potencial, dirección del barrido de potencial, velocidad de rotación, electrolito utilizado, calidad de la capa catalítica, contenido del catalizador y del ionómero en la superficie del electrodo, por lo que se señala la necesidad de un estándar general para desarrollar la evaluación de materiales electrocatalizadores [99].

4.7.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas potenciodinámicas que más se emplea para estudiar sistemas electroquímicos, ya que permite determinar el comportamiento electroquímico y los potenciales de las reacciones de oxidación y/o reducción de una especie en estudio (reacciones redox), en un sistema compuesto de varias fases puestas en contacto. Además, permite el estudio de la estructura de la interfase formada entre éstas,

evaluando entonces la cinética de estas reacciones, donde puede o no, suceder el fenómeno de transporte de carga [98, 99].

La técnica consiste en imponer una variación cíclica del potencial (perturbación del potencial), que puede repetirse un número n de ciclos entre dos potenciales de inversión (rampa de potencial), donde la señal del barrido es triangular, es decir, se establece un potencial de inicio, hasta alcanzar a un potencial requerido, que luego retorna al mismo potencial de inicio, la Figura 11(a) muestra la señal de perturbación que se impone para llevar a cabo la técnica de CV. En este proceso, el potencial aplicado (E) varía con respecto al tiempo (t) a una velocidad ($v = \Delta E/\Delta t$) determinada [98-100].

Al graficar la corriente obtenida en función del barrido de potencial aplicado se obtiene una curva (i vs. E) (voltamperograma cíclico) que depende de distintos parámetros fisicoquímicos y del tiempo para determinar la información sobre de la naturaleza de las distintas fases y la cinética de las reacciones que ocurren en la interfase [100].

La Figura 11(b) muestra un voltamperograma cíclico obtenido por un par redox reversible durante un ciclo de barrido aplicado, donde la especie a estudiar se presenta inicialmente en su forma oxidada (O), por lo que se elige un potencial de barrido que avanza hacia el sentido positivo donde, mientras el potencial aplicado se aproxima al potencial estándar (E^0) característico del proceso redox, la corriente anódica aumenta hasta alcanzar un pico característico de dicho proceso, para obtener el primer medio ciclo. Una vez superando la región de potencial establecido al proceso de la reacción, la dirección del barrido de potencial se revierte, provocando que las moléculas oxidadas y acumuladas cerca de la superficie del electrodo durante el primer medio ciclo, puedan ser reducidas (R) hasta completar el ciclo del potencial, mostrando una señal característica para cada reacción [98-100].

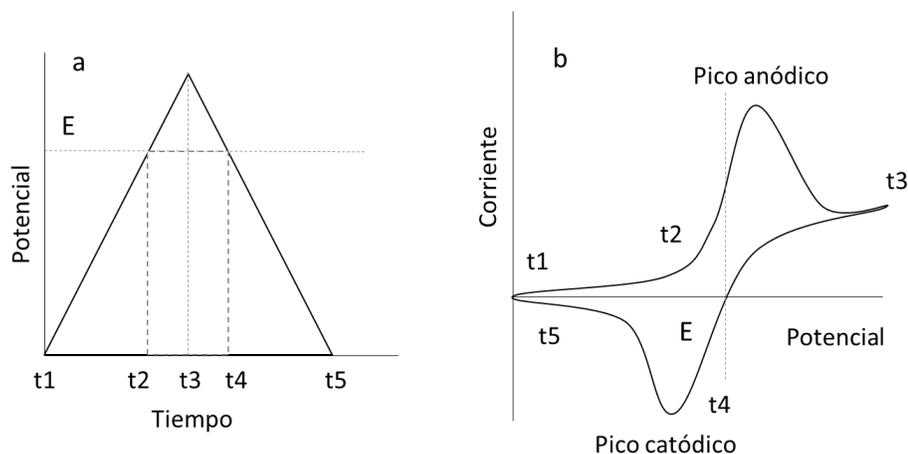


Figura 11. a) Esquema representativo del barrido de potencial establecido al electrodo para desarrollar CV, b) Voltamperograma obtenido a partir de un potencial triangular, esta señal será diferente para cada material analizado.

El número de electrones que cruza la interfase durante el proceso de reacción, está relacionado estequiométricamente con la reacción electroquímica que se desarrolle y es registrada en términos de densidad de carga eléctrica (q), que puede extraerse de las curvas i vs E . A partir de q , se pueden obtener parámetros cuantitativos como el número de electrones intercambiados en la reacción, así como datos estructurales como la fracción de la superficie activa bloqueada por procesos de adsorción/desorción, como se muestra en la ecuación 51:

$$q = \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt \quad (51)$$

donde t es el tiempo y j la densidad de corriente expresada por unidad de área. Teniendo en cuenta la velocidad de barrido v ($\Delta E/\Delta t$), podemos obtener la ecuación 52:

$$q = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} j(E) dE \quad (52)$$

donde, a partir de la integración de las curvas j vs E , a una v dada, se obtiene la densidad de carga expresada en Coulombs por unidad de área ($\mu\text{C cm}^{-2}$).

Los datos obtenidos por esta técnica están relacionados con el potencial redox, la concentración de las especies electroactivas y las velocidades de la

reacción electroquímica que suceden en la interfase de las especies. Además, distingue los procesos relacionados con las especies adsorbidas/desorbidas sobre el ET, siendo posible analizar la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos de transferencia electrónica dadas, así como, el número de electrones transferidos, los coeficientes de difusión de las especies, las constantes de velocidad de las reacciones químicas acopladas a la reacción primaria. Además, permite eliminar impurezas presentes en las muestras de interés y activar las especies electroactivas en la región de la doble capa, entre otros parámetros, por ello, a esta técnica también se le conoce como “activación” [98-100].

4.7.3 Voltamperometría de barrido lineal

La voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) es una técnica potenciodinámica que se emplea para estudiar la interfase de sistemas electroquímicos compuesto de varias fases, ya que aporta información acerca del comportamiento electroquímico de las especies en el sistema. La técnica consiste en imponer una variación lineal del potencial (perturbación del potencial), que dependiendo del fenómeno que se desea estudiar, se impone un barrido de potencial positivo (oxidación) o negativo (reducción), estableciendo un potencial de inicio y un potencial final (rampa de potencial) como se observa en Figura 12(a). Esta técnica al igual que la CV, se desarrolla con ayuda de un potenciostato [98-100].

Al graficar la corriente obtenida en función del barrido del potencial aplicado, se obtiene una curva (i vs. E) (voltamperograma de barrido lineal) que, dependiendo de parámetros fisicoquímicos y del tiempo, se determinan los potenciales a los cuales suceden las reacciones (oxidación o reducción) en las distintas fases, así como la cinética de éstas, la Figura 12(b) muestra una representación del voltamperograma obtenido por la perturbación lineal del potencial. En el proceso de la reacción puede o no, suceder el fenómeno de transporte de carga y los valores obtenidos son registrados como una señal característica de la reacción que depende de la especie estudiada [98-100].

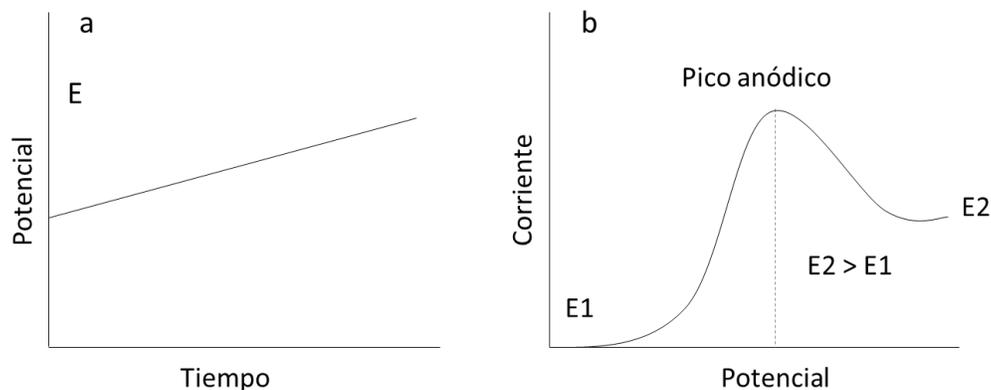


Figura 12. a) Representación del pulso de potencial lineal establecido en la técnica de voltamperometría de barrido lineal, b) respuesta voltamperométrica obtenida al aplicar un potencial al electrodo, esta señal será diferente para cada reacción (oxidación o reducción).

4.8 Hipótesis

La incorporación de un ionómero de intercambio aniónico, con alta resistencia química, térmica y mecánica, en la formulación de la tinta catalítica podría mejorar la estructura de la capa catalítica, así como la conducción de aniones OH^- sobre la superficie de los electrodos electrocatalíticos (ánodo y cátodo), lo cual mejorará las propiedades de la interfase en la capa catalítica, así como, en la interfase electrodo/electrolito en el MEA de la celda de combustible.

5 Metodología Experimental

5.1 Preparación de solución iomérica

Las soluciones ioméricas fueron preparadas empleando un polvo de ionómero comercial (Aemion™, de la marca IONOMR®) y solventes de bajo punto de ebullición. Se prepararon varias soluciones ioméricas con diferentes contenidos de ionómero, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 y 2.50 wt%. El proceso de preparación consistió en disolver la cantidad apropiada del polvo de ionómero de intercambio aniónico en una mezcla de solventes metanol/etanol (1:1 w/w) por medio de agitación mecánica por 2 h. En la Figura 13 se muestra una fotografía de diferentes soluciones ioméricas preparadas con diferentes porcentajes de ionómero disuelto.

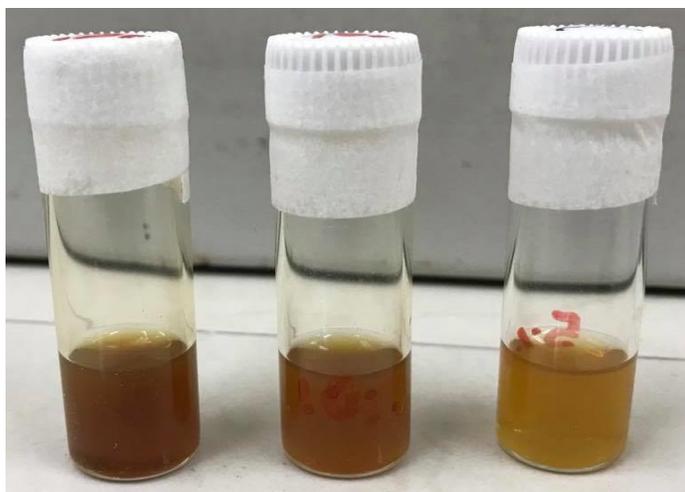


Figura 13. Soluciones ioméricas obtenida después del proceso de disolución.

Adicionalmente se preparó una solución iomérica a partir de una mezcla de un polímero de polisulfona funcionalizado con grupos de amonio cuaternario (PSU-QA) y de un polvo de ionómero comercial (Aemion™, IONOMR®) en relación 50:50 w/w, en contenidos de ionómero de 0.25, 0.10 y 0.05 wt%. Para ello, se preparó una mezcla de solventes etanol/metanol/NMP 1:1:1 w/w/w, que se agitó por ultrasonido durante 20 min. Posteriormente, se añadió a la mezcla de solventes 3.7 mg de un

polvo de PSU-QA correspondientes al 50% del contenido de ionómero de 0.25 wt% de Aemion™ /PSU-QA 1:1 w/w; la mezcla se agitó durante 30 min en ultrasonido y posteriormente se añadió el 50% restante del polímero de Aemion™, y se agitó por 30 min para obtener una solución ionomérica con contenido de ionómero del 0.25 wt% Aemion™/PSU-QA 1:1 w/w. El mismo método fue utilizado para elaborar las soluciones ionoméricas Aemion™/PSU-QA con contenidos de ionómero de 0.10 y 0.05 wt%.

La obtención de la polisulfona modificada se obtuvo mediante lo reportado en la literatura por Salazar y colaboradores [95], y siguiendo el método reportado por Pérez-Prior y colaboradores [94], que consistió en modificar una polisulfona comercial mediante una sustitución electrofílica aromática, por clorometilación utilizando $(\text{HCHO})_n$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ y SnCl_4 como catalizador, llevándose la reacción en CHCl_3 . La funcionalización se llevó a cabo disolviendo 1 g de polisulfona en 30 ml de CHCl_3 bajo una atmósfera inerte, en un matraz bola de tres bocas, añadiendo a la solución polimérica 700 mg de $(\text{HCHO})_n$ para formar una suspensión, posteriormente se añadió gota a gota 0.1 ml del catalizador de SnCl_4 y se dejó reaccionar durante 20 min a temperatura ambiente, después se añadieron gota a gota 3 ml de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ en un intervalo de tiempo de 30 min, y se elevó la temperatura a 55 °C, dejando en reflujo hasta lograr la funcionalización. Posteriormente se precipitó el sólido con metanol y se realizaron varios lavados con metanol para remover el exceso de los reactivos. La incorporación de grupos amino cuaternario se realizó mediante una incorporación química por sustitución nucleofílica, utilizando trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$). Inicialmente, se disolvieron 200 mg de PSU-Cl en 9.8 g de NMP mediante agitación mecánica en un matraz bola, para formar una solución polimérica al 2% en relación masa, luego, se añadió paulatinamente la amina con un exceso del 20% en relación molar, y se elevó la temperatura a 80°C, durante un tiempo de 24 h. Finalmente la polisulfona modificada se precipitó en éter etílico, y se hicieron lavados repetidos para retirar el exceso de reactivos.

5.2 Preparación de Electroodos

La preparación de la tinta catalítica se llevó a cabo disolviendo 1 mg de catalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico 5, 10 y 20 wt%), 275 µL de etanol y 75 µL de solución ionomérica (2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%), previamente preparada. La mezcla fue dispersada por sonicación por 1 h para obtener una mezcla homogénea.

De manera comparativa se elaboraron dos tintas catalíticas modificando los componentes. En una se disolvió 1 mg de catalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico 10 wt%), 275 µL de etanol y 75 µL de solución ionomérica comercial de Nafión (Fuel Cell Store®, 5 wt%), dispersada por sonicación por 1 h. En la otra tinta, se disolvió 1 mg de catalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico 10 wt%), 480 µL de etanol, 750 µL de agua desionizada y 75 µL de solución ionomérica con contenido de ionómero de 0.25 wt%, dispersada por sonicación por 1 h. Las tintas resultantes fueron etiquetadas como 10% Pt-Nafion 5% y 10% Pt-ion 0.25%/Agua.

Además, se elaboró una tinta catalítica disolviendo 1 mg de catalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico 10 wt%), 275 µL de etanol y 75 µL de una solución de ionómero de PSU-QA, con contenido de ionómero de 0.25 wt%, dispersada por sonicación por 1 h. Asimismo, se preparó una tinta catalítica disolviendo 1 mg de catalizador comercial de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico 10 wt%), 275 µL de etanol y 75 µL de solución ionomérica previamente elaborada (0.25, 0.10 y 0.05 wt%), dispersada por sonicación por 1 h. Las tintas catalíticas obtenidas fueron etiquetadas como 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.10% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, respectivamente.

Posteriormente las tintas catalíticas fueron utilizadas para modificar la superficie de un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (EDRCV, 0.2 cm² de área geométrica), depositando con ayuda de una micropipeta una cantidad de 40 µL de tinta catalítica sobre la superficie del electrodo, correspondiendo a un total de 0.115 mg de Pt/C y 0.1736 mg, 0.0683 mg, 0.0340 mg, 0.0169 mg, 0.0067 mg y

0.0033 mg de ionómero en las tintas catalíticas con contenidos del ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25, 0.10 y 0.05 wt%, respectivamente, representando el 152%, 60%, 30%, 15%, 6% y 3%, respectivamente, con respecto al porcentaje de catalizador en la superficie del electrodo. En la Figura 14 se muestra una fotografía del EDRCV modificado con las tintas catalíticas.



Figura 14. Electrodo de disco rotatorio modificado con tinta catalítica sobre su superficie.

5.3 Caracterización electroquímica mediante EDR

La caracterización electroquímica de las tintas catalíticas se realizó por medio de la técnica EDR. Los experimentos para el estudio de la ORR fueron desarrollados bajo condiciones saturadas de oxígeno (O_2), usando un potenciostato marca Biologic modelo VMP-300; para la HOR la solución de trabajo se saturó con hidrógeno (H_2) y se utilizó un potenciostato BASi modelo Epsilon.

Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada en vidrio. La solución de trabajo fue preparada utilizando productos químicos de grado reactivo analítico y agua desionizada calidad Milli-Q ($8\text{ M}\Omega$). Todas las pruebas se corrieron bajo condiciones hidrodinámicas en una solución de trabajo de KOH 0.1 M a temperatura ambiente y presión atmosférica. Antes de cada análisis se realizó un proceso de activación (CV) a los electrodos modificados con las tintas catalíticas, imponiendo 30 ciclos voltamperométricos,

desde -1.5 V hasta 1 V, en KOH saturado con nitrógeno (N₂), a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

La evaluación electrocatalítica del efecto del contenido de ionómero en la cinética de la ORR y HOR, se desarrollaron modificando la superficie del disco de carbón vitreo (EDRCV, 0.2 cm² de área geométrica) con 40 μL de tinta catalítica con cantidades de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25, 0.10 y 0.05 wt%, respectivamente, fungiendo como electrodo de trabajo; se usó un alambre en espiral de platino como contraelectrodo, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl_{sat} (para la evaluación de la ORR) y Hg/HgO/KOH_{sat} (para la evaluación de la HOR). Todos los experimentos se desarrollaron empleando la técnica de EDR manteniendo el burbujeo del respectivo gas durante toda la prueba, en una solución de trabajo de KOH a 0.1 M a temperatura ambiente. Para la ORR las velocidades de rotación del electrodo fueron 0, 100, 250, 500, 750, 1000 y 1600 rpm, y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, bajo una atmosfera saturada de oxígeno; y para la HOR las velocidades de rotación fueron 0, 250, 500, 750, 1000, 1600, 2000, 2500 y 3000 rpm, con una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, bajo una atmosfera saturada de hidrógeno. Todos los potenciales que se reportan en la tesis son referenciados contra el electrodo reversible de hidrógeno (ERH).

6 Resultados y discusiones

6.1 Voltamperometría cíclica

La Figura 15 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los electrodos formulados a partir de diferentes mezclas con distintos contenidos de ionómero de Aemion™ (2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%) con el catalizador de Pt/C (Fuel Cell Store®, contenido metálico 10 wt%), empleando la técnica de EDR en una solución electrolítica de KOH en una concentración de 0.1 M, bajo un ambiente saturado de nitrógeno, a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹. Estos voltamperogramas muestran la respuesta obtenida en corriente-potencial, donde se puede apreciar la señal típica de adsorción/desorción de hidrógeno en la región delimitada de 0.0 V a 0.5 V, es importante mencionar que solo metales como Pt y Pd muestran esta señal típica. Los electrodos con alto contenido de ionómero (2.50 y 1.00 wt%) muestran una baja adsorción/desorción de hidrógeno, lo cual se asocia a un exceso de ionómero que bloquea los sitios activos del catalizador de Pt; sin embargo cuando se disminuye el contenido de ionómero en el electrodo, se observa cómo se definen los picos en la parte catódica y anódica, atribuido a que los sitios activos del catalizador se encuentran más expuestos a las especies electroactivas y comienzan a tener lugar las reacciones sobre la superficie del electrodo [32, 42]. Esto indica que un alto contenido de ionómero en la tinta catalítica puede resultar perjudicial al electrodo, ya que el exceso de este podría generar una película de ionómero muy gruesa sobre la capa catalítica, ocultando a los sitios activos de las partículas del catalizador, provocando que este sea “electroquímicamente inaccesible” por las especies electroactivas presentes en la solución [61]. Por otro lado, un bajo contenido de ionómero resulta en la formación de películas finas de ionómero en la capa catalítica del electrodo, que mejoran la conductividad y difusión de las especies electroactivas sobre la superficie del electrodo, proporcionando además una mayor densidad de sitios activos disponibles en la superficie para llevar a cabo las reacciones electroquímicas correspondientes [32, 42].

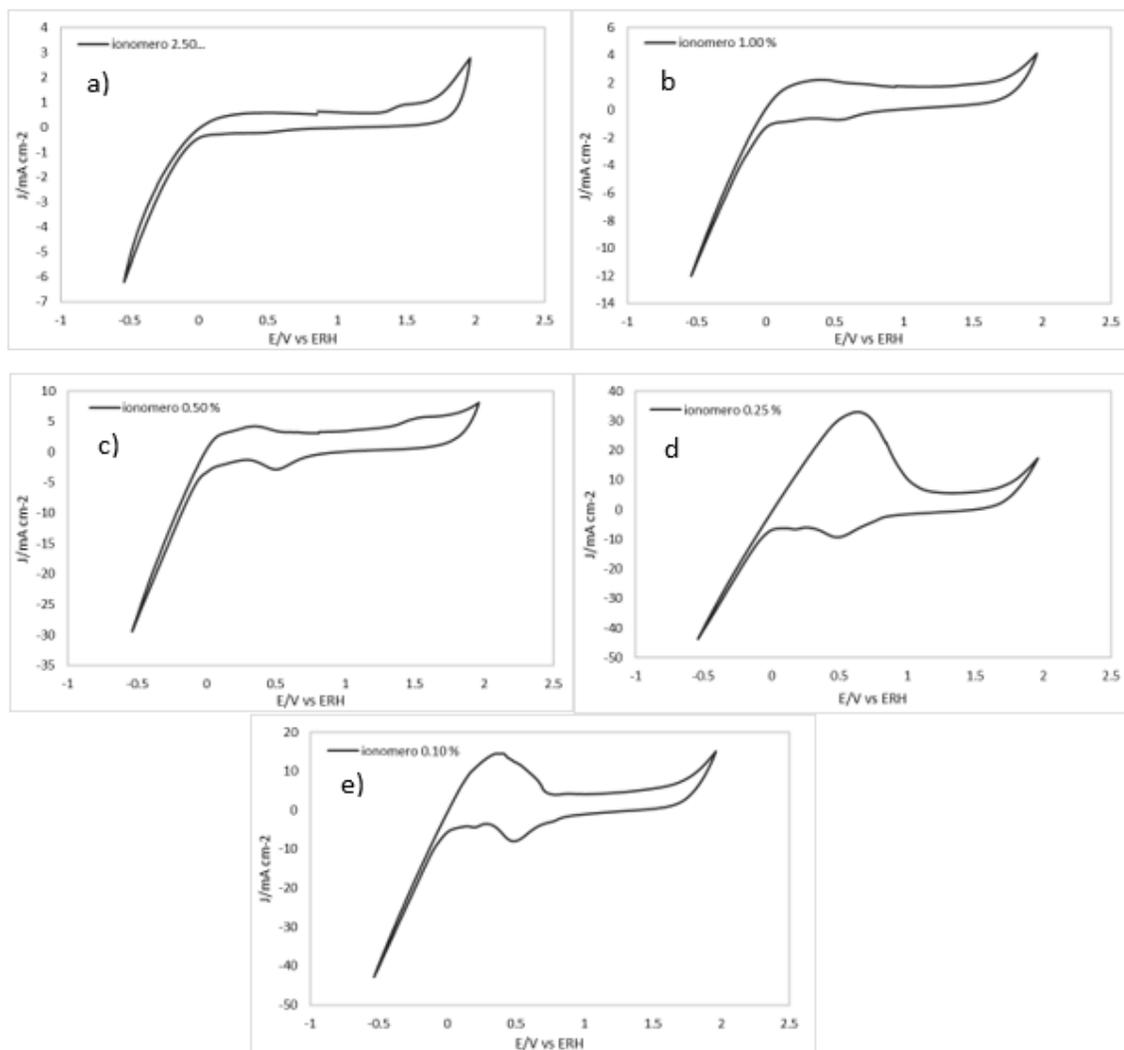


Figura 15. Voltamperogramas cíclicos de las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferentes contenidos de ionómero (a) 2.50 wt%, (b) 1.00 wt%, (c) 0.50 wt%, (d) 0.25 wt% y (e) 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturado con N₂ como electrolito, a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

6.2 Voltamperometría de barrido lineal: Impacto del ionómero en la ORR

6.2.1 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%)

La Figura 16 muestra los voltamperogramas de barrido lineal en corriente-potencial del catalizador comercial de Pt/C a diferentes contenidos de ionómero a 1600 rpm, donde se observan tres regiones distintas de acuerdo al proceso electroquímico que se desarrolla (i) zona de control de activación o de control

cinético, esta zona aparece para los electrodos de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt% en un intervalo de 1 V a 0.70 V dependiendo del contenido de ionómero, mostrando que el potencial de activación (E_{act}) se vuelve más positivo a menor contenido de ionómero en la superficie del electrodo, lo cual se atribuye a una mejor conductividad en el sistema, sugiriendo una menor energía de activación, en estas condiciones la velocidad de rotación del electrodo no influye en la densidad de corriente; (ii) zona de control mixto, aparece al final del potencial de la zona de control cinético y prevalece, hasta valores de aproximadamente 0.45 V, aquí, la densidad de corriente incrementa debido al efecto de la velocidad de rotación y al potencial aplicado al electrodo; y (iii) zona controlada por el transporte de masa, que se presenta desde el final de la zona por control mixto y prevalece hasta antes de la reacción del solvente, aquí la densidad de corriente incrementa al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, pero es independiente del potencial aplicado.

El voltamperograma muestra que los electrodos con “alto contenido de ionómero” (2.50 y 1.00 wt%) presentan un potencial de activación (E_{act}) más negativo, señalando la necesidad de emplear una mayor cantidad de energía para llevar a cabo la ORR, ya que el exceso de ionómero forma películas gruesas sobre las partículas del catalizador que lo cubren parcial o completamente, provocando que los sitios activos en la interfase electrodo/electrolito sean inaccesibles para las moléculas de O_2 , lo que provoca un comportamiento resistivo que limita su actividad catalítica, mostrando densidades de corriente límite difusional (J_{Lim}) con valores de -1.91 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH. Cuando el contenido de ionómero disminuye a 1.00 wt% se muestra un valor de -3.80 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH, por lo que un menor contenido de ionómero permite mejorar la estructura de la capa catalítica y los sitios activos del catalizador comienzan a descubrirse, mejorando la difusión y conducción de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, obteniendo mayor actividad catalítica [6, 61, 66]. Estos efectos mejoran a medida en que disminuye el contenido de ionómero hasta 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, mostrando valores de J_{Lim} de aproximadamente -5.29 , -5.06 y -5.27 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH, respectivamente, mostrando una mayor actividad catalítica para la ORR, debido a que la película de ionómero es más fina y permite una mayor movilidad de especies electroactivas y

una mejor distribución del electrocatalizador en la superficie del electrodo, resultando en una mayor densidad de sitios activos que mejoran la cinética de la reacción, alcanzando un equilibrio que muestra buena difusión de O_2 en la superficie del electrodo debido a la morfología estructural de la capa catalítica.

Desde el punto de vista de la cinética de la reacción, el electrodo con una capa catalítica con un contenido de ionómero de 0.10 wt%, muestra una mayor actividad catalítica, debido a una menor resistencia a la transferencia de masa y de carga en la capa catalítica, lo cual se atribuye a un incremento en el volumen libre fraccional del ionómero en la superficie del electrodo; sin embargo, un contenido tan bajo de ionómero, compromete las propiedades mecánicas de la capa catalítica, la cual puede presentar microdesprendimientos de la superficie del electrodo, por lo que se interpreta como un contenido de ionómero insuficiente para mantener la estabilidad mecánica del electrodo a largo plazo.

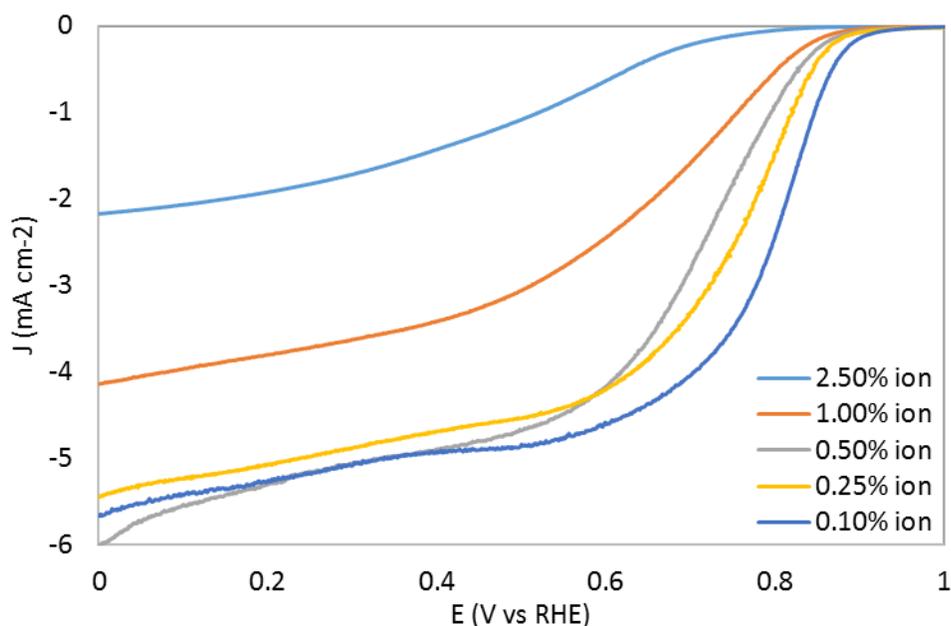


Figura 16. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferente contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O_2 , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

El análisis de Koutecky-Levich (k-L) permite determinar la ruta de la reacción, el número de electrones transferidos (n), el coeficiente de difusión (k) y el orden de la reacción, ya que, bajo condiciones hidrodinámicas, la corriente difusional y la corriente cinética están relacionadas con la velocidad de rotación del electrodo y estos parámetros pueden determinarse a partir del gráfico del inverso de la densidad de corriente total del proceso (J^{-1}) versus el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$), como lo establece la ecuación 12 [29, 99].

La Figura 17 muestra las pendientes de K-L obtenidas para los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, a un potencial de 0.2 V vs ERH, en donde puede apreciarse que las pendientes muestran líneas rectas para todos los electrodos, muy semejantes a la pendiente teórica de transferencia de 4 electrones, sugiriendo una reacción de primer orden y una transferencia electrónica a través de esta ruta, atribuido a la naturaleza catalítica del platino, además, un menor contenido de ionómero en la microestructura porosa de la capa catalítica que se desarrolla en la superficie del electrodo, sugiere una menor resistencia a la transferencia de masa dentro del sistema, optimiza la estructura de la doble capa en la interfase electrodo/electrolito, así como, las propiedades de difusión de O_2 hacia la superficie del electrocatalizador, garantizando una mayor formación de aniones OH^- que mejoran la cinética de la ORR [61]. Por otro lado, la pendiente del electrodo con un contenido de ionómero de 2.50 wt% se asemeja a la pendiente teórica de K-L de 2 electrones, lo cual no es deseable para la aplicación de AEMFC.

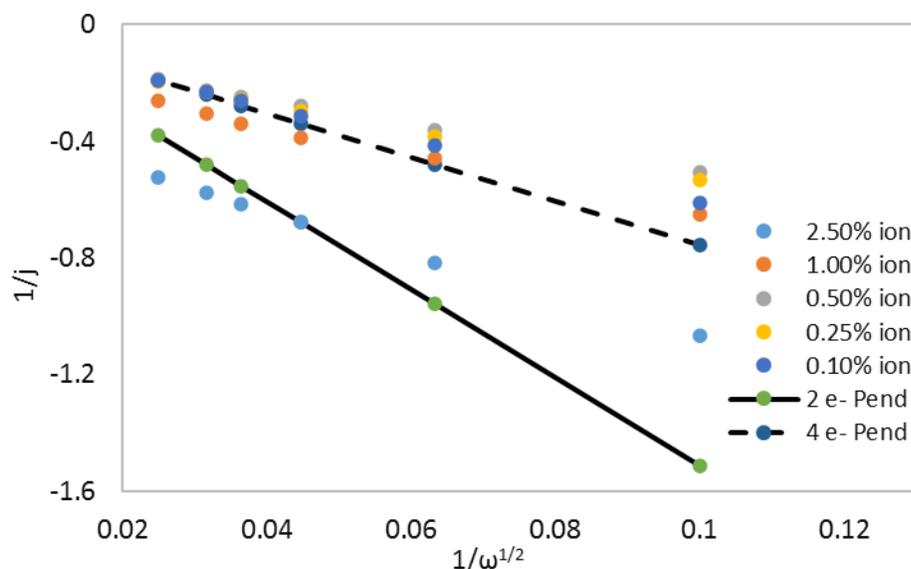


Figura 17. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferente contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a 0.2 V vs ERH, a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 1 se resumen los valores de los parámetros cinéticos de densidad de corriente límite difusional (J_{Lim}), potencial de media onda ($E_{1/2}$), potencial de activación (E_{act}), número de electrones transferidos (n), constante cinética (k) y la pendiente K-L, obtenidos para dichas tintas catalíticas a un potencial de 0.2 V vs ERH, en donde puede observarse que los valores de k aumentan, conforme se disminuye el contenido de ionómero, mostrando una diferencia considerable en sus valores en un rango de $1.51 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ a “alto contenido de ionómero” hasta $9.40 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ a “bajo contenido de ionómero”, debido a que un mayor contenido de ionómero genera canales estrechos y posibles bloqueos de estos, dificultando la difusión del O₂ hacia los sitios activos del electrocatalizador. Por otro lado, un menor contenido de ionómero genera capas catalíticas más finas que generan un incremento en el volumen libre fraccional de la capa catalítica y facilitan la difusión de O₂ y la movilidad de las especies electroactivas en el electrodo. Sin embargo; un contenido de ionómero muy bajo (0.10 wt%) genera un gran volumen libre fraccional en la capa catalítica que resulta en espacios vacíos relativamente grandes, en donde la difusión del O₂ sigue siendo buena, pero la cantidad de especies

electroactivas que interactúan en la superficie de la capa catalítica es menor, por lo que la cinética de la reacción disminuye ligeramente.

Asimismo, una tendencia similar se puede evidenciar en cuanto a los valores del $E_{1/2}$ y del E_{act} para la ORR con un menor contenido de ionómero, mostrando valores más positivos que se relacionan con el incremento de la conductividad del sistema, dada por una menor cantidad de ionómero que cubre a las partículas del electrocatalizador en la estructura de la doble capa, sugiriendo una menor cantidad de energía aplicada para llevar a cabo el proceso de la reacción, lo que resulta en una mayor actividad catalítica para la ORR [61, 62]. Además, el número total aproximado de electrones (n) intercambiados en el proceso de la ORR se estimó en base a la pendiente K-L determinada a partir de las mediciones del EDR. Se encontró que los electrodos con alto contenido de ionómero (2.50 y 1.00 wt%) muestran un valor de n de 1.41 y 2.81 respectivamente, para la posible formación de aniones HO_2^- no deseada en la AEMFC, ya que este anión es muy corrosivo y podría causar daño a la AEM, corroer a los componentes del electrodo y en general causar la pronta degradación de la celda electroquímica. Por otro lado, para los electrodos con bajo contenido de ionómero el valor de n se aproxima a 4, indicando que la transferencia electrónica a menor contenido de ionómero es mejorada, atribuido a la mayor densidad de sitios activos en la capa catalítica, además, se estima que los sustratos de carbono expuestos en la reacción fomentan la reducción del O_2 para generar una reducción paralela de 4 electrones con respecto al electrocatalizador, lo que revela los beneficios de la disminución del contenido de ionómero en la superficie del electrodo.

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O₂.

Ionómero (wt%)	E _{act} (V vs ERH)	E _{1/2} (V vs ERH)	Pend K-L	J _{Lim} (mA cm ⁻²)	n	k (cm s ⁻¹)
2.50	0.69	0.52	-7.22	-1.91	-1.41	1.51x10 ⁻⁴
1.00	0.84	0.66	-5.04	-3.81	-2.81	3.58 x10 ⁻⁴
0.50	0.86	0.70	-4.18	-5.29	-3.91	5.85 x10 ⁻⁴
0.25	0.88	0.75	-4.43	-5.06	-3.74	5.66 x10 ⁻⁴
0.10	0.90	0.79	-5.58	-5.27	-3.89	9.40 x10 ⁻⁴

La pendiente de Tafel (b) se obtiene usando la corriente cinética normalizada con respecto al sobrepotencial aplicado, y brinda parámetros importantes para determinar el mecanismo de una reacción electroquímica, dichos parámetros son dependientes de los potenciales a los cuales se realice el análisis electroquímico y estos pueden ser obtenidos a partir de la ecuación de la pendiente de Tafel, como se muestra en la ecuación 17. Por lo anterior, b en sí misma, es considerada como un indicador del mecanismo de la reacción [29, 30, 97-99].

La Figura 18 muestra las pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos con diferentes contenidos de ionómero, en donde se observaron regiones lineales a distintos sobrepotenciales para cada electrodo, las cuales mostraron valores aproximados de -120, -80 y -60 mV dec⁻¹. Si suponemos que la concentración de las especies electroactivas en la superficie del electrodo permanece sin cambios durante el proceso de la reacción, el valor de b de -120 mV dec⁻¹ a altos sobrepotenciales (aproximadamente 0 ~ 0.85 V vs ERH para los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50, 1.00 y 0.50 wt%, y aproximadamente 0 ~ 0.88 V vs ERH para los electrodos con contenidos de ionómero de 0.25 y 0.10 wt%) sugiere la transferencia del primer electrón como el paso determinante de la velocidad de la reacción (RDS, por sus siglas en inglés), de acuerdo con el mecanismo de transferencia de electrones de la esfera electrocatalítica interna, mientras que b de -80 mV dec⁻¹ a altos sobrepotenciales (aproximadamente 0 ~ 0.8 V vs ERH para los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50, 1.00 y 0.50 wt%) y -60 mV dec⁻¹

(aproximadamente 0.85 V vs ERH para los electrodos con contenidos de ionómero de 0.25 y 0.10 wt%), sugiere la reducción del oxígeno con una pseudo-reacción de dos electrones como el RDS de la reacción. Además, b de -60 mV dec^{-1} sugiere que la limitante de la reacción en la tasa de activación para la ORR en los electrodos, es la migración del ion de oxígeno a un sitio activo del catalizador de Pt [23, 25, 26, 28-30].

La mejor actividad catalítica se observó para el electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt%, mejorando el rendimiento del electrodo en la región de sobrepotencial de Tafel por una aparente mejora estructural obtenida por el bajo contenido de ionómero, que mejora la difusión y conductividad de las especies electroactivas, y además, presenta una mayor densidad de sitios activos disponibles para la ORR en la superficie de la estructura de la capa catalítica del electrodo, dando como resultando, una mejor cinética de reacción.

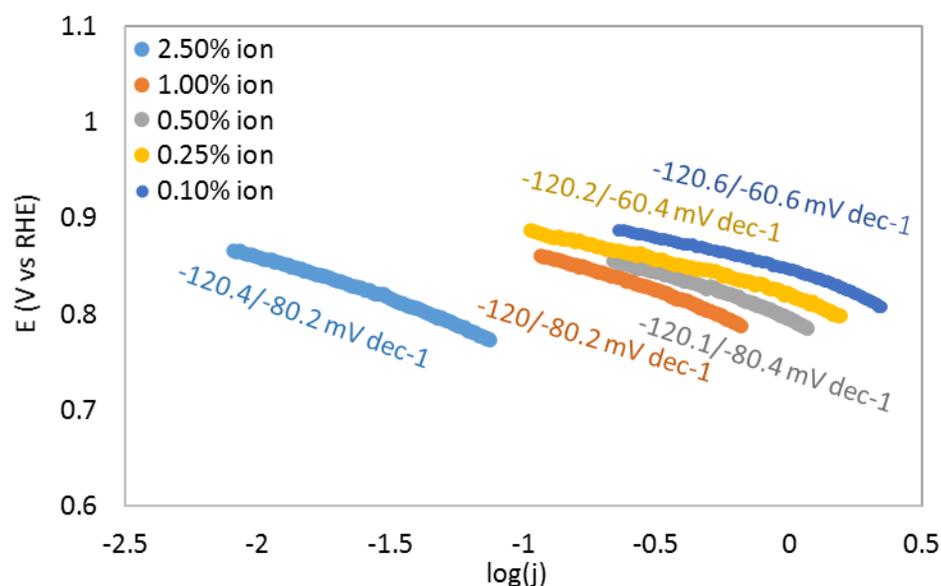


Figura 18. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y diferente contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos de densidad de corriente de intercambio (J_0), el coeficiente de transferencia de carga (α) y la pendiente de Tafel (b), obtenidos para dichos electrodos, en donde se observa que los valores para J_0 incrementan a menor contenido de ionómero, ya que las propiedades de la interfase de la doble capa eléctrica, y la interacción entre las especies electroactivas y los sitios activos del electrocatalizador, mejoran la cinética de la reacción que resulta en una mayor actividad catalítica para la ORR.

Estudios acerca de la cinética de ORR sobre electrodos de platino han determinado pendientes de Tafel con valores de -60, -80, -120 y -150 mV dec⁻¹ a altos potenciales de polarización (0.7 V vs RHE); sin embargo, es posible obtener uno o ambos valores, dependiendo de la ventana del sobrepotencial y del medio en el que se realice el análisis electroquímico [26, 28, 29]. En este caso, para los electrodos a base de un electrocatalizador de platino (10 wt%) en una solución alcalina (KOH 0.1 M) empleando un ionómero de intercambio aniónico, los valores obtenidos para las pendientes de Tafel fueron alrededor de -60, -80 y -120 mV dec⁻¹, resaltando la mayor actividad catalítica para los electrodos con bajo contenido de ionómero.

Los valores obtenidos para α , muestran la influencia del ionómero sobre el valor de la pendiente de Tafel, usualmente α asume un valor de 0.5 y puede verse afectado de acuerdo a los parámetros experimentales y materiales utilizados en la elaboración de la capa catalítica del electrodo, ya que en la interfase electrodo/electrolito se produce transferencia de carga e impacta en la cinética de la ORR. De este modo, el trabajo eléctrico prominente de la transferencia electrónica y la fracción de la diferencia del potencial eléctrico en la interfase electrodo/electrolito, puede ser dependiente de la cantidad de ionómero que cubre a las partículas metálicas del electrocatalizador, ya que, a menor contenido de ionómero, la interacción desarrollada entre estos y las especies electroactivas en electrolito tiene una mayor relevancia. En este caso, los electrodos mostraron un valor para α de aproximadamente 0.49.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec ⁻¹)	Pend Tafel (mV dec ⁻¹)	J ₀ (mA cm ⁻²)	α
10	2.50	-120.4	-80.2	5.04x10 ⁻⁶	0.49
10	1.00	-120.0	-80.2	4.05x10 ⁻⁷	0.49
10	0.50	-120.1	-80.4	2.40x10 ⁻⁷	0.49
10	0.25	-120.2	-60.4	1.48x10 ⁻⁷	0.49
10	0.10	-120.6	-60.6	8.88x10 ⁻⁸	0.49

6.2.2 Electrocatalizador de Pt/C (5 wt%)

La Figura 19 muestra los voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para los electrodos con un contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt% y un electrocatalizador de Pt/C (5 wt%), ubicando las 3 zonas señaladas para dichas curvas en un intervalo de (i) zona de control cinético, de 1 a 0.7 V vs ERH, aproximadamente, para 2.5 wt%, y de 1 a 0.87 V vs ERH aproximadamente, para 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%; (ii) la zona de control mixto, aparece desde el final de la zona de control cinético y prevalece hasta valores aproximados a 0.55, 0.53, 0.52, 0.50 y 0.48 V vs ERH respectivamente, y puede observarse un incremento en la densidad de corriente atribuido al incremento del sobrepotencial (ya que la densidad de corriente obtenida es dependiente del sobrepotencial aplicado) y a la velocidad de rotación del electrodo (que mantiene la disposición de reactivos nuevos en la superficie del electrodo); y (iii) la zona controlada por el transporte de masa, se presenta al final de la zona de control mixto y prevalece hasta 0 V vs ERH. Aquí, el electrodo con un contenido de ionómero de 0.25 wt% muestra una mayor actividad catalítica para la ORR en comparación con los demás electrodos, incluso contra el electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt%, ya que esta zona es controlado por la capacidad de transporte de masa, un contenido de ionómero muy baja en la capa catalítica del electrodo, desarrolla una capa microporosa con un volumen libre fraccional muy alto, provocando que la conductividad en la superficie del electrodo disminuya ligeramente, afectando la actividad catalítica del electrodo.

Los voltamperogramas muestran que el alto contenido de ionómero (2.50 wt%) resulta en una baja actividad catalítica mostrando valores bajos de densidad de

corriente (-0.75 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH), contrario a los electrodos con bajo contenido de ionómero 0.25 y 0.10 wt%, que muestran una mayor actividad mostrando valores de densidad de corriente de -5.26 y -5.13 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH, respectivamente, atribuido a que un menor contenido de ionómero desarrolla una microestructura mayormente porosa en la capa catalítica del electrodo que favorece a la movilidad de las especies electroactivas en el interior del electrodo, lo que resulta en una mejor cinética de reacción [12]. Asimismo, puede observarse que los valores de densidad de corriente de los electrodos mostrados en la Figura 19 son ligeramente menor a los valores mostrados por los electrodos de la Figura 18, lo cual se atribuye a la disminución del contenido de electrocatalizador de Pt en la superficie del electrodo, variando el contenido del electrocatalizador entre 5 y 10 wt% respectivamente, lo cual impacta en la interacción electrostática en la interfase electrodo/electrolito, disminuyendo la energía de adsorción del O_2 sobre la superficie del electrocatalizador a menor contenido de ionómero. Además, un mayor contenido de catalizador en la capa catalítica supone un mayor número de sitios activos disponibles para desarrollar la ORR, con lo que se mejora la cinética de la reacción.

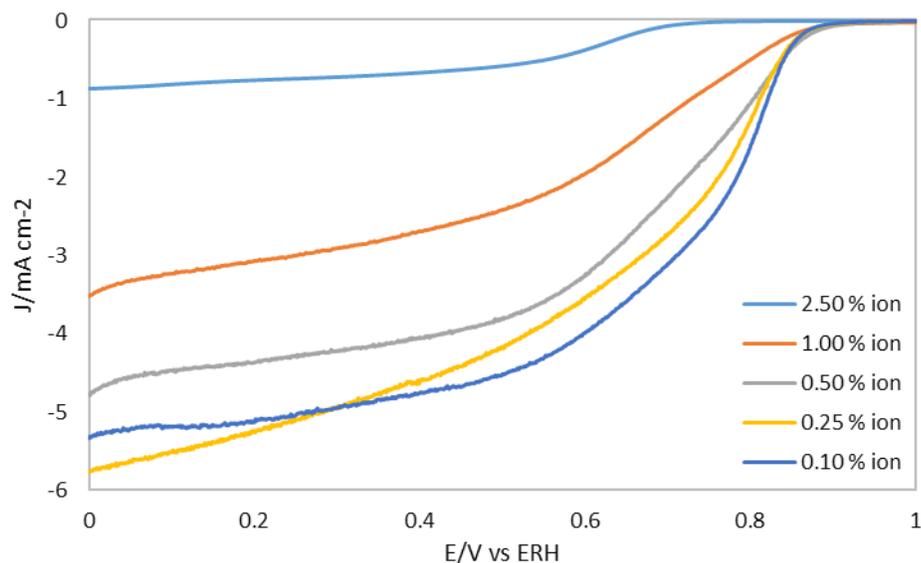


Figura 19. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O_2 , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

La Figura 20 muestra las pendientes K-L obtenidas para estos electrodos a un potencial de 0.2 V vs ERH, en donde las pendientes muestran líneas rectas para todos los electrodos, indicando reacciones de primer orden. Aquí, la pendiente para el electrodo con contenido de ionómero de 2.50 wt% muestra mayor inclinación hacia la pendiente teórica de 2 electrones, lo cual sugiere una transferencia electrónica por esta ruta. Por otro lado, las pendientes K-L para el resto de los electrodos muestran una mayor similitud a la pendiente teórica de 4 electrones, sugiriendo que la transferencia electrónica se lleva a cabo por medio de esta ruta. Algunos estudios sugieren que es posible determinar la transferencia electrónica por medio de 2 o 4 electrones en el mismo electrodo y bajo las mismas condiciones, dependiendo únicamente del sobrepotencial en el que se realice el análisis [30]. En este caso, los estudios realizados a 0.2 V vs ERH muestran que los electrodos con mayor contenido de ionómero presentan una cinética de reacción más complicada, atribuido principalmente a las propiedades de la estructura de la doble capa, debido a que a alto de ionómero, la interacción electroestática entre el catalizador y el O_2 presente en la solución es menos significativa en comparación al bajo contenido de ionómero, además, a mayor contenido de ionómero una mayor cantidad de sitios activos del catalizador son bloqueados, lo que genera que el transporte electrónico entre estos sea más complicado.

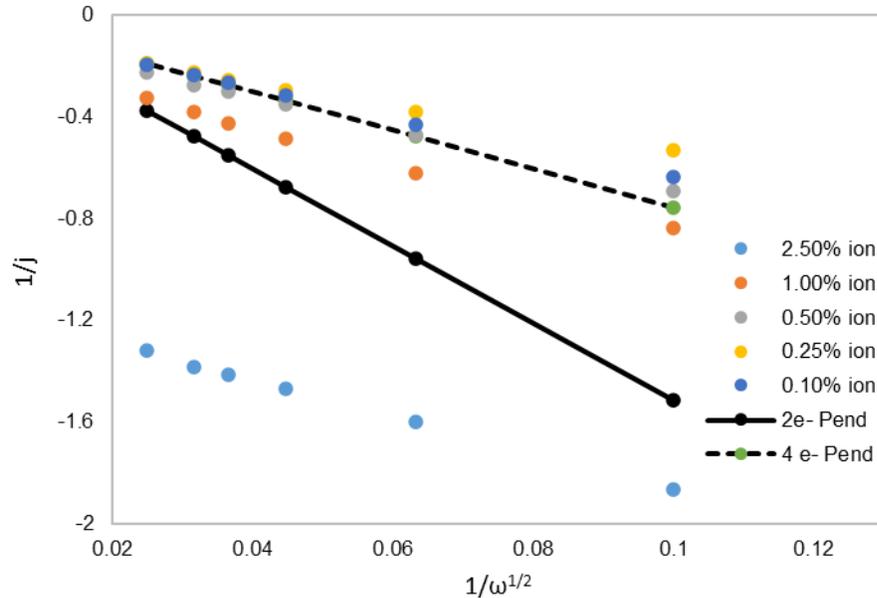


Figura 20. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y diferentes contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a 0.2 V vs ERH, una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 3 se resumen los valores de los parámetros cinéticos (J_{Lim} , $E_{1/2}$, E_{act} , n , y k) y de la pendiente K-L, obtenidos para los electrodos con diferentes contenidos de ionómero a un potencial de 0.2 V vs ERH, en donde se observa que los valores de k aumentan al disminuir el contenido de ionómero, lo que indica una mayor difusión de O₂ (10.12×10^{-4} cm s⁻¹) hacia la superficie del catalizador a menor contenido de ionómero (0.10 wt%). El mismo efecto es observado para el parámetro de J_{Lim} , en donde el electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt% muestra la mayor actividad catalítica con un valor de J_{Lim} de -5.26 mA cm⁻². Por otro lado, un comportamiento similar se puede observar en cuanto a los valores del $E_{1/2}$ y del E_{act} , mostrando valores más positivos a menor contenido de ionómero, que se atribuyen a la disminución de la resistencia óhmica en la estructura de la doble capa, dada por las películas más finas de ionómero que se forman en la superficie del electrocatalizador, lo que sugiere el empleo de menor energía para llevar a cabo el proceso de la reacción. Además, los valores calculados de n para los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50 y 1.00 wt% fueron 0.56 y 2.26, respectivamente, lo cual sugiere una reducción parcial del O₂ por una ruta de 2 electrones con la

formación de aniones HO_2^- , lo cual se atribuye al menor número de sitios activos en la superficie del electrodo; sin embargo, tales valores de n expresan que los aniones HO_2^- se descomponen o reducen en la capa activa, adicionalmente, el sustrato de carbono también reduce el oxígeno en una ruta paralela de 4 electrones. Por otro lado, los electrodos con contenidos de ionómero de 0.50, 0.25 y 0.10 wt% mostraron valores de n de 3.23, 3.88 y 3.79, respectivamente, indicando que el proceso de reducción de O_2 empleando un electrodo modificado con menor contenido de ionómero en la capa catalítica, se inclina por la ruta de transferencia electrónica de 4 electrones favoreciendo la formación directa de aniones OH^- .

En el caso de los electrodos con contenido de catalizador de 5 wt%, el número correspondiente de electrones transferidos en el proceso de reducción de las moléculas de oxígeno, es ligeramente menor a los valores obtenidos por el electrodo con contenido de catalizador de 10 wt%, en donde el mayor contenido de catalizador provee de un mayor número de sitios activos en la superficies del electrodo, además, la interacción entre los adsorbatos y los sustratos catalíticos mejora en los electrodos con mayor contenido de catalizador y proporciona una mayor energía de adsorción para dichos electrodos. Por el contrario, en los electrodos con contenido de catalizador del 5 wt% se localiza una menor cantidad de sitios catalíticamente activos, además, las fuerzas de Van der Waals proporcionada por los adsorbatos de ionómero y la fuerza electrostática entre el catalizador y el aglutinante de ionómero, producen una redistribución notable de la carga en la superficie del catalizador que puede restringir la actividad catalítica de este.

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O₂.

Ionómero (wt%)	E _{act} (V vs ERH)	E _{1/2} (V vs ERH)	Pend K-L	J _{Lim} (mA cm ⁻²)	n	k (cm s ⁻¹)
2.50	0.68	0.59	-7.22	-0.76	0.56	4.61x10 ⁻⁵
1.00	0.83	0.65	-6.81	-3.06	2.26	3.06x10 ⁻⁴
0.50	0.87	0.70	-6.19	-4.37	3.23	6.85x10 ⁻⁴
0.25	0.87	0.71	-4.52	-5.26	3.88	6.07x10 ⁻⁴
0.10	0.87	0.74	-5.89	-5.13	3.79	10.12x10 ⁻⁴

La Figura 21 muestra las pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos con Pt/C y diferentes contenidos de ionómero 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, en donde se observan dos regiones lineales a distintos sobrepotenciales, mostrando valores aproximados a -120, -100 mV dec⁻¹ a altos sobrepotenciales en un rango de alta densidad de corriente, y -80 y -60 mV dec⁻¹ para bajos sobrepotenciales en un rango de menor densidad de corriente. La existencia de dos pendientes se explica en términos de la cobertura de la superficie del electrodo por moléculas de oxígeno adsorbidas [23, 28-30]. El valor de b de -120 mV dec⁻¹ (a ~0.65 V vs ERH a alta densidad de corriente para el electrodo con contenido de ionómero de 2.50 wt%, a ~0.82 V vs ERH a baja densidad de corriente para los electrodos con contenidos de ionómero de 1.00 y 0.50 wt% y a una menor densidad de corriente para los electrodos con contenidos de ionómero de 0.25 y 0.10 wt%) sugiere que la transferencia del primero electrón es el RDS de la reacción. Asimismo, el valor de b de -100 mV dec⁻¹ (a ~0.7 V vs ERH a alta densidad de corriente para el electrodo con contenido de ionómero de 2.50 wt%) y -80 mV dec⁻¹ (a ~0.86 V vs ERH a baja densidad de corriente para los electrodos con contenidos de ionómero de 1.00 y 0.50 wt%) sugieren una transferencia multi-electrónica (2 electrones) como el RDS de la reacción de acuerdo con el mecanismo de transferencia de electrones de la esfera electrocatalítica externa. Por otro lado, el valor de b de -60 mV dec⁻¹ (a ~0.86 V vs ERH a una menor densidad de corriente para los electrodos con contenidos de ionómero de 0.25 y 0.10 wt%) sugiere una reducción parcial de las moléculas de oxígeno por medio de dos electrones como RDS de la reacción.

En la Figura 21 se observa que la actividad catalítica del electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt% es ligeramente mayor que la actividad del electrodo con contenido de 0.10 wt%, y mayor que el resto de los electrodos, ya que se observa que la pendiente para el electrodo con contenido de 0.25 wt% se encuentra a un menor sobrepotencial (0.84 V vs ERH) y en una región de mayor densidad de corriente. Por otro lado, la pendiente del electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt% se encuentra a un sobrepotencial de 0.83 V vs ERH y una región de menor densidad de corriente, lo que revela el mejor rendimiento para el electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt%, lo que se atribuye a una microestructura con mejor difusión y conductividad de las especies electroactivas, mejor transferencia de carga y masa, y mayor densidad de sitios activos en la superficie del electrodo.

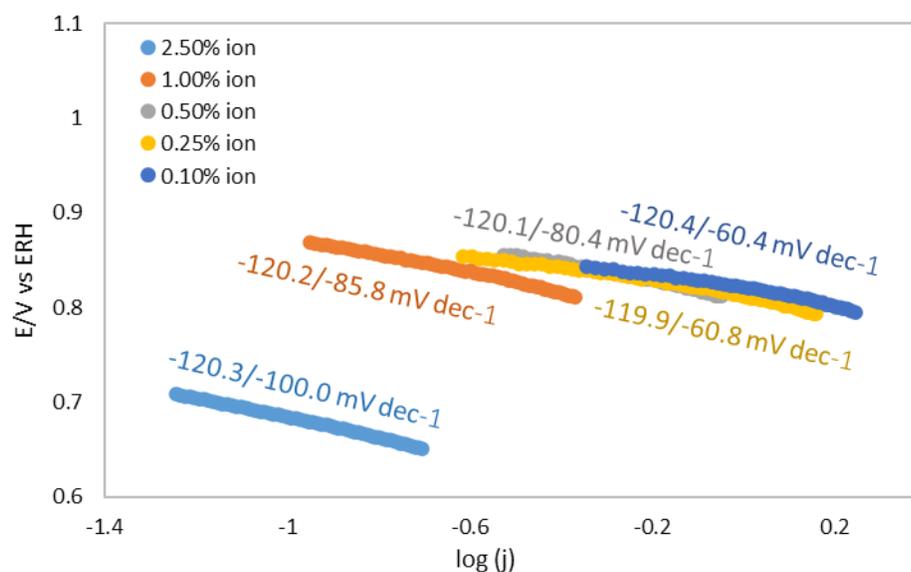


Figura 21. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 4 se muestran los parámetros cinéticos (J_0 , α y b) obtenidos para dichos electrodos, en donde se observa que los valores de J_0 incrementan al disminuir el contenido de ionómero en la superficie del electrodo, debido a una mejor

evolución estructural del aglutinante de ionómero en la micromorfología de la capa catalítica, donde este actúa como un buen dispersante del catalizador y la fuerza de Van der Waals y la repulsión electrostática entre estos se regulan evitando la aglomeración del ionómero tanto como del catalizador, permitiendo un mayor número de sitios activos, mientras promueve una mayor interacción entre estos y las especies electroactivas en la TFB, mejorando la velocidad de transporte de iones, electrones y masa, que facilita la cinética de la reacción, lo que resulta en una mayor actividad catalítica para la ORR.

En este caso, para los electrodos mostraron valores de b de alrededor de -60, -80, -100 y -120 mV dec^{-1} , resaltando la mayor actividad catalítica para los electrodos con bajo contenido de ionómero. Además, los valores obtenidos para α mostraron valores alrededor de 0.49 y pueden verse afectados por la interacción de los materiales en la interfase electrodo/electrolito, pudiendo ser dependiente de la cantidad de ionómero en la superficie del electrodo.

Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	J₀ (mA cm⁻²)	α
5	2.50	-120.3	-100.0	1.99×10^{-5}	0.49
5	1.00	-120.2	-85.8	4.18×10^{-7}	0.49
5	0.50	-120.1	-80.4	2.01×10^{-7}	0.49
5	0.25	-119.9	-60.8	1.67×10^{-7}	0.49
5	0.10	-120.4	-60.4	1.40×10^{-7}	0.49

En este caso, los valores obtenidos por los electrodos con contenido de catalizador de Pt de 5 wt%, son ligeramente menores a los valores obtenidos por los electrodos con contenido de catalizador de Pt de 10 wt%, atribuido a que un contenido de Pt de 10 wt% en la superficie del electrodo provee una mayor densidad de sitios catalíticamente activos, además modifica la energía de adsorción y la actividad catalítica del electrodo, las cuales se deciden principalmente por la adsorción del ionómero aglutinante sobre la superficie del catalizador, además las

energías de repulsión y de Van der Waals resultantes de la variación del contenido de ionómero como de catalizador, afectan la interacción de estos en la superficie del electrodo, dando origen a la formación de la micromorfología de la capa catalítica con un mejor efecto estructural, que facilita el entorno de la catálisis en el interior y en la superficie del electrodo, debido a un mayor flujo iónico, mayor transferencia de masa y carga, y a una mayor frecuencia de rotación de las especies electroactivas, que en conjunto promueven el desarrollo de una catálisis mayormente homogénea que mejora la cinética de la reacción en la superficie del electrodo.

6.2.3 Electrocatalizador de Pt/C (20 wt%)

La Figura 22 muestra los voltamperogramas de barrido lineal obtenidos por los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt% y un electrocatalizador de Pt/C (20 wt%), donde las tres zonas identificadas se observan en un intervalo de (i) zona de control cinético, aparece de 1 V a 0.7, 0.88, 0.88, 0.95 y 0.85 V vs ERH, respectivamente, en esta zona puede verse que a medida que se reduce el contenido de ionómero en la superficie del electrodo, el potencial de activación (E_{act}) del electrodo decrece (valor más positivo), atribuido al incremento de la carga en la interfase electrodo/electrolito dada por una mayor densidad de sitios activos disponibles en la superficie del electrodo; (ii) zona de control mixto, aparece desde el final de la zona de control cinético y prevalece hasta 0.5, 0.6, 0.61, 0.66 y 0.58 V vs ERH, respectivamente, se observa que al disminuir el contenido de ionómero en la capa catalítica, la densidad de corriente se beneficia con la velocidad de rotación del electrodo, debido a que un menor contenido de ionómero proporciona un volumen libre fraccional mayor que promueve una mayor porosidad en la capa catalítica, por lo que la velocidad de rotación del electrodo favorece a la difusión del O_2 hacia el interior de la capa catalítica, así como, a la superficie del catalizador, dando como resultado una mejor actividad catalítica; y (iii) zona controlada por el transporte de masa, aparece desde el final de la zona de control mixto y prevalece hasta 0 V vs ERH, en donde, puede observarse que el aumento

de la porosidad en la capa catalítica dada por un menor contenido del ionómero, permite obtener un mejor transporte de masa en el electrodo que resulta en una mayor actividad catalítica, mostrando un valor de J_{Lim} de -6.09 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH para el electrodo con contenido de ionómero de $0.25 \text{ wt}\%$. Por otro lado, el valor de J_{Lim} decrece para el electrodo con contenido de ionómero de $0.10 \text{ wt}\%$, debido a que uno de los principales objetivos del ionómero aglutinante es actuar como un buen dispersante del catalizador; sin embargo, un contenido de ionómero muy bajo es insuficiente para desarrollar cierta función con un alto contenido de catalizador, por lo que, debido a la alta energía superficial de las partículas del catalizador de Pt, estas tienden a aglomerarse por sí mismas, lo que resulta en una disminución de los sitios activos disponibles para realizar la catálisis de la reacción, lo cual provoca un disminución considerable en la actividad catalítica del electrodo.

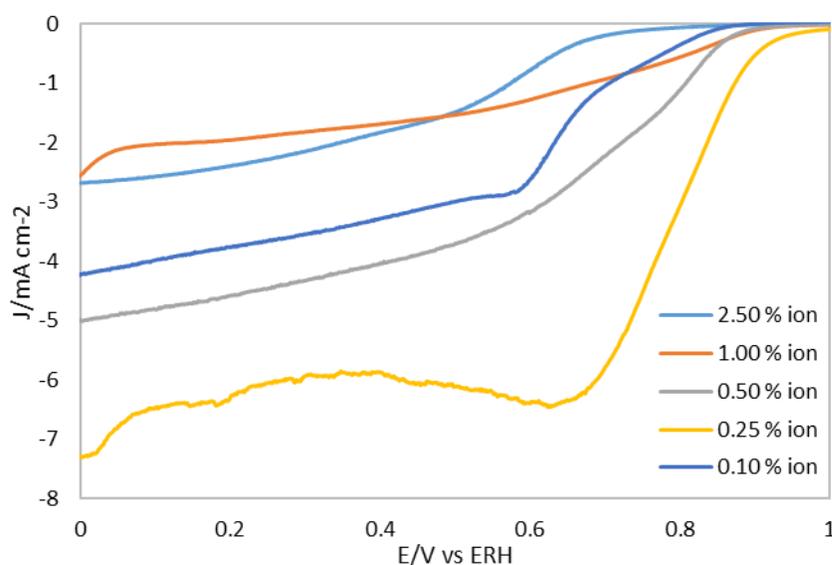


Figura 22. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenido de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O_2 , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

En la Figura 23 se presentan las pendientes de K-L obtenidas para los electrodos con un catalizador de Pt (20 wt%) y diferentes contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, a un potencial de 0.2 V vs ERH, en donde pueden observarse líneas rectas paralelas para todos los electrodos, las cuales bajo

condiciones hidrodinámicas presentan una buena relación entre la densidad de corriente total del proceso (J^{-1}) y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$), sugiriendo un mecanismo de reacción de primer orden. Además, los electrodos con bajo contenido de ionómero presentan mayor semejanza a la pendiente teórica de transferencia de 4 electrones, lo cual sugiere un mecanismo transferencia electrónica a través de esta ruta. Sin embargo, las pendientes para los electrodos con contenido de ionómero alto (2.50 y 1.00 wt%) se asemejan ligeramente a la pendiente teórica de K-L de 2 electrones, la cual da paso a la formación de aniones HO_2^- que se mantienen adsorbidos en la superficie del catalizador y pueden ser reducidos posteriormente por medio de 2 electrones. Entonces, es imprescindible señalar que en el medio alcalino la formación del HO_2^- se desarrolla inmediatamente después de llevarse a cabo la ORR debido a la ausencia del O_2 en la superficie del electrodo, esto por el efecto cinético del mecanismo de transferencia de electrones de la esfera electrocatalítica externa, lo cual revela la ventaja de realizar la ORR en medio alcalino, ya que, se mejora la estabilidad del anión HO_2^- intermediario en el sitio activo del catalizador y permite una ORR por una aparente transferencia completa de 4 electrones.

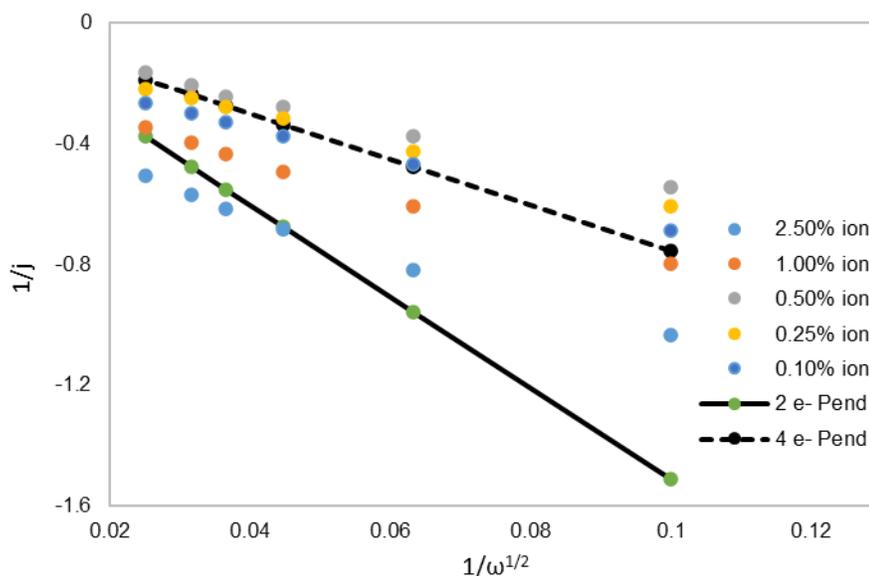


Figura 23. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O_2 , a 0.2 V vs ERH, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

En la Tabla 5 se resumen los valores de los parámetros cinéticos (J_{Lim} , $E_{1/2}$, E_{act} , n , y k) y de las pendientes K-L, obtenidos para dichos electrodos a un potencial de 0.2 V vs ERH, se observa que los valores de k aumentan en un rango de $1.48 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ hasta $9.97 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, mostrando una mayor difusión de O_2 a menor contenido de ionómero. Asimismo, se observa un efecto similar para los valores de J_{Lim} , donde el electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt% muestra la mayor actividad catalítica (-6.09 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH), que se atribuye principalmente a una mayor densidad de sitios activos en la superficie del electrodo, que además generan una mayor energía de adsorción para las moléculas de O_2 facilitando la ORR. Los valores del $E_{1/2}$ y del E_{act} son más positivos a menor contenido de ionómero, debido al incremento de la energía de adsorción del catalizador, que facilita la transferencia electrónica en la interfase electrodo/electrolito. Los valores de n para los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50 y 1.00 wt% fueron 1.77 y 1.45, respectivamente, lo cual sugiere una reducción parcial del O_2 por una ruta de 2 electrones y la formación de aniones HO_2^- , además de la reducción de estos mediante dos electrones en la esfera electrocatalítica externa para una transferencia global aparente de 4 electrones. Por otro lado, los valores de n para los electrodos con contenidos de ionómero de 0.50, 0.25 y 0.10 wt% fueron cercanos a 4 electrones, indicando que el proceso de reducción de O_2 con un catalizador de Pt (20 wt%) y bajo contenido de ionómero, se dirige por la ruta de transferencia electrónica de 4 electrones, favoreciendo la formación directa de aniones OH^- .

En este caso, los electrodos con contenido de catalizador de 20 wt% muestran un valor ligeramente mayor en los parámetros obtenidos mediante el análisis de K-L con respecto a los electrodos con contenidos de catalizador de 10 y 5 wt%, principalmente atribuidos al mayor contenido de catalizador en la superficie del electrodo, la cual provee de un mayor número de sitios activos, los cuales modifican la interacción entre los adsorbatos y los sustratos catalíticos, y proporciona una mayor energía de adsorción en la superficie del electrodo. Además, la dispersión del mayor contenido de catalizador y el ionómero en la superficie del electrodo, genera una capa catalítica con mayor actividad catalítica debido a las

fuerzas de Van der Waals y la fuerza electroestática resultante de la interacción entre el catalizador y el ionómero aglutinante.

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O₂.

Ionómero (wt%)	E _{act} (V vs ERH)	E _{1/2} (V vs ERH)	Pend K-L	J _{Lim} (mA cm ⁻²)	n	k (cm s ⁻¹)
2.50	0.67	0.55	-7.23	-2.39	-1.77	2.18x10 ⁻⁴
1.00	0.85	0.68	-6.96	-1.96	-1.45	1.48x10 ⁻⁴
0.50	0.85	0.69	-5.25	-4.57	-3.38	6.10x10 ⁻⁴
0.25	0.91	0.77	-4.99	-6.09	-4.50	9.97x10 ⁻⁴
0.10	0.85	0.64	-5.58	-3.76	-2.78	4.24 x10 ⁻⁴

La Figura 24 muestra las pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos con Pt/C (20 wt%) y diferente contenido de ionómero 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, en donde se observan dos pendientes de acuerdo con la cantidad de moléculas de O₂ circundante a la superficie del electrodo, mostrando valores aproximados a -150 mV dec⁻¹ a altos sobrepotenciales en un rango de alta densidad de corriente para el electrodo con contenido de ionómero de 2.50 wt%, y -120 mV dec⁻¹ para 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt% a bajos sobrepotenciales en un rango de menor densidad de corriente, sugiriendo que la transferencia del primero electrón es el RDS de la reacción. Asimismo, b muestra valores de -180 mV dec⁻¹ a un menor sobre potencial y baja densidad de corriente para el electrodo con contenido de ionómero de 2.50 wt%, y -90 y -80 mV dec⁻¹ a baja densidad de corriente y en una región de baja densidad de corriente para el resto de los electrodos, sugiriendo una transferencia multi-electrónica por una vía de 2 electrones como el RDS de la reacción, de acuerdo con el mecanismo de transferencia de electrones de la esfera electrocatalítica externa. El alto valor de b se atribuye a la mayor energía de adsorción en la superficie del electrodo, debido principalmente al mayor contenido de catalizador (20 wt%) a diferencia de los electrodos con contenidos de catalizador de 10 y 5 wt%, el cual desarrolla una capa catalítica con una mayor energía eléctrica

en la interfase de la frontera de la triple fase. Que mantiene con mayor durabilidad a las especies formadas o reducidas en la superficie del catalizador, lo que causa un bloqueo momentáneo de los sitios catalíticos activos.

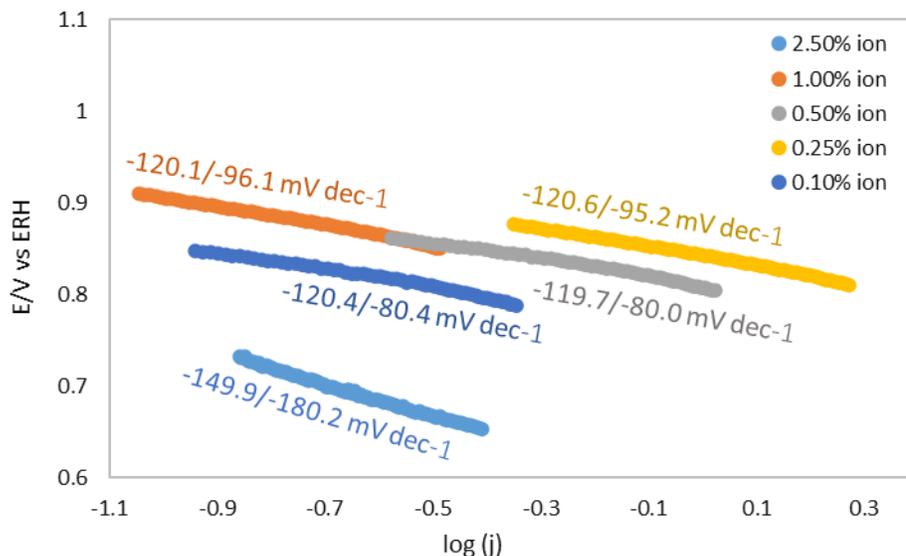


Figura 24. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y diferentes contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 6 se muestran los parámetros cinéticos (b, J₀ y α) obtenidos para dichos electrodos, en donde se observa que los valores para J₀ incrementan a menor contenido de ionómero, ya que el mayor contenido de catalizador mejora las propiedades de la interfase de la doble capa eléctrica, mejorando la interacción entre las especies electroactivas y los sitios activos del catalizador, que resulta en una mayor actividad catalítica para la ORR.

En estos estudios, los electrodos con un catalizador de platino (20 wt%) en una solución alcalina (KOH 0.1 M) empleando un ionómero de intercambio aniónico en diferente contenido, las pendientes de b mostraron valores aproximados a -180, -120, -90 y -80 mV dec⁻¹, que dependieron de la ventana del sobrepotencial al que se realizó el análisis electroquímico, resaltando en una mayor actividad catalítica para los electrodos con bajo contenido de ionómero.

Los valores para α fueron alrededor 0.49 y puede verse afectado de acuerdo al contenido de catalizador empleado para la formulación del electrodo, la cual impacta en la interfase electrodo/electrolito favoreciendo a la cinética de la ORR. Obteniendo un mayor trabajo eléctrico por molécula de oxígeno reducida.

Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	J₀ (mA cm⁻²)	α
20	2.50	-149.9	-180.2	1.08x10 ⁻⁴	0.39
20	1.00	-120.1	-96.1	2.50x10 ⁻⁷	0.49
20	0.50	-119.7	-80.0	1.78x10 ⁻⁷	0.49
20	0.25	-120.6	-95.2	1.00x10 ⁻⁷	0.49
20	0.10	-120.4	-80.4	6.12x10 ⁻⁷	0.49

En este caso, los valores obtenidos en el análisis electroquímico para los electrodos con contenido de catalizador de 20 wt%, resultan ligeramente mayor que los obtenidos por los electrodos con contenidos de catalizador de 10 y 5 wt%, debido principalmente al mayor contenido de catalizador en la superficie del electrodo, la cual afecta a las propiedades de la TFB, siendo estas más intensas, facilitando la catálisis de la reacción y promoviendo una cinética mayormente homogénea. Además, mejora la energía de adsorción y la actividad catalítica del electrodo debido a la adsorción del ionómero sobre la superficie del catalizador, asimismo, las energías de repulsión y de Van der Waals resultantes impactan en el desarrollo de la microestructura de la capa catalítica.

Es importante mencionar que, en el análisis electroquímico realizado en este estudio, no se ha considerado el tamaño de las partículas del catalizador debido a que para todas las pruebas realizadas el tamaño de las partículas fue el mismo. Sin embargo; se ha establecido que el tamaño de las partículas del catalizador impacta en la cinética de las reacciones electroquímicas dentro del sistema de celda de combustible.

6.2.4 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%) con ionómero de PSU-QA

La Figura 25 muestra el voltamperograma de barrido lineal obtenido para el electrodo formulado con contenido de 0.25 wt% de ionómero de Aemion™ y un electrocatalizador de Pt/C (10 wt%) evaluado en la sección 6.2.1, etiquetado aquí como 10% Pt-ion 0.25%; que se compara con un electrodo formulado con contenido de 0.25 wt% de ionómero de PSU-QA y un electrocatalizador de Pt/C (10 wt%), etiquetado como 10% Pt-PSU 0.25%. Además, estos electrodos se comparan con tres electrodos formulados a partir de una mezcla (1:1) de los ionómeros Aemion™ y PSU-QA en contenidos de ionómero de 0.25, 0.10 y 0.05 wt%, y un electrocatalizador de Pt/C (10 wt%), etiquetados como 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, respectivamente. En la Figura 25, las 3 zonas señaladas para el voltamperograma de barrido lineal, se observan en (i) zona de control cinético, aparece de 1 a 0.88 V vs ERH aproximadamente para 10% Pt-ion 0.25%, siendo el potencial de activación más negativo a diferencia del resto de los electrodos, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, donde la región se presenta en un intervalo de 1 a 0.9 V vs ERH aproximadamente, mostrando que la naturaleza del polímero impacta en el potencial de activación, ya que se observa una diferencia en el potencial cuando se cambia de un sistema cubierto completamente por un solo ionómero (Aemion™, IONOMR) a un sistema en donde interactúan en este caso, dos ionómeros; (ii) la región de control mixto aparece para 10% Pt-ion 0.25% desde 0.88 hasta 0.65 V vs ERH aproximadamente, mostrando buena relación entre conductividad y difusión de las especies electroactivas. Por otro lado, para 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05% esta región aparece desde 0.9 hasta 0.7 V vs ERH aproximadamente, donde se observa una densidad de corriente límite (J_{Lim}) para 10% Pt-PSU 0.25% que supera por aproximadamente el 25% el rendimiento de 10% Pt-ion 0.25%, atribuido principalmente a las propiedades intrínsecas de la PSU, el uso de un solvente de alto punto de ebullición y los grupos de QA que permiten mejorar la conductividad del electrodo. Asimismo, al mezclar los ionómeros 1:1 (ion-PSU) en contenido de 0.25 wt%, se puede apreciar que mejora la actividad catalítica para 10% Pt-ion-PSU 0.25% con respecto

a 10% Pt-ion 0.25%, debido al aporte de las propiedades de la PSU. Por otro lado, al reducir a 0.10 wt% el contenido de la mezcla de los ionómeros se obtiene un incremento considerable en la J_{Lim} atribuido a una mejor distribución del electrocatalizador en la capa catalítica, mejor difusión de las especies y conductividad de las especies electroactivas que resulta en un mejor rendimiento. No obstante, para 10% Pt-ion-PSU 0.05% el efecto de reducir demasiado el contenido de ionómero en la superficie del electrodo genera una capa catalítica de menor tamaño que limita la interacción de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, mostrando aparentemente una menor actividad catalítica;

(iii) la zona controlada por el transporte de masa aparece de 0.65 hasta 0 V vs ERH para 10% Pt-ion 0.25% mostrando una J_{Lim} de -5.06 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH, y desde 0.7 hasta 0 para 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, mostrando un valor de J_{Lim} de -6.45 , -5.7 , -7.07 y -6.24 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH, respectivamente, mostrando que la relación entre estos materiales poliméricos impactan en la actividad catalítica del electrodo, debido al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que permiten una mejor distribución del electrocatalizador sobre el ionómero en la capa catalítica. Por otra parte, permite mejorar las propiedades de selectividad y difusión de la capa catalítica resultando en una mayor actividad catalítica. Debido a que a menor contenido de ionómero se forman películas más finas en la capa catalítica del electrodo, además el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de los ionómeros y los solventes de alto punto de ebullición evita que la estructura de la capa catalítica colapse durante la evaporación de los solventes en el proceso de solidificación desarrollando una mejor morfología en la estructura de la capa catalítica mayormente porosa que evita los posibles bloqueos de la superficie del electrodo. Adicionalmente, los grupos funcionales de QA presentes en las cadenas poliméricas de la polisulfona proveen de mayor permeabilidad, selectividad y conductividad iónica a la capa catalítica del electrodo que mejoran la cinética de la ORR [96, 97].

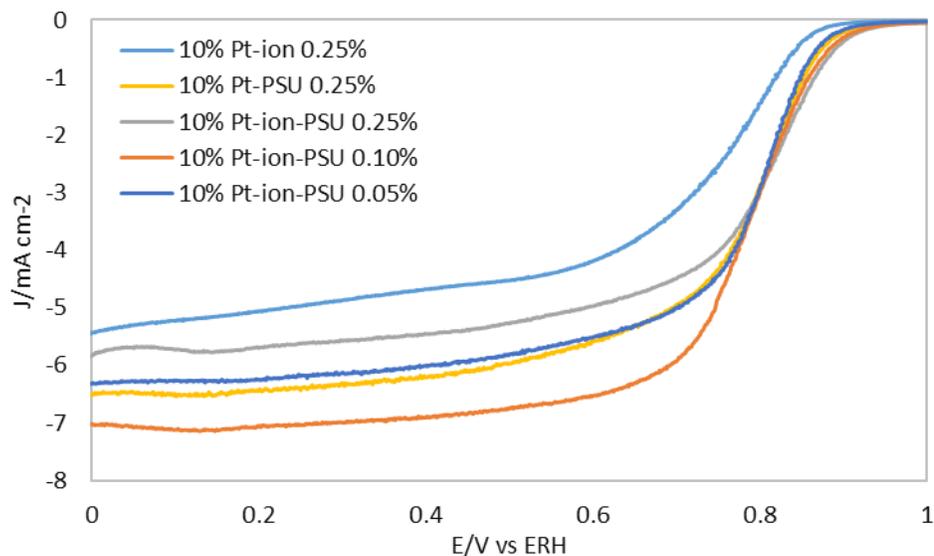


Figura 25. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas de: 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O_2 , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

En la Figura 26 se presentan las pendientes de K-L obtenidas para los electrodos 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05% a un potencial de 0.2 V vs ERH, donde se observan líneas rectas para las pendientes y presentan una semejanza mayor a la pendiente teórica de transferencia de 4 electrones, señalando una reacción de primer orden y una ruta de transferencia de 4 electrones, atribuido a la alta disponibilidad del catalizador sobre la superficie de la capa catalítica a bajo contenido de ionómero (0.25 wt%), que se favorece del efecto estructural desarrollado por la lenta evaporación de los solventes en la formación de la capa catalítica, generando una menor resistencia a la transferencia de masa dentro del sistema, ya que las paredes de la estructura catalítica se vuelven más finas y permiten mejorar la difusión de las especies electroactivas a través de los canales formados en la estructura porosa de la capa catalítica, resultando en una mejor cinética de ORR.

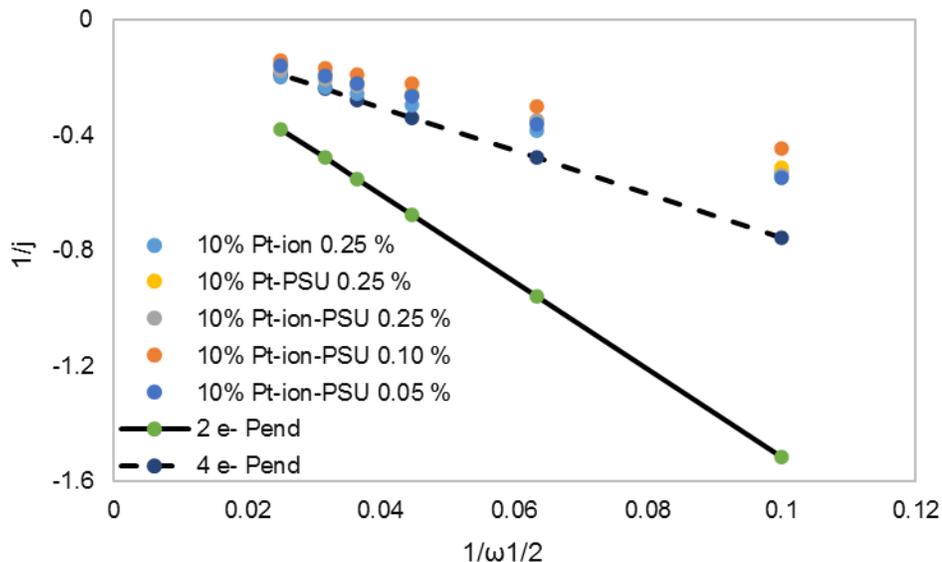


Figura 26. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas: 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.10% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a 0.2 V vs ERH, una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 7 se resumen los parámetros cinéticos (J_{Lim} , E_{act} , $E_{1/2}$, n y k) y la pendiente K-L, obtenidos para dichos electrodos. Puede observarse un mayor valor de k para el electrodo 10% Pt-PSU 0.25% ($12.31 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) a diferencia de 10% Pt-ion 0.25% ($5.66 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) atribuido principalmente a las propiedades de la PSU y al solvente de alto punto de ebullición que desarrollan una mayor porosidad en la capa catalítica y promueven una mayor difusión de las especies electroactivas. Además, la mezcla de polímeros con cadenas poliméricas de longitudes diferentes y los grupos funcionales unidos covalentemente a la cadena polimérica de la PSU, permiten el entrecruzamiento de las cadenas de los polímeros, lo que resulta en la formación de cadenas poliméricas de mayor peso molecular que brindan mayor resistencia mecánica [76-79], lo cual permite disminuir el contenido de ionómero hasta 0.05 wt%, mostrando un valor mayor de k ($15.81 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) para el electrodo 10% Pt-ion-PSU 0.05%. Además, se observa un valor mayor de J_{Lim} de -7.04 mA cm^{-2} a 0.2 V vs ERH para el electrodo 10% Pt-ion-PSU 0.1% y un $E_{1/2}$ más positivo (0.80 V vs ERH) para el electrodo 10% Pt-PSU 0.25% requiriendo una menor

cantidad de energía para desarrollar la ORR que resulta en una mejor actividad catalítica.

Tabla 7. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O₂.

Ionómero (wt%)	E_{act} (V vs ERH)	E_{1/2} (V vs ERH)	Pend K-L	J_{Lim} (mA cm⁻²)	n	k (cm s⁻¹)
Ion 0.25	0.88	0.75	-4.43	-5.06	-3.74	5.66x10 ⁻⁴
PSU 0.25	0.89	0.79	-4.72	-6.40	-4.73	12.31x10 ⁻⁴
Ion-PSU 0.25	0.90	0.80	-4.85	-5.70	-4.21	10.46x10 ⁻⁴
Ion-PSU 0.10	0.89	0.78	-4.07	-7.04	-5.20	13.27x10 ⁻⁴
Ion-PSU 0.05	0.89	0.79	-5.16	-6.25	-4.62	15.80x10 ⁻⁴

La Figura 27 muestra las pendientes de Tafel obtenidas para estos electrodos, las cuales muestran valores alrededor de -120 mV dec⁻¹ a altos sobrepotenciales, sugiriendo que a la transferencia del primer electrón como el RDS de la reacción. Además, se muestran valores de b de -60 y -80 mV dec⁻¹ a bajos sobrepotenciales, que sugieren una transferencia multi-electrónica de 2 electrones como RDS de la reacción, así como, la formación de aniones HO₂⁻ tras la reducción de las moléculas de oxígeno y reducidos en los límites de la esfera electrocatalítica externa. Asimismo, se observa la mejor actividad catalítica por los electrodos 10% Pt-ion-PSU 0.25% y 10% Pt-ion-PSU 0.1%, atribuido a un mejor efecto estructural en la capa catalítica que promueve una mayor densidad de sitios activos disponibles que benefician a la cinética de la reacción de la ORR.

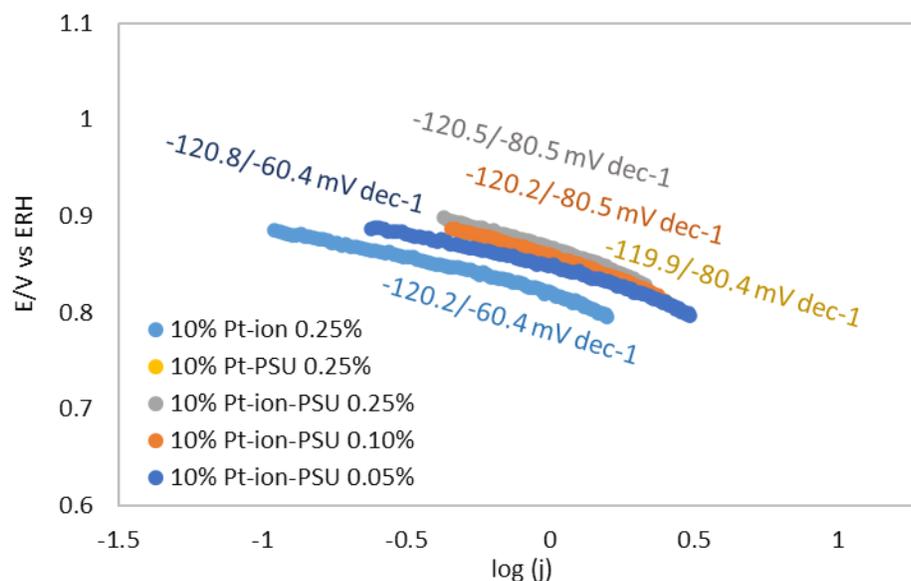


Figura 27. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas: 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 8 se resumen los parámetros cinéticos (b , J_0 y α) obtenidos para tales electrodos, puede verse que los valores de J_0 incrementan para los electrodos con la mezcla de ionómeros a diferencia del electrodo con un solo ionómero, atribuido al menor contenido de ionómero, y a que las propiedades de los materiales ionoméricos impactan en las propiedades de la interfase de la doble capa eléctrica, provocando una mayor interacción entre esta y las especies electroactivas en la superficie del electrodo, mejorando así la cinética de la reacción, que resulta en una mayor actividad catalítica para la ORR. Además, los electrodos mostraron valores de alrededor de 0.48 y 0.49 para α , señalando que el contenido, carga y estructura de los ionómeros afectan a las propiedades de la interfase electrodo/electrolito favoreciendo a la catálisis de la ORR. Para este caso, los electrodos con un catalizador de Pt (10 wt%) en una solución alcalina (KOH 0.1 M) con una mezcla de ionómeros de intercambio aniónico (Aemion™/PSU-QA) a altos sobrepotenciales mostraron valores de b alrededor de -60, -80 y -120 mV dec⁻¹, resaltando la mayor

actividad catalítica para los electrodos con bajo contenido de la mezcla de ionómeros de intercambio aniónico.

Tabla 8. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	J₀ (mA cm⁻²)	α
10	Ion 0.25	-120.2	-60.4	1.48x10 ⁻⁷	0.49
10	PSU 0.25	-119.9	-80.4	6.73x10 ⁻⁸	0.49
10	Ion-PSU 0.25	-120.5	-80.5	6.15x10 ⁻⁸	0.49
10	Ion-PSU 0.10	-120.2	-80.5	6.58x10 ⁻⁸	0.49
10	Ion-PSU 0.05	-120.8	-60.4	7.92x10 ⁻⁸	0.48

Los valores obtenidos para los electrodos con un catalizador de Pt (10 wt%) y una mezcla de ionómeros (ion-PSU 0.10 wt%), mostraron una mayor actividad catalítica, lo cual se atribuye principalmente a las propiedades de los materiales ionoméricos ya que se demuestra que estas impactan en las propiedades de la interfase de la doble capa eléctrica, las cuales muestran ser dependientes del contenido, carga y estructura química de los ionómeros que cubren a las partículas metálicas del catalizador, señalando que a menor contenido de ionómero, la interacción en la TFB tiene una mayor relevancia.

6.3 Voltamperometría de barrido lineal: Impacto del ionómero en la HOR

6.3.1 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%)

La Figura 28 muestra los voltamperogramas de barrido lineal (curvas de polarización) obtenidos para los electrodos formulados con contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt% y un catalizador de Pt/C (10 wt%). El estudio de la HOR mostró un comportamiento similar al observado en el estudio de la ORR, donde puede observarse que el alto contenido de ionómero en la capa catalítica restringe la actividad catalítica del electrodo, debido a que las partículas del

electrocatalizador se encuentran parcialmente encapsuladas por películas gruesas de ionómero y moléculas de agua que ejercen fuerzas de Van der Waals y electroestáticas, que simultáneamente producen una redistribución de la carga en la superficie del electrocatalizador generando una fase conductora que facilita el transporte aniónico pero que a su vez dificulta el transporte electrónico, e incluso puede provocar que sitios activos del electrocatalizador queden electroquímicamente inaccesibles. Además, el alto contenido de ionómero propicia una barrera de difusión que dificulta el acceso de los reactivos hacia el interior de la capa catalítica, afectando a las propiedades de transporte en la interfase de la TFB al igual que a las propiedades de la doble capa en la interfase electrodo/electrolito, lo que resulta en una cinética de reacción lenta mostrando un valor de J_{Lim} de 1.81 mA cm⁻² a 0.7 V vs ERH para el electrodo con contenido de ionómero de 2.50 wt%. No obstante, dichos efectos disminuyen al reducir el contenido de ionómero en la capa catalítica, ya que, este actúa como dispersante en la microestructura formada por el ionómero y el catalizador, evitando así el efecto de aglomeración debido a las fuerzas de Van der Waals y de repulsión que ejercen dichos componentes. Además, a medida en que se reduce el contenido de ionómero en la capa catalítica, se van generando películas de ionómero cada vez más finas sobre la superficie del catalizador que van optimizando la interacción entre estos en la interfase electrodo/electrolito y, simultáneamente se va obteniendo un mayor número de sitios activos disponibles en la superficie del electrocatalizador, que facilitan la transferencia de carga entre este y los gases reactivos mientras se garantiza una rápida conductividad aniónica. Además, se obtiene una capa catalítica con una micromorfología mayormente porosa que mejora la capacidad de difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador, así como, un mayor desplazamiento de las moléculas de agua formadas durante el proceso de la catálisis de la reacción, propiciando en conjunto una mayor actividad catalítica para la HOR, mostrando un valor de J_{Lim} de 2.54 mA cm⁻² a 0.7 V vs ERH para el electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt%.

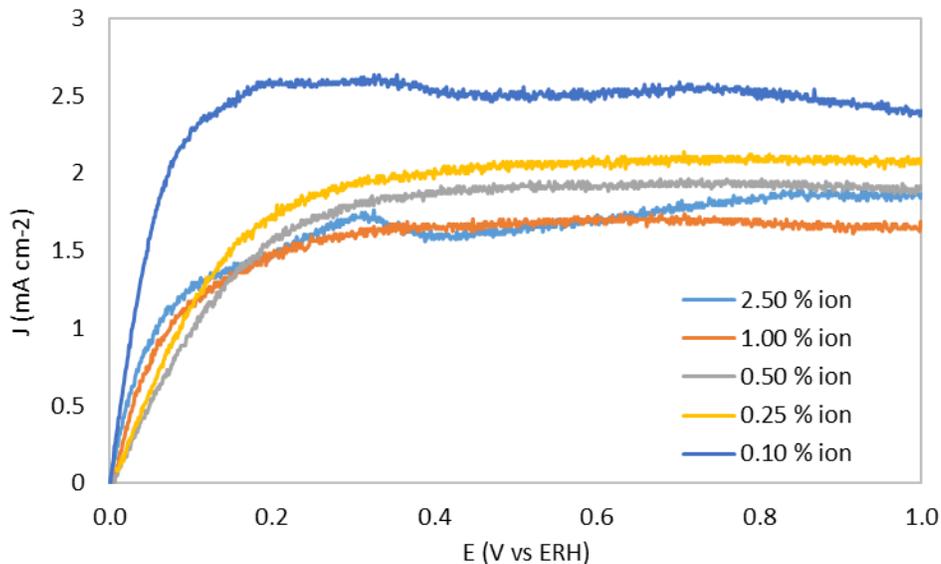


Figura 28. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Figura 29 se muestran las pendientes de K-L para la HOR obtenidas para dichos electrodos a un sobrepotencial de 0.7 V vs ERH, donde puede apreciarse que las pendientes muestran una ligera desviación, indicando la adsorción de H₂ y aniones OH⁻ sobre la superficie del electrocatalizador, que enseguida reaccionan para formar moléculas de H₂O [37]. Además, puede observarse que las pendientes K-L para los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50 y 1.00 wt% se asimilan mayormente a la pendiente teórica de transferencia de 2 electrones y, las pendientes para los electrodos con contenidos de ionómero de 0.50, 0.25 y 0.10 wt% son más similares a la pendiente teórica de transferencia de 1 electrones, sugiriendo una reacción de segundo orden y una transferencia electrónica por una vía de 2 y 1 electrones, respectivamente. Esta diferencia en cuanto a la transferencia de 1 y 2 electrones puede atribuirse principalmente a las fuerzas de Van der Waals, de repulsión y electroestáticas desarrolladas por la interacción de los adsorbatos de ionómero y los sustratos del catalizador agregados a la capa catalítica, ya que en la superficie del catalizador puede presentarse o no el fenómeno de “*dísociación electroquímica*” que de cierta manera depende de la

cobertura de ionómero sobre de los sitios activos del catalizador. De este modo, un alto contenido de ionómero genera una película gruesa en la superficie del catalizador que impacta a las propiedades de la interfase de la doble capa eléctrica, la cual presenta una menor fuerza electrostática que resulta insuficiente para realizar la disociación electroquímica del enlace H-H, de modo que, al no romper el enlace H-H en la superficie del catalizador, es necesaria la llegada de dos aniones OH^- para la reducción de H-H y promover a transferencia de 2 electrones, además, las películas gruesas en el electrodo fungen como barreras que impiden el proceso de difusión de los reactivos, lo que dificulta el acceso de reactivos hacia la interfase de la TFB. Por otro lado, un menor contenido de ionómero en del electrodo genera películas más finas en la superficie del catalizador, que mejoran la capacidad de difusión de los reactivos hacia la superficie de la TFB, además, provee de un mayor número de sitios electroquímicamente activos con superficies con una mayor energía electrostática que favorece la ruptura del enlace H-H en la superficie del catalizador, por lo que se puede obtener una la reducción de un H molecular y quedar un Hads en la superficie del catalizador que reacciona a la llegada de un nuevo anion OH^- , promoviendo la transferencia de un electrón, mejorando la cinética de la reacción se presenta de manera más sencilla [32-35, 37, 42, 43].

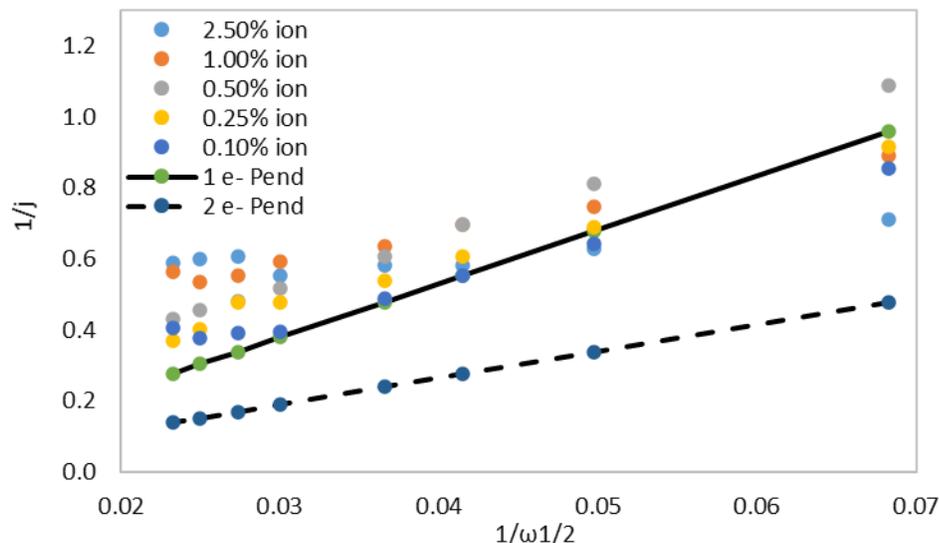


Figura 29. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a 0.7 V vs ERH, una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 9 se resumen los parámetros cinéticos de J_{Lim} , $E_{1/2}$, n , k y la pendiente K-L, obtenidos para tales electrodos, donde puede observarse que k aumentan conforme se disminuye el contenido de ionómero en la superficie del electrodo, mostrando valores en un rango de $1.01 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ a alto contenido de ionómero, hasta $3.33 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ a bajo contenido de ionómero, atribuido a una mejor relación entre el catalizador y el ionómero sobre la superficie del electrodo, que mejora la morfología de la estructura de la capa catalítica, permitiendo una mayor difusión y conductividad de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, resultando en una mayor actividad catalítica mostrando un valor mayor de J_{Lim} de 2.54 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH para el electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt%, a diferencia de los valores obtenidos por el resto de los electrodos, mostrando una mayor cinética de reacción para la HOR.

Los resultados indican que el contenido de los materiales en la interfase electrodo/electrolito impactan al $E_{1/2}$ de los electrodos, mostrando un mejor valor de 0.03 V vs ERH para el electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt%, implicando una menor cantidad de energía para llevar a cabo el proceso de la HOR, atribuido

a que el bajo contenido de ionómero en el electrodo favorece a la formación de películas finas sobre el catalizador, por lo que las especies electroactivas se encuentran más cerca de la superficie del catalizador en la estructura de la doble capa, y la cinética de la reacción se beneficia, debido a una interacción energética más fuerte entre la superficie del electrodo y las especies electroactivas cercanas al electrodo, generando una mejor conductividad en el sistema que favorece a la cinética de la HOR.

Tabla 9. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H₂.

Ionómero (wt%)	E_{1/2} (V vs ERH)	Pendiente K-L	J_{Lim} (mA cm⁻²)	n	k (cm s⁻¹)
2.50	0.05	2.59	1.81	1.28	1.01x10 ⁻⁴
1.00	0.06	7.89	1.68	1.19	1.34x10 ⁻⁴
0.50	0.09	7.57	1.94	1.37	3.50x10 ⁻⁴
0.25	0.09	11.55	2.08	1.47	2.90x10 ⁻⁴
0.10	0.03	10.83	2.54	1.79	3.33x10 ⁻⁴

La Figura 30 muestra las pendientes de Tafel obtenidas mediante EDR, para dichos electrodos, las cuales mostraron valores alrededor de 120 mV dec⁻¹ resaltando la mejor actividad catalítica para el electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt%, debido a que el bajo contenido de ionómero mejora la relación entre el catalizador y el ionómero en la interfase electrodo/electrolito en la superficie del electrodo que resulta en una mejor cinética de reacción.

Desde el punto de vista clásico para cinética de la HOR, el mecanismo de reacción puede ser estimado por el valor de la pendiente de Tafel (b) que representa la naturaleza intrínseca del electrocatalizador para llevar a cabo el proceso de reacción. Se considera también, que el valor del pH tiene cierta influencia sobre la HOR, en este caso para los electrodos de Pt en una solución alcalina (KOH 0.1 M), los valores de las b obtenidas, fueron alrededor de 120 mV dec⁻¹, indicando que, el mecanismo de reacción podría verse gobernado por el paso Volmer, como el paso

determinante de la reacción (RDS), que tiene relacionado un valor de b de 120 mV dec^{-1} [32, 42, 43]. En este paso como RDS, sucede la descarga de un átomo de H_2 adsorbido en la superficie del electrocatalizador, para ser enlazado con un anión OH^- dando paso a la formación de una molécula de H_2O y liberar un electrón en el proceso de la HOR en medio alcalino.

Se ha demostrado que la HOR se vuelve dos órdenes de magnitud más lenta en medio alcalino a diferencia del medio ácido [32, 42], por lo que se demanda un electrodo con una densidad mayor de sitios activos, lo que podría implicar un mayor contenido de electrocatalizador en la superficie de electrodos, aun para los PGM, para mejorar la cinética de la reacción de la HOR. Cabe señalar que la cinética de la HOR en medio alcalino es más sensible a la variabilidad de los parámetros estructurales de los electrodos, por lo que puede verse afectada por: la morfología, contenido, carga, tamaño de la partícula del electrocatalizador y, del contenido, carga y composición química del ionómero, así como, de la morfología de la doble capa eléctrica en la superficie de la capa catalítica, además de los métodos de síntesis de los materiales utilizados en la elaboración de los electrodos para desarrollar la HOR [43].

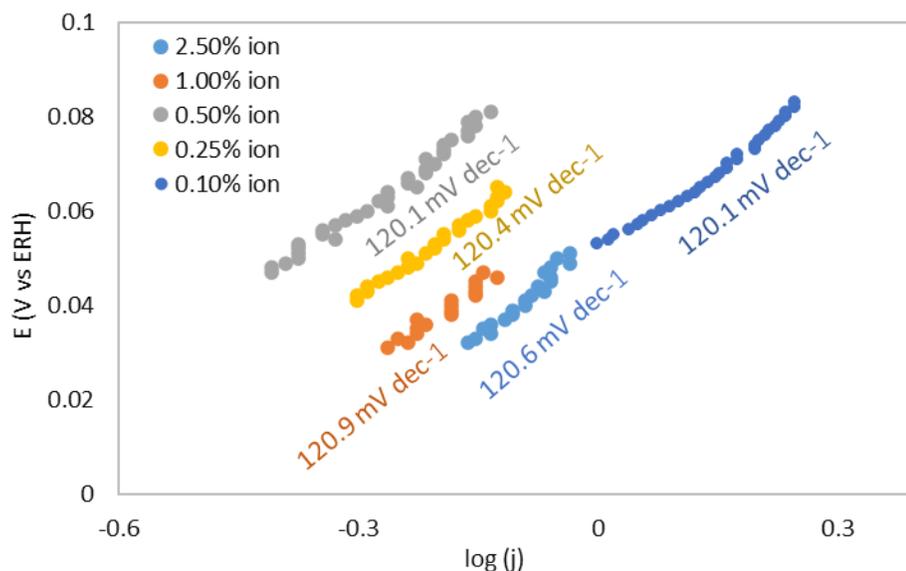


Figura 30. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (10 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H_2 , una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

La pendiente de Tafel brinda ciertos parámetros que nos ayudan a entender la cinética de la HOR, ya que el rendimiento del proceso depende fuertemente de las propiedades de la superficie del catalizador y la morfología estructural de la capa catalítica, viéndose reflejado en la magnitud de estos parámetros, donde la densidad de corriente de intercambio (J_0) es proporcional a la velocidad de reacción electrocatalítica. Además, estos parámetros cinéticos están correlacionados con la energía de adsorción de H_2 sobre la superficie del catalizador de platino, etapa necesaria para llevar a cabo el proceso de la HOR, donde la energía de enlace del H_2 varía de 12.5 - 13.5 kJ mol⁻¹ para pH≈0 a pH≈13, respectivamente [40, 46]. En la Tabla 10 se resumen los parámetros cinéticos (b , J_0 y α) obtenidos para dichos electrodos, donde se observa un mayor valor en el parámetro de J_0 de 0.22 mA cm⁻² a 0.7 V vs ERH para el electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt%. Además, se observa para el parámetro α valores alrededor de 0.49, siendo 0.5 un valor común en dicho parámetro.

Tabla 10. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	J_0 (mA cm⁻²)	α
10	2.50	120.6	0.36	0.49
10	1.00	120.9	0.30	0.49
10	0.50	120.1	0.21	0.49
10	0.25	120.4	0.22	0.49
10	0.10	120.1	0.37	0.49

6.3.2 Electrocatalizador de Pt/C (5 wt%)

La Figura 31 muestra el voltamperograma de barrido lineal obtenido por tales electrodos, donde los electrodos con contenidos de ionómero de 2.50 y 1.00 wt% muestran una actividad catalítica muy baja, mostrando valores de J_{Lim} bajos (0.17 y 0.38 mA cm⁻² a 0.7 V vs ERH, respectivamente), atribuido a una relación desproporcional del bajo contenido del catalizador que aporta una menor densidad

de sitios activos a la superficie del electrodo, aunado a esto, el alto contenido de ionómero bloquea los sitios activos del catalizador, aumentando la resistencia al transporte de masa en la interfase electrodo/electrolito que resulta en una cinética de reacción lenta. Por otro lado, el mejor valor de J_{Lim} es obtenido por el electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt% mostrando un valor de 2.23 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH aproximadamente, atribuido a que un menor contenido de ionómero provee de una mejor morfología estructural a la capa catalítica, mejorando la conductividad y difusión de las especies electroactivas en la superficie del electrodo. Sin embargo, este efecto no es muy favorable para el contenido de ionómero de 0.10 wt%, ya que la actividad catalítica disminuye, atribuido a que el contenido de ionómero en la superficie del electrodo es insuficiente para aportar eficientes propiedades a la interfase de la TFB en la superficie de la capa catalítica y genera espacios vacíos muy grandes en la superficie del electrodo en los que no se desarrolla la reacción. Por otro lado, se observa que la actividad del electrodo cae después de 0.75 V vs ERH aproximadamente, posiblemente atribuido a la adsorción de especies OH^- sobre la superficie del electrocatalizador provocando una disminución de la actividad catalítica.

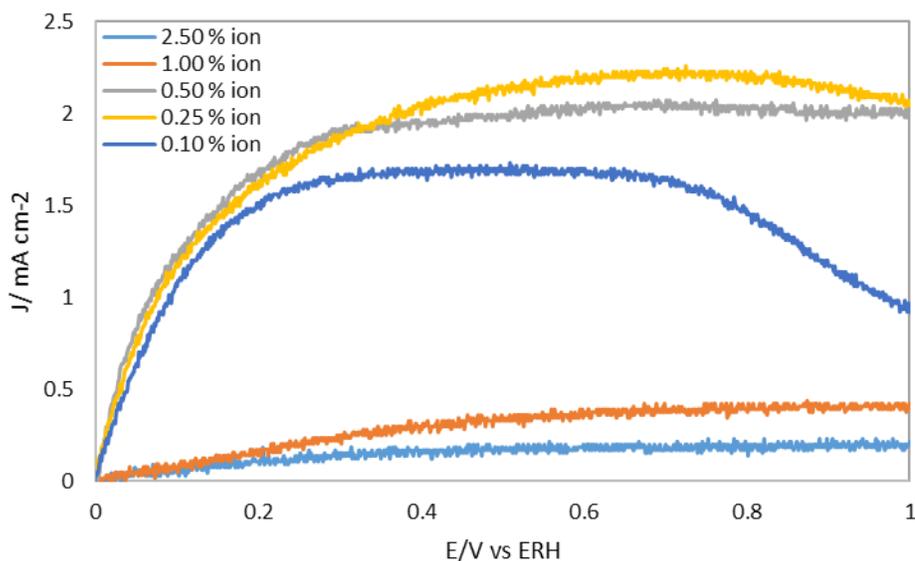


Figura 31. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H_2 , a una velocidad rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

En la Figura 32 se presentan las pendientes de K-L obtenidas para dichos electrodos, en donde las pendientes de los electrodos con alto contenido de ionómero (2.50 y 1.00 wt%) muestran una ligera desviación, indicando una mayor adsorción de H_2 y especies OH^- sobre la superficie del catalizador [37, 42], además las pendientes son muy semejantes a la pendiente teórica de transferencia de 2 electrones, sugiriendo una reacción de segundo orden y una transferencia electrónica por esta ruta. Sin embargo, para los electrodos 0.50, 0.25 y 0.10 wt% se observan líneas rectas muy similares a la pendiente teórica de transferencia por una ruta de 1 electrones, sugiriendo así una reacción de primer orden y una transferencia electrónica por esta ruta. Estos electrodos indican una cinética más sencilla, debido a un menor contenido de ionómero que mejoran la interacción en la interfase electrodo/electrolito, así como la interacción en la interfase de la TFB, mejorando la difusión de H_2 , permitiendo además una mayor densidad de sitios activos que muestran un mayor desempeño en la actividad catalítica de los electrodos para la HOR en medio alcalino.

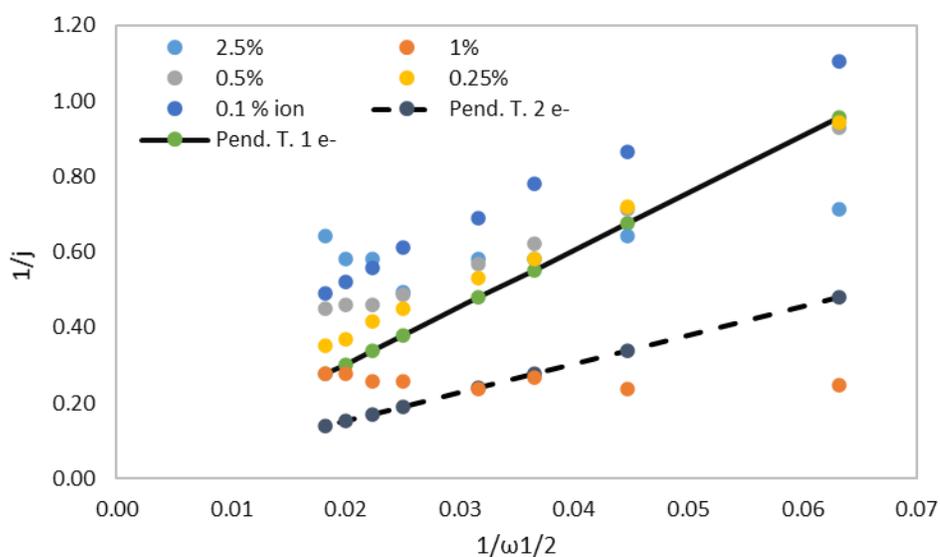


Figura 32. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H_2 , a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

La Tabla 11 resume los parámetros cinéticos de J_{Lim} , $E_{1/2}$, n , k y la pendiente K-L obtenidos para dichos electrodos, puede observarse que los valores de k aumentan cuando el contenido de ionómero disminuye, mostrando un valor mayor de $4.68 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ a bajo contenido de ionómero (0.25 wt%), atribuido a una morfología más eficiente en la capa catalítica que desarrolla una mejor relación en la estructura de la doble capa, obtiene una mayor porosidad que permite una mayor difusión de H_2 y una mejor conductividad de las especies electroactivas, resultando en una mayor actividad catalítica que muestra un valor de J_{Lim} de 2.23 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH y un valor más negativo de $E_{1/2}$ (0.09 V vs ERH) requiriendo una menor cantidad de energía para llevar a cabo el proceso de HOR.

Tabla 11. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH , en una solución de KOH 0.1 M saturado con H_2 .

Ionómero (wt%)	$E_{1/2}$ (V vs ERH)	Pendiente K-L	J_{Lim} (mA cm ⁻²)	n	k (cm s ⁻¹)
2.50	0.21	2.33	0.17	0.20	0.98×10^{-4}
1.00	0.25	-0.65	0.38	0.45	1.89×10^{-4}
0.50	0.06	10.92	2.05	1.45	2.31×10^{-4}
0.25	0.09	13.21	2.23	1.57	4.68×10^{-4}
0.10	0.06	13.61	1.64	1.15	2.05×10^{-4}

La Figura 33 muestra las pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos, mostrando valores de alrededor de 120 mV dec^{-1} indicando que el paso determinante de la HOR puede verse gobernado por el paso Volmer, resaltando la mejor actividad catalítica para los electrodos con contenido de ionómero de 0.5%, 0.25 wt%, debido a un mejor efecto estructural que permite una mayor difusión de H_2 hacia el interior del electrodo, además de películas más finas que cubren al catalizador que mejoran la energía superficial para la adsorción de H_2 facilitando el transporte electrónico en la superficie del electrodo, lo que resulta en una mejor cinética de la HOR.

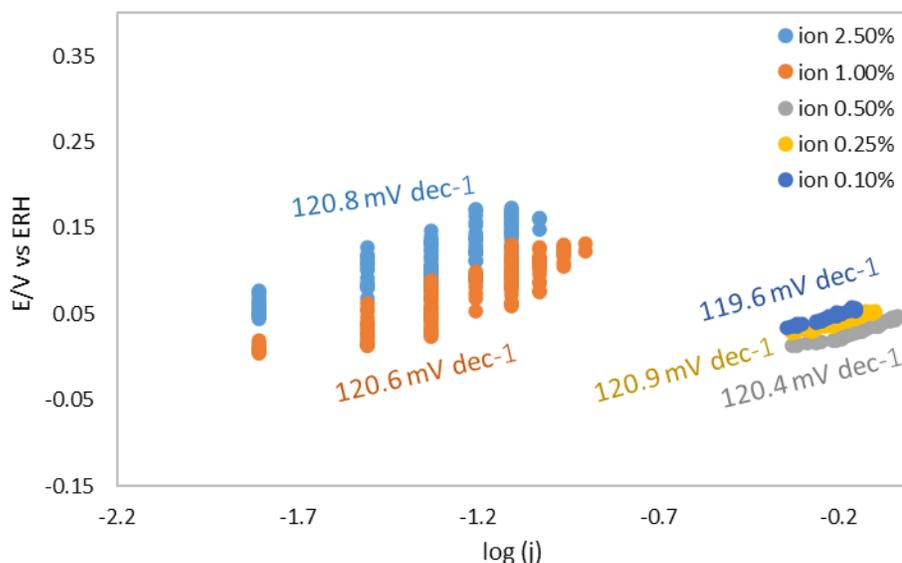


Figura 33. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (5 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

La Tabla 12 resume los parámetros cinéticos ($-b$, J_0 y α) obtenidos por dichos electrodos, mostrando un incremento en valor de J_0 a medida en que se reduce el contenido en el electrodo, ya que la energía electrostática en la superficie del electrodo es más significativa y favorece el transporte de electrones en el proceso de la HO. Además, se estima un mayor número de sitios activos que homogenizan la cinética de la reacción. Asimismo, se desarrolla una mejor dispersión del catalizador en la superficie del electrodo y una mayor porosidad que implican una mayor movilidad de las especies electroactivas en la interfase de la TFB que conllevan a una mayor actividad catalítica. Por otro lado, se observan valores alrededor de 0.49 para α [32, 33, 42, 43].

Tabla 12. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	J₀ (mA cm⁻²)	α
5	2.50	120.8	0.005	0.49
5	1.00	120.6	0.015	0.49
5	0.50	120.4	0.393	0.49
5	0.25	120.9	0.291	0.49
5	0.10	119.6	0.240	0.49

6.3.3 Electrocatalizador de Pt/C (20 wt%)

La Figura 34 muestra los voltamperogramas de barrido lineal obtenidas para dichos electrodos, donde puede observarse que el electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt% muestra el valor más alto de J_{Lim} (3.18 mA cm⁻² a 0.7 V vs ERH), atribuido a que el bajo contenido de ionómero permite una mayor densidad de sitios electrocatalíticos activos disponibles en la superficie del electrodo, mejorando la estructura de la capa catalítica y sus propiedades, lo que resulta en una mejor cinética de reacción. Además, puede observarse que los electrodos con contenidos de ionómero de 0.50 y 0.25 wt% muestran picos característicos de la adsorción de hidrógeno y aniones OH⁻ a 0.3 V vs ERH aproximadamente, debido al mayor contenido de catalizador en el electrodo, que genera una mayor energía de adsorción del H₂ sobre la superficie del catalizador mejorando así la cinética de la reacción, ya que la presencia de estas especies es necesaria para llevar a cabo HOR en medio alcalino [32, 38, 42]. Por otro lado, este valor cae para el electrodo con contenido de ionómero de 0.10 wt% hasta valores de 1.72 mA cm⁻² a 0.7 V vs ERH, atribuido a que en la capa catalítica formulada con elevado contenido de catalizador y un contenido muy bajo de ionómero, propicia que las partículas metálicas del catalizador tienden a aglomerarse debido a su alta propiedad de reactividad (alta inestabilidad) propiciada por el tamaño de las partículas (5 nm, catalizador comercial), por lo que la actividad catalítica se ve duramente afectada.

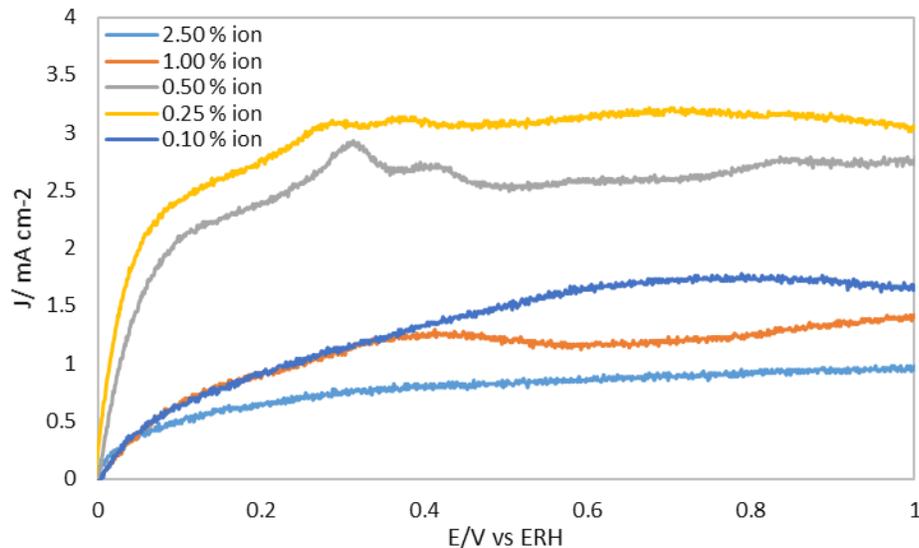


Figura 34. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

La Figura 35 muestra las pendientes de K-L obtenidas para tales electrodos, en donde la pendiente para el electrodo con contenido de ionómero de 2.50 wt% muestra una ligera desviación en la pendiente que es atribuida a la fuerte adsorción de hidrógeno y aniones OH⁻, lo cual sugiere que la oxidación del hidrógeno se lleva a cabo por una reacción de segundo orden y una transferencia electrónica de 2 electrones. Por otro lado, las pendientes para los electrodos con menor contenido de ionómero son aparentemente más rectas con mayor semejanza a la pendiente teórica de transferencia de 1 electrón, sugiriendo una transferencia electrónica por esta ruta, resaltando en un mayor aprovechamiento de las especies electroactivas y una mejor actividad catalítica para la ROH [42].

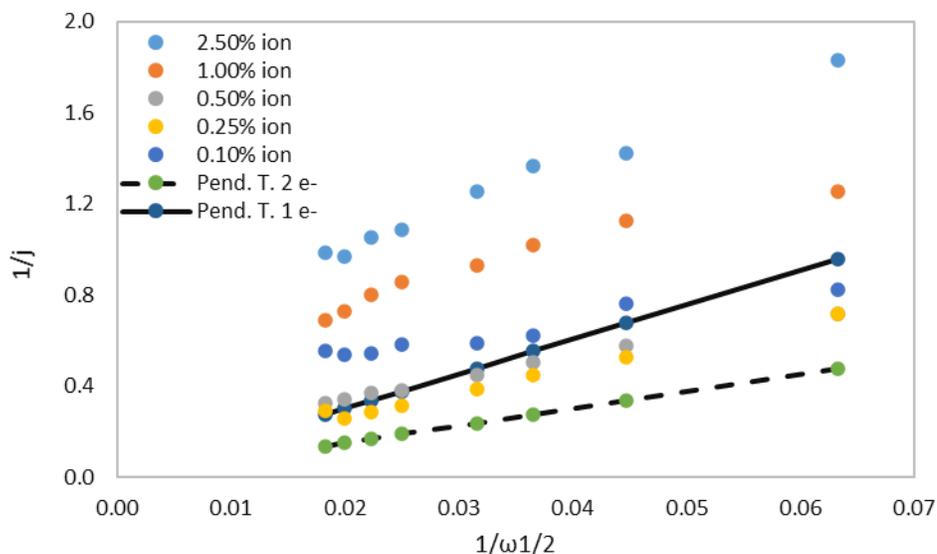


Figura 35. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a 0.7 V vs ERH, con una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

La Tabla 13 resume los parámetros cinéticos (J_{Lim} , $E_{1/2}$, n , k y la pendiente de K-L) obtenidos para dichos electrodos, donde puede observarse que k aumentan con la disminución del contenido de ionómero en la superficie del electrodo, atribuido al aumento del volumen libre fraccional desarrollado por la interacción de las fuerzas electroestáticas y de repulsión entre el ionómero y el catalizador, mostrando un valor mayor de $7.44 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ para el electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt%, que además mejora la actividad catalítica del electrodo mostrando un valor mayor de J_{Lim} de 3.18 cm s^{-1} . Además, muestra un sobrepotencial más negativo (0.035 V vs ERH) debido a la mayor energía en la interfase electrodo/electrolito que sugiere el empleo de una menor cantidad de energía para llevar a cabo el proceso de la HOR.

Tabla 13. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H₂.

Ionómero (wt%)	E _{1/2} (V vs ERH)	Pendiente K-L	J _{Lim} (mA cm ⁻²)	n	k (cm s ⁻¹)
2.50	0.09	19.02	0.92	0.65	0.85x10 ⁻⁴
1.00	0.08	13.65	1.17	0.82	1.03x10 ⁻⁴
0.50	0.04	8.89	2.60	1.84	3.14x10 ⁻⁴
0.25	0.03	10.22	3.18	2.24	7.44x10 ⁻⁴
0.10	0.17	6.72	1.72	1.21	1.29x10 ⁻⁴

La figura 36 muestra las pendientes de Tafel obtenidas para estos electrodos, las cuales mostraron valores de alrededor de 120 mV dec⁻¹, resaltando la mejor actividad catalítica para los electrodos con contenidos de ionómero de 0.50 y 0.25 wt%, mejorando la cinética de la HOR, sugiriendo que el paso determinante del mecanismo de la HOR podría verse gobernado por el paso Volmer.

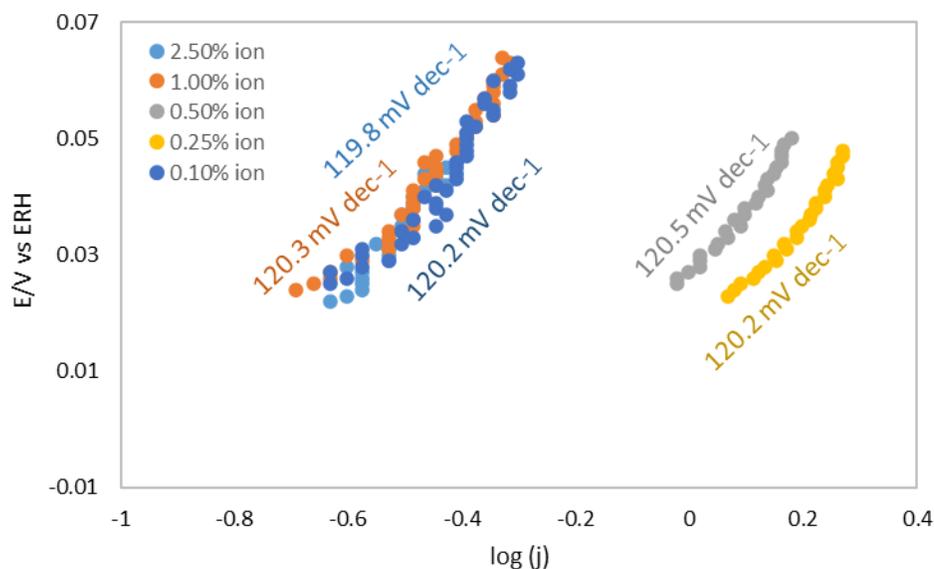


Figura 36. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas con Pt/C (20 wt%) y contenidos de ionómero de 2.50, 1.00, 0.50, 0.25 y 0.10 wt%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

La Tabla 14 resume los parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para los electrodos, donde 0.25 wt% muestra la mayor actividad catalítica con un valor de J_0 de 0.78 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH, atribuido principalmente al mayor contenido de catalizador que provee de mayor densidad de sitios catalíticamente activo en la interfase de la TFB. Además, se observan valores alrededor de 0.49 para α .

Tabla 14. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec^{-1})	J_0 (mA cm^{-2})	α
20	2.50	119.8	0.15	0.49
20	1.00	120.3	0.15	0.49
20	0.50	120.5	0.60	0.49
20	0.25	120.2	0.78	0.49
20	0.10	120.2	0.16	0.49

6.3.4 Electrocatalizador de Pt/C (10 wt%) con ionómero de PSU-QA

La Figura 37 muestra los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR obtenido para el electrodo formulado con contenido de 0.25 wt% de ionómero de Aemion™ y un electrocatalizador de Pt/C (10 wt%) evaluado en la sección 6.3.1, etiquetado aquí como 10% Pt-ion 0.25%; que se compara con un electrodo formulado con contenido de 0.25 wt% de ionómero de PSU-QA y un electrocatalizador de Pt/C (10 wt%), etiquetado como 10% Pt-PSU 0.25%. Además, estos electrodos se comparan con tres electrodos formulados a partir de una mezcla (1:1) de los ionómeros Aemion™ y PSU-QA en contenidos de ionómero de 0.25, 0.10 y 0.05 wt% con un electrocatalizador de Pt/C (10 wt%), etiquetados como 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, respectivamente.

La figura 37 muestra la menor actividad catalítica para el electrodo 10% Pt-ion 0.25% dando un valor de J_{Lim} de 2.08 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH y un sobrepotencial más positivo (0.090 V vs ERH); sin embargo, mantiene un comportamiento bueno y

estable. Por otro lado, el electrodo 10% Pt-PSU 0.25% muestra la mayor J_{Lim} y el menor sobrepotencial, con valores de 2.82 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH y 0.03 V vs ERH respectivamente, atribuidos principalmente a las propiedades intrínsecas de la PSU y a los grupos funcionales de QA presentes en sus cadenas poliméricas del ionómero, que le permiten obtener una estructura electrocatalítica con mayor conductividad, además el uso de solventes de alto punto de ebullición permite desarrollar una estructura mayormente porosa con poros de mayor tamaño, que permiten mejorar la difusión de las especies electroactivas hacia su interior y en su superficie [92-94]. Asimismo, la mezcla de ionómeros en el electrodo 10% Pt-ion-PSU 0.25% presenta mayor actividad con respecto a 10% Pt-ion-0.25%, donde la mejora se atribuye al aporte de las propiedades de la PSU-QA dada su adición al ionómero base (Aemion™). Además, el entrecruzamiento de las cadenas de los diferentes polímeros, así como, el uso de un solvente de alto punto de ebullición, permiten obtener cadenas poliméricas de mayor peso molecular que desarrollan una capa catalítica más estable mecánicamente, con mayor conductividad y difusión, que brindan la posibilidad de disminuir el contenido de ionómero en la superficie del electrodo hasta valores de 0.10 y 0.05 wt% (10% Pt-ion-PSU 0.10% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, respectivamente), que se ven aún más beneficiados, dado que se tiene una mayor densidad de sitios activos en la superficie del electrodo a menor contenido de ionómero, siendo entonces más sencillo el proceso de la HOR. Además, se observa que para los electrodos 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25% y 10% Pt-ion-PSU 0.10%, se presentan dos picos a potenciales de 0.35 y 0.42 V vs ERH aproximadamente, atribuidos a la adsorción de H_2 y aniones OH^- sobre la superficie del electrodo [47, 60, 61].

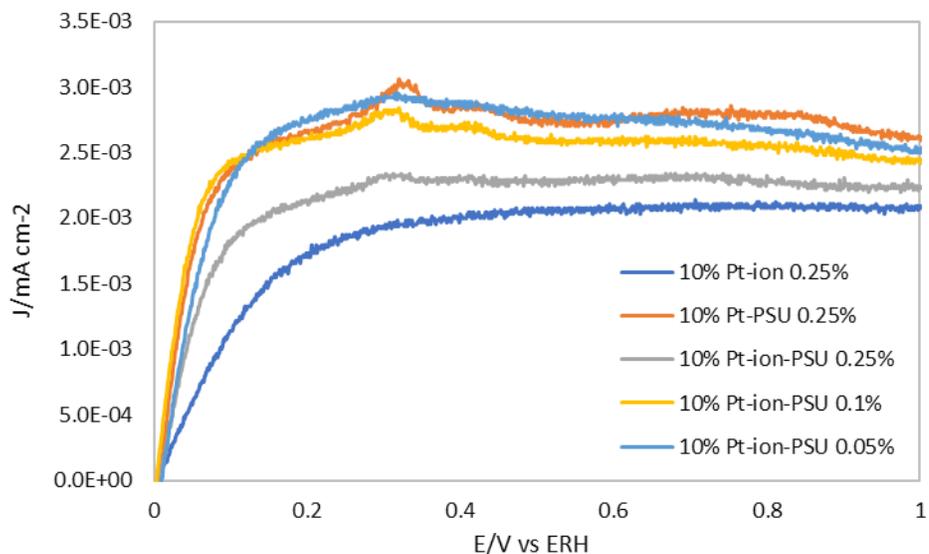


Figura 37. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para los electrodos 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

La Figura 38 muestra las pendientes de Koutecky-Levich obtenidas para dichos electrodos, en donde puede apreciarse que las pendientes presentan mayor similitud a la pendiente teórica de 1 electrones, indicando un mecanismo de reacción de segundo primer y un mecanismo de transporte por esta ruta, además, se observa una ligera adsorción de especies H₂ y OH⁻ sobre la superficie del catalizador [37, 42] para posteriormente proceder como una transferencia electrónica aparente de 1 electrón, resultando en una cinética de reacción más sencilla mejorando el desempeño del electrodo para desarrollar la HOR.

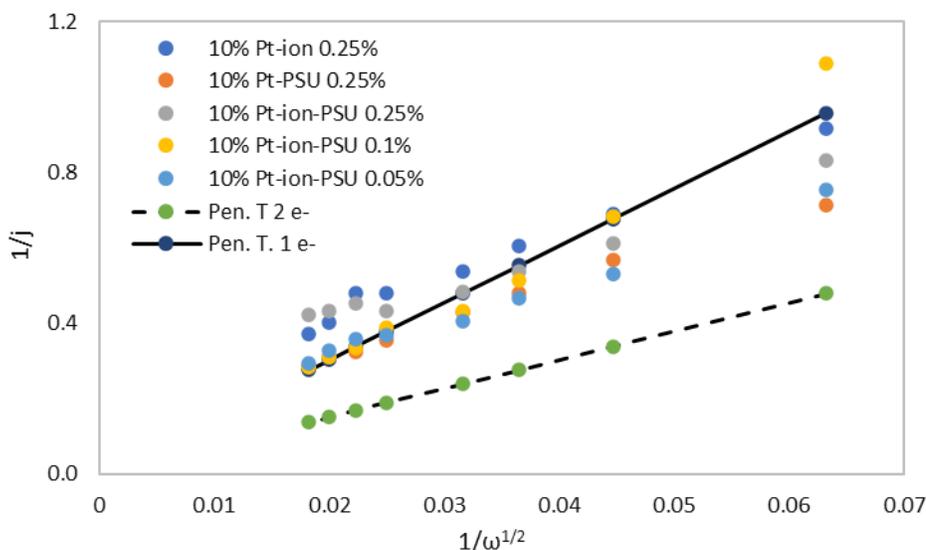


Figura 38. Pendientes K-L obtenidas para las tintas catalíticas de 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a 0.7 V vs ERH, una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

La Tabla 15 resume los parámetros cinéticos (J_{Lim} , $E_{1/2}$, n , k y la pendiente de K-L) obtenidos para tales electrodos, donde puede observarse un mayor valor de k para el electrodo 10% Pt-ion-PSU 0.1% ($8.18 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), atribuido principalmente a la participación de la PSU en la estructura de la capa catalítica y el solvente de alto punto de ebullición, que permiten mejorar las propiedades en la estructura de la doble capa en la superficie del electrodo. Así mismo, se muestra una mayor actividad catalítica para el electrodo 10% Pt-PSU 0.25% mostrando un valor de J_{Lim} de 2.82 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH, a diferencia del resto de los electrodos, debido a la contribución de la PSU y los grupos funcionales de QA, que beneficia las propiedades de la doble capa mejorando el sobrepotencial de $E_{1/2}$ mostrando un valor de 0.039 V vs ERH, indicando que es necesaria una menor cantidad de energía para llevar a cabo el proceso de la reacción, mostrando una mejor actividad catalítica para la HOR [92, 93, 95].

Tabla 15. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con H₂.

Ionómero (wt%)	E _{1/2} (V vs ERH)	Pendiente K-L	J _{Lim} (mA cm ⁻²)	n	k (cm s ⁻¹)
Ion 0.25	0.09	11.55	2.08	1.47	2.90x10 ⁻⁴
PSU 0.25	0.04	9.65	2.82	1.99	4.51x10 ⁻⁴
Ion-PSU 0.25	0.05	8.99	2.30	1.63	2.28x10 ⁻⁴
Ion-PSU 0.10	0.03	17.38	2.57	1.81	8.18x10 ⁻⁴
Ion-PSU 0.05	0.05	9.66	2.71	1.91	4.35x10 ⁻⁴

La Figura 39 muestra las pendientes de Tafel obtenidas por dichos electrodos, mostrando valores de alrededor de 120 mV dec⁻¹, sugiriendo que el paso determinante de la reacción podría ser el paso de Volmer, que tiene relacionado un valor de 120 mV dec⁻¹, indicando la adsorción de H₂ sobre la superficie del catalizador, como una especie intermedia en la HOR en medio alcalino, resaltando las mejores actividades para los electrodos compuestos por la mezcla de ionómeros.

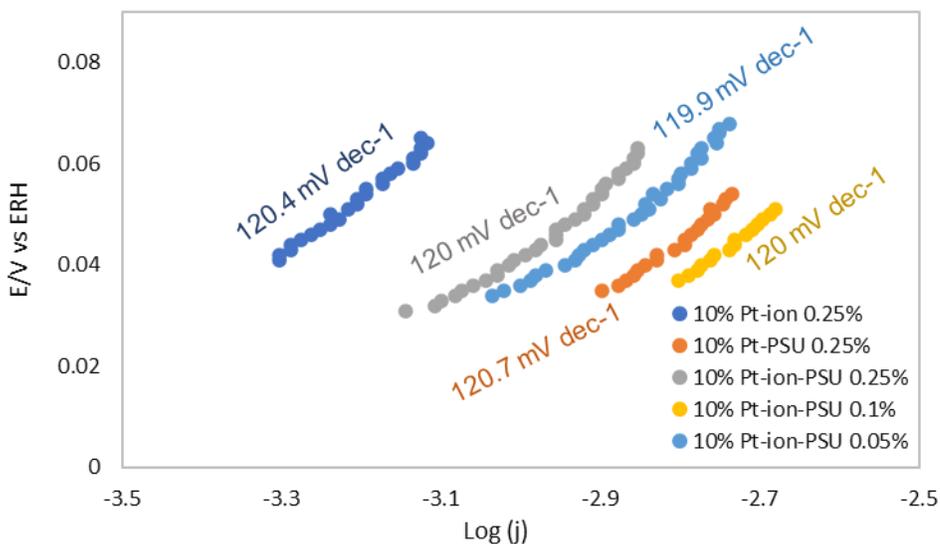


Figura 39. Pendientes de Tafel obtenidas para las tintas catalíticas 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.25%, 10% Pt-ion-PSU 0.1% y 10% Pt-ion-PSU 0.05%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, con una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la tabla 16 se resumen los parámetros cinéticos ($-b$, J_0 y α) obtenidos para dichos electrodos, en donde puede apreciarse el mayor valor de J_0 para el electrodo 10% Pt-ion 0.25% ($0.2056 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0.7 V vs ERH). Asimismo, los electrodos muestran valores de α cerca de 0.49.

Tabla 16. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.

Pt/C (wt%)	Ionómero (wt%)	Pend Tafel (mV dec ⁻¹)	J_0 (mA cm ⁻²)	α
10	Ion 0.25	120.4	0.22	0.49
10	PSU 0.25	120.7	0.67	0.49
10	Ion-PSU 0.25	120.0	0.44	0.49
10	Ion-PSU 0.10%	120.0	0.79	0.49
10	Ion-PSU 0.05%	119.9	0.52	0.49

6.4 Caracterización fisicoquímica

6.4.1 Espectroscopía FT-IR

El estudio de la estructura química de los ionómeros y la identificación de los grupos funcionales que los conforman se realizó mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), la cual confirma la presencia de una polisulfona funcionalizada con grupos de amonio cuaternario (PSU-QA) en la estructura del ionómero de Aemion™. En la Figura 40, se observan los espectros de infrarrojo para los diferentes polvos de ionómero ION (Aemion™), PSU (PSU-QA) y una mezcla de estos, denominada como ION-PSU. Puede observarse que la muestra presenta una señal a $3,380 \text{ cm}^{-1}$ atribuida al estiramiento del enlace $-\text{NH}_2$ para ION, para el caso de PSU, se atribuye a la presencia de los grupos de QA, presentando una leve señal a este número de onda y para ION-PSU, se atribuye al estiramiento del enlace $-\text{NH}_2$ y a la presencia de los grupos de QA, que incluso desplaza ligeramente la señal a la región conocida como *región de amonio* [93-95]. Asimismo, se observa una señal a 3030 cm^{-1} que se debe a un estiramiento C-H aromático para ION como para PSU. Enseguida se muestra una señal a 2925 cm^{-1} , debido al estiramiento de C-H alquilo, PSU carece de este

enlace. También se observa una señal a 1619 cm^{-1} debido a un doble enlace de la amina $\text{N}=\text{H}$, así como una señal a 1454 cm^{-1} de un doble enlace $\text{C}=\text{N}$. Para el caso de PSU pueden observarse señales a 1302 y 1143 cm^{-1} , atribuidas a enlaces $\text{Ar-SO}_2\text{-Ar}$ y dos señales más a 1151 y 1242 cm^{-1} atribuidas a los enlaces de Ar-O-Ar . Se puede apreciar para el caso de ION-PSU la modificación de la estructura química del ionómero, mostrando una señal fuerte a 1670 cm^{-1} , atribuido a enlaces -NH_2 , y tres señales a 1430 , 1380 y 1255 cm^{-1} , atribuidos a estiramientos de enlaces CH_3 .

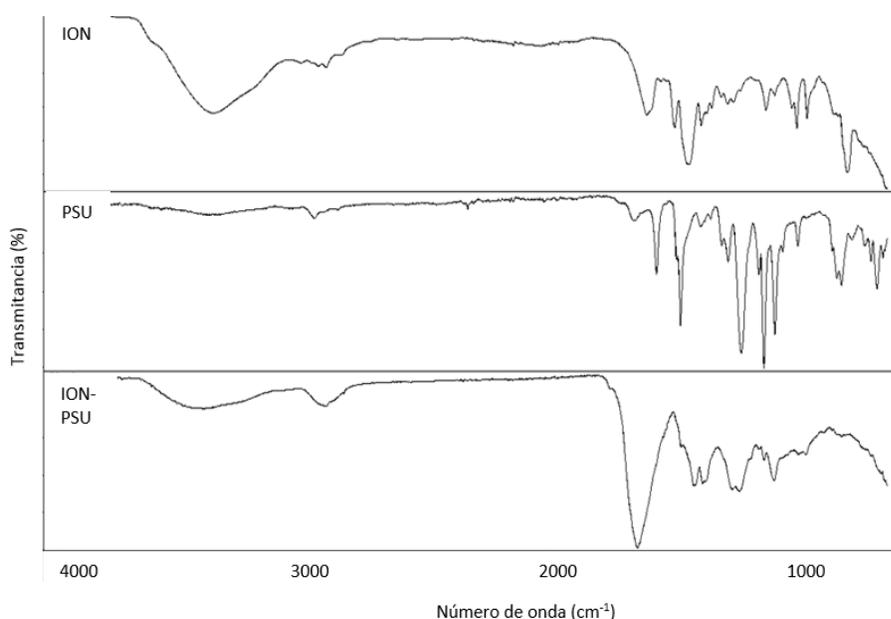


Figura 40. Espectros IR de los distintos ionómeros utilizados (ION y PSU) y la combinación de estos (ION-PSU).

6.4.2 Análisis EDS y SEM

La técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se utilizó para corroborar la composición química de la superficie del ionómero. La Figura 41a muestra los espectros obtenidos para ION, que señalan como los principales elementos constituyentes del ionómero, Cl, I y S. Por otro lado, la Figura 41b muestra los espectros obtenidos para ION-PSU, que además de elementos señalados en ION, este señala al S y N como los principales elementos constituyente del ionómero de PSU-QA.

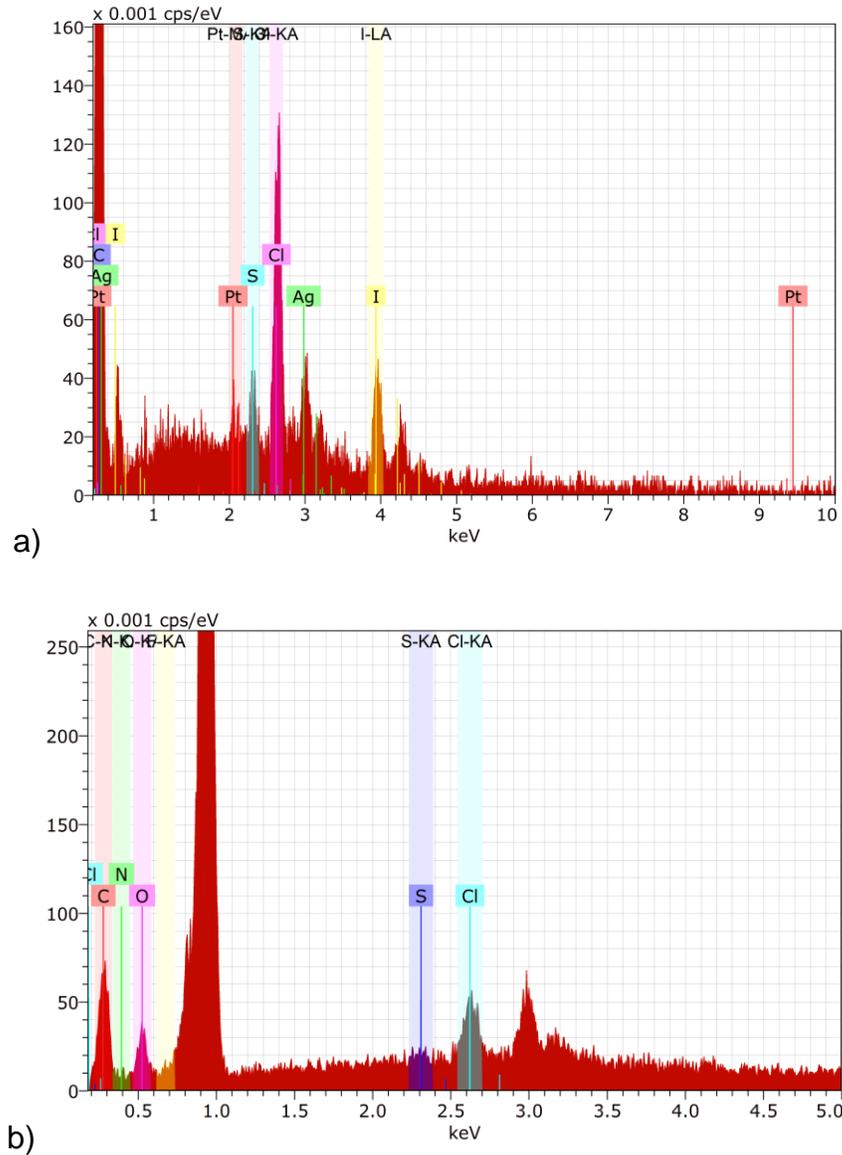


Figura 41. Espectros IR de los distintos ionómeros utilizados: a) ION y b) ION-PSU, combinación de estos.

Por otro lado, el análisis superficial de la capa catalítica se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 42a, puede observarse la distribución homogénea del material polimérico y se puede corroborar la presencia de platino sobre la superficie del ionómero en ION. Asimismo, en la Figura 42b, se presentan las imágenes SEM de la mezcla de los ionómeros, en donde es posible observar la distribución homogénea de los polímeros indicando

haber una buena afinidad entre estos, ION-PSU. Además, es posible apreciar que las muestras no presentan aglomeraciones de ionómero en la superficie de la capa catalítica.

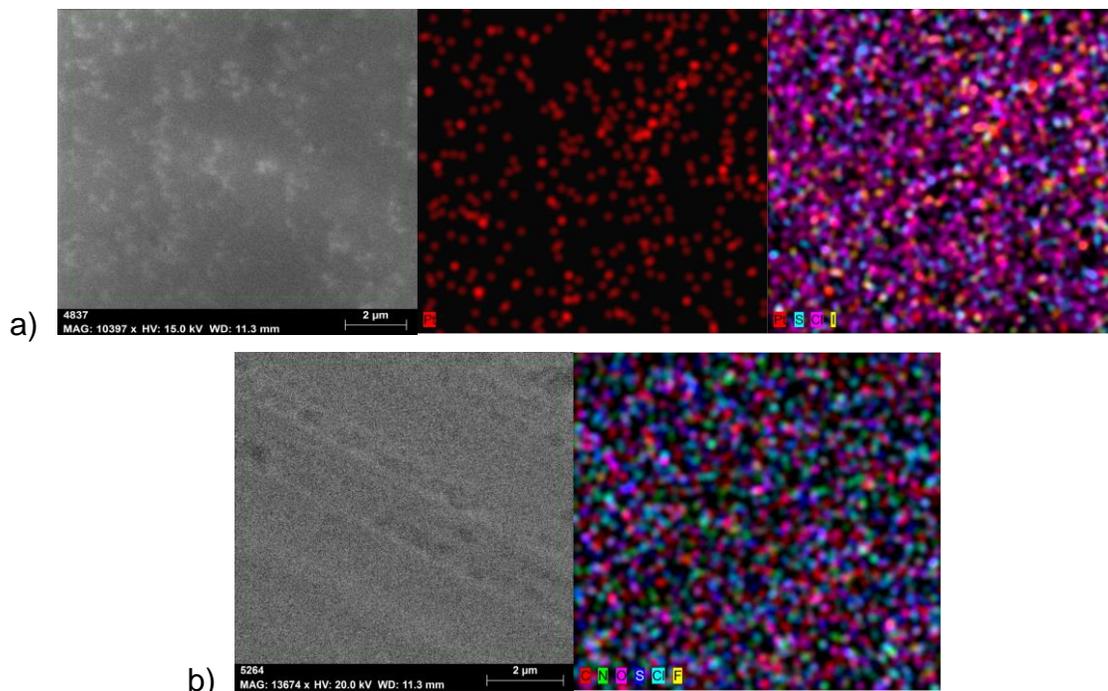


Figura 42. Micrografía SEM de la superficie del electrodo, distribución de platino y distribución de componentes del ionómero en la superficie del ionómero, a) ION y b) ION-PSU.

6.4.3 Análisis TGA

La estabilidad térmica de los ionómeros poliméricos fue evaluada mediante análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) (TA Instrument, Q500). La Figura 43 muestra los termogramas de las temperaturas de descomposición (T_d) de los diferentes ionómeros ION y PSU, y de una mezcla entre estos (ION-PSU). Para las muestras de ION y ION-PSU, se observó una pérdida inicial de 9 y 4%, respectivamente, atribuidos a la pérdida de agua; sin embargo, esta pérdida no se observa en PSU. Por otro lado, la muestra de ION mostró pérdidas de peso inicial desde 198 a 517, que se atribuyen a las temperaturas de descomposición de los grupos hidroxilo. Por otro lado, las series PSU y ION-PSU, mostraron pérdidas de peso inicial desde 173 a 492 y 203 a 480 °C, respectivamente, que se atribuyen a la descomposición de los grupos sulfónicos, además de la descomposición de los

grupos de amonio cuaternario [93-95]. Las curvas de degradación térmica de los ionómeros muestran una alta resistencia térmica, mostrando una temperatura de descomposición inicial (T_d) de 520, 493 y 485 °C para ION, PSU y ION-PSU, respectivamente, atribuido a la descomposición de las cadenas poliméricas principales de los ionómeros. El termograma muestra que ION y PSU cuentan con buena estabilidad térmica; sin embargo, se observa que la modificación de ION por medio de PSU, genera un polímero amorfo (ION-PSU) que presenta una menor estabilidad térmica, atribuida a la combinación de solventes de diferente punto de ebullición que en el proceso de solidificación del ionómero genera un sólido menos homogéneo, lo que impacta en sus propiedades térmicas; no obstante, cuenta con la capacidad de ser empleado como aglomerante en la superficie de los electrodos de una AEMFC, ya que las condiciones operativas de temperaturas en el funcionamiento de una AEMFC se encuentran por debajo de la temperatura de descomposición de los ionómeros.

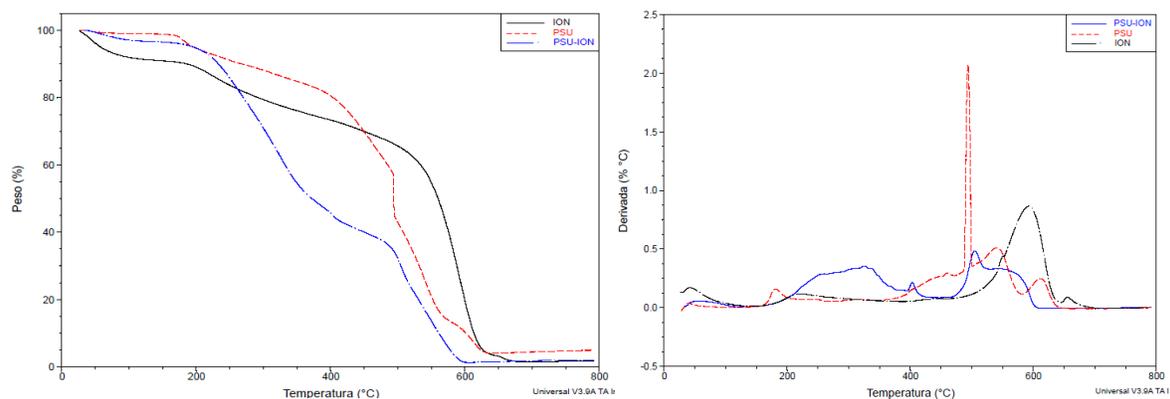


Figura 43. Análisis térmico de los polvos de ionómeros: Termogramas (izquierda) y Análisis Térmico Diferencial (derecha), aplicando una velocidad de barrido térmico de 20 °C min⁻¹.

6.4.4 Análisis AFM

Para conocer la topografía de las mezclas de los ionómeros utilizados, se llevó a cabo la caracterización por medio del análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM). En la Figura 44 se muestran las imágenes de AFM obtenidas por las muestras de ionómero ION (Aemion™); PSU (PSU-QA) y una mezcla de estos denominada como ION-PSU. Donde se observa que el ionómero PSU muestra un

valor de rugosidad más alto en comparación con el ionómero de ION, atribuida a la naturaleza del polímero y a la funcionalización de su estructura por grupos de QA, así como el uso de un solvente de alto punto de ebullición. Por otro lado, puede verse que al mezclar los ionómeros se obtiene un valor de rugosidad más alto en comparación a los ionómeros por si solos, atribuido al entrecruzamiento de las cadenas de los polímeros, así como el uso de un solvente de alto punto de ebullición, ya que este tiene un fuerte impacto en el desarrollo de la morfología de la película creada por el ionómero. Esta rugosidad puede impactar de manera directa en la disponibilidad de sitios activos en la superficie del electrodo, así como en sus propiedades de hidrofobicidad/hidrofilicidad. Además, puede presentar cierto impacto en sus propiedades mecánicas y químicas.

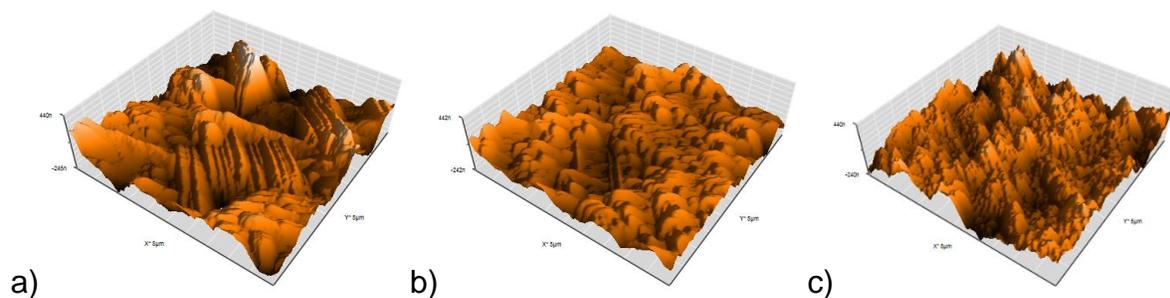


Figura 44. Imágenes AFM de los ionómeros utilizados: a) ION, b) PSU y c) ION-PSU

7 Conclusiones

El mejor rendimiento del electrodo en cuanto al contenido de ionómero (Aemion™) en la evaluación de la actividad catalítica para la ORR y HOR fue obtenido por el electrodo compuesto por un catalizador de Pt/C 20 wt% y un contenido de ionómero de 0.25 wt%. Los resultados hacia la ORR sugieren que el contenido de ionómero en la superficie del electrodo juega un rol importante sobre su desempeño, ya que la disminución del contenido de ionómero incrementa el volumen libre fraccional en la fina película de ionómero en la capa catalítica del electrodo, mejorando el transporte de masa y el flujo de los gases reactivos hacia el interior de esta, así como, la conductividad aniónica en su superficie, mostrando una mayor densidad de corriente límite difusional. En el caso de la HOR, debido a que la reacción es más sensible a los parámetros morfológicos tanto del catalizador como del ionómero en la capa catalítica. El estudio sugiere un mayor contenido de catalizador, así como, una mayor densidad de sitios activos catalíticos disponibles en el electrodo, siendo esto necesario debido a que el mecanismo de reacción presenta como un paso intermedio, la adsorción de especies H_2 y OH^- sobre la superficie del catalizador para mejorar la cinética de la reacción en la parte catódica.

Los resultados sugieren que las fuerzas resultantes de la interacción entre el ionómero aglutinante y el material catalizador, así como, del empleo del solvente de alto o bajo punto de ebullición, dan paso al desarrollo de la estructura de la capa catalítica sobre la superficie del electrodo, adoptando nuevas propiedades que benefician al rendimiento del electrodo. De este modo, el desarrollo de nuevos polímeros y el mejoramiento de las propiedades de los polímeros usados como ionómeros aglutinantes, demuestra que *el contenido del material catalizador en la formulación de los electrodos del MEA para la AEMFC, puede ser eficientemente reducida (alrededor de un 400%, desde 20 wt% hasta un 5 wt%),* representando una reducción económica importante, así como un gran avance para esta tecnología de celdas de combustible, ya que, además del costo total del dispositivo, el peso neto del sistema, es otro factor que inevitablemente tiene que ser disminuido (0.10 wt% de ionómero en comparación al convencional 5 wt% Nafion®), debido a que un

mayor peso representa un mayor gasto energético para el dispositivo en donde se emplee dicha tecnología.

Adicionalmente, la combinación de los materiales poliméricos de distinta composición química, promueven la obtención de un material polimérico con distintas propiedades. La presencia del polímero de PSU aporta una mayor estabilidad mecánica a la estructura de la capa catalítica, además los grupos de amonio cuaternario presentes en las cadenas de los polímeros le proveen de una mayor conductividad, mostrando un mejor rendimiento al sistema. Por ello, los resultados demuestran que el uso de materiales poliméricos de mayor peso molecular, como la PSU, y solventes de alto punto de ebullición, como el NMP, en la formulación de la solución ionomérica, permiten obtener capas más finas, que presentan una porosidad de mayor tamaño, además de ser catalíticas. Con estas características es un hecho que, el ionómero impacta en la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, permitiendo mejorar la selectividad, conductividad y difusión de las especies electroactivas en la superficie de la capa catalítica, resultando en una mejor cinética de reacción. Adicionalmente es posible obtener una resistencia mecánica mayor debido al efecto estructural obtenido por estos polímeros y solventes, lo que se traduce en una mayor eficiencia y durabilidad de los electrodos (ánodo y cátodo), impactando drásticamente en el desarrollo de la tecnología del MEA en los dispositivos de celdas de combustible. Asimismo, el estudio señala que *la cinética de la reacción presenta cierta dependencia al contenido de ionómero, presentando mayor actividad catalítica para el electrodo con menor contenido de ionómero (0.25 wt%)* y, debido al ambiente en que se desarrolla, esta podría ser eficazmente mejorada.

Los resultados de la caracterización físico-química confirman que el empleo de solventes de diferente punto de ebullición y la combinación de dos ionómeros de diferente naturaleza, impactan en el desarrollo estructural (micromorfología), así como, la estructura química del ionómero, generando un mayor volumen libre fraccional en el ionómero que resulta en un material poco homogéneo que presenta una menor resistencia térmica. Sin embargo, puede observarse una buena afinidad

entre los materiales poliméricos, lo que favorece la dispersión de estos evitando así posibles aglomeraciones.

8 Referencias

- [1] D. R. Dekel. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 375:158-169, 2017.
- [2] A. G. Wright, J. Fan, B. Britton, T. Weissbach, H. F. Lee, E. A. Kitching, T. J. Peckham, S. Holdcroft. Hexamethyl-p-terphenyl poly (benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices. *Energy Environ. 9*:2130-2142, 2016.
- [3] P. Zegers. Fuel cell commercialization: The key to a hydrogen economy. *J. of Power Sources*, 154:497–502, 2006.
- [4] U. K. Gupta, H. Pramanik. Electrooxidation study of pure ethanol/methanol and their mixture for the application in direct alcohol alkaline fuel cells (DAAFCs). *Int. J. Hydrog. Energy*, 44:421-435, 2019.
- [5] Z. F. Pan, R. Chen, L. An, Y. S. Li. Alkaline anion exchange membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals. *J. of Power Sources*, 365:430-445, 2017.
- [6] Y. Leng, L. Wang, M. A. Hickner, C. Y. Wang. Alkaline membrane fuel cells with in-situ cross-linked ionomers. *Electrochim. Acta*, 152: 93–100, 2015.
- [7] T. P. Zhanna, K. Anna, V. V. Thazhe, T. G. Ervin, P. Miles, Z. David. A Low-loading Ru-Rich Anode Catalyst for High-Power Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Chem. Commun.*, 56:5669-5672, 2020.
- [8] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*, 377:1-35, 2011.
- [9] M. J. Kim, O. H. Kim, S. Kim, Y. W. Choi, Y. H. Cho, Y. E. Sung, A Facile Approach to Improve the Performance of Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells by Reducing Ionic Resistance. *J. Ind. Eng. Chem.* 61:437-444, 2018.
- [10] N. H. Behling. Fuel cells: current technology challenges and future research needs. First edition. *Elsevier*. 2013.

- [11] K. D. Kreuer. Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. First edition. *Springer*. 2013.
- [12] Y. J. Wang, J. Qiao, R. Baker, J. Zhang. Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Chem. Soc. Rev.* 42:5768-5787, 2013.
- [13] Z. F. Pan, L. An, T. S. Zhao, Z. K. Tang. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Sci.* 66:141-175, 2018.
- [14] S. Huo, J. Zhou, T. Wang, R. Chen, K. Jiao. Experimental and analytical analysis of polarization and water transport behaviors of hydrogen alkaline membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 382:1–12, 2018.
- [15] P. Singh, D. A. Buttry. Comparison of Oxygen Reduction Reaction at Silver Nanoparticles and Polycrystalline Silver Electrodes in Alkaline Solution. *The J. Phys. Chem. C*, 116:10656–10663, 2012.
- [16] Y. J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang. Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. *Chem. Rev.* 115:3433–3467, 2015.
- [17] Y. Yang, G. Chen, R. Zeng, A. M. Villarino, F. J. DiSalvo, R. B. Dover, H. D. Abruña. Combinatorial Studies of Palladium-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells. *JACS*, 142:3980–3988, 2020.
- [18] A. Sarapuu, E.K. Poldsepp, M. Borgheib, K. Tammeveski. Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells. *J. Materials Chem. A*, 6:776–804, 2018.
- [19] T. Liu, C. Li, Q. Yuan. Facile Synthesis of PtCu Alloy/Graphene Oxide Hybrids as Improved Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells. *ACS Omega*, 3:8724–8732, 2018.

- [20] Y. Xiong, Y. Yang, F.J. DiSalvo, H. D. Abruña. Metal–Organic-Framework-Derived Co–Fe Bimetallic Oxygen Reduction Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells. *JACS*, 141:10744–10750, 2019.
- [21] Z. P. Wu, D. T. Caracciolo, Y. Maswadeh, J. Wen, Z. Kong, S. Shan, J. A. Vargas, S. Yan, E. Hopkins, K. Park, A. Sharma, Y. Ren, V. Petkov, L. Wang, C. J. Zhong. Alloying–realloying enabled high durability for Pt–Pd-3d-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts. *Nat. Commun.*, 12: 859, 2021.
- [22] M. M. Hossen, K. Artyushkova, P. Atanassov, A. Serov. Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources*, 375:1-8, 2017.
- [23] K. Ehelebe, D. Seeberger, M. T. Y. Paul, S. Thiele, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko. Evaluating Electrocatalysts at Relevant Currents in a Half-Cell: The Impact of Pt Loading on Oxygen Reduction Reaction. *J. The Electrochem. Soc.*, 166:1259-1268, 2019.
- [24] K. Ehelebe, T. Ashraf, S. Hager, D. Seeberger, S. Thiele, S. Cherevko. Fuel cell catalyst layer evaluation using a gas diffusion electrode half-cell: Oxygen reduction reaction on Fe-N-C in alkaline media. *Electrochem. Commun.*, 116:106761, 2020.
- [25] M. A. Kostowskyj, D. W. Kirk, S. J. Thorpe. Ag and Ag-Mn nanowire catalysts for alkaline fuel cells. *Int. J. hydrog. Energy*, 35:5666-5672, 2010.
- [26] B.Y. Song, M.J. Li, Y.W. Yang, Y. L. He. Achievement of a novel porous non-noble-metal catalyst with excellent oxygen reduction reaction activity: Promoting the commercialization of alkaline fuel cells. *J. Cleaner Production*. 249: 119314, 2020.
- [27] X. Shi, S. Ahmad, K. Pérez, B. Escobar, H. Zheng, A. M. Kannan. Maximization of quadruple phase boundary for alkaline membrane fuel cell using nonstoichiometric α -MnO₂ as cathode catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy*, 44:1166-1173, 2019.

- [28] M. G. Hosseini, P. Zardari. Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt–Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Appl. Sur. Sci.*, 345:223-231, 2015.
- [29] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F. W. Goh, T. S. Hor, Y. Zong, Z. Liu. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catalysis*. 8:4643–4667, 2015.
- [30] I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrak. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism. *J. Phys. Chem. C*, 111:1434–1443, 2007.
- [31] N. Ramaswamy, S. Mukerjee. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Adv. Phys. Chem.*, 491604:17, 2012.
- [32] S. Lu, Z. Zhuang. Electrocatalysts for hydrogen oxidation and evolution reactions. *Sci. China Mat.*, 59:217–238, 2016.
- [33] B. E. Conway, B. V. Tilak. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochim. Acta*, 47:3571-594, 2002.
- [34] C. Xu, Q. Chen, R. Ding, S. Huang, Y. Zhang, G. Fan. Sustainable solid-state synthesis of uniformly distributed PdAg alloy nanoparticles for electrocatalytic hydrogen oxidation and evolution. *Chinese J. Catal.*, 42:251–258, 2021.
- [35] Y. Xue, L. Shi, X. Liu, J. Fang, X. Wang, B.P. Setzler, W. Zhu, Y. Yan, Z. Zhuang. A highly-active, stable and low-cost platinum-free anode catalyst based on RuNi for hydroxide exchange membrane fuel cells. *Nat. Commun.*, 11:5651, 2020.
- [36] S. Qin, Y. Duan, X. L. Zhang, L. R. Zheng, F. Y. Gao, P. P. Yang, Z. Z. Niu, R. Liu, Y. Yang, X. S. Zheng, J. F. Zhu, M. R. Gao. Ternary nickel–tungsten–copper alloy rivals platinum for catalyzing alkaline hydrogen oxidation. *Nat. Commun.*, 12:2686, 2021.

- [37] Y. Zhao, F. Yang, W. Zhang, Q. Li, X. Wang, L. Su, X. Hu, Y. Wang, Z. Wang, L. Zhuang, S. Chen, W. Luo. High-Performance Ru₂P Anodic Catalyst for Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells. *CCS Chemistry*, 3:1823–1835, 2021.
- [38] V. M. Truong, J. R. Tolchard, J. Svendby, M. Manikandan, H. A. Miller, S. Sunde, H. Yang, D. R. Dekel y A. O. Barnett. Platinum and Platinum Group Metal-Free Catalysts for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Energies*, 13:582, 2020.
- [39] H. Wang, H.D. Abruña. IrPdRu/C as H₂ Oxidation Catalysts for Alkaline Fuel Cells. *JACS*, 139:6807–6810, 2017.
- [40] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, H.A. Gasteiger. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy & Environ. Sci.*, 7:2255–2260, 2014.
- [41] J. K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.*, 152:23-26, 2005.
- [42] C. A. Campos, N. A. Vante. The Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Medium: An Overview. *Electrochem. Energy Rev.*, 2:312–331, 2019.
- [43] Y. Cong, B. Yi, Y. Song. Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Media: From Mechanism to Recent Electrocatalysts. *Nano Energy*, 44:288-303, 2018.
- [44] V. Vijayakumar, S. Y. Nam. Recent advancements in applications of alkaline anion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. *J. Ind. and Eng. Chem.*, 70:70-86, 2019.
- [45] E. Ogungbemi, O. Ijaodola, F. N. Khatib, T. Wilberforce, Z. E. Hassan, J. Thompson, M. Ramadan, A. G. Olabi. Fuel cell membranes – Pros and cons. *Energy*, 172:155-172, 2019.
- [46] J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xuk, L. Zhuang. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy & Environ. Sci.*, 7:3135–3191, 2014.

- [47] P. M. Visakh, O. Nazarenko. Nanostructured Polymer Membranes: Volume 1: Processing and Characterization. *Scrivener Publishing*, 2017.
- [48] M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe. Anion Conductive Block Poly(arylene ether)s: Synthesis, Properties, and Application in Alkaline Fuel Cells. *JACS*, 133:10646–10654, 2011.
- [49] N. Ziv, D. R. Dekel. A practical method for measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes. *Electrochem. Commun.*, 88:109–113, 2018.
- [50] Q. Yang, L. Li, X. L. Gao, H. Y. Wu, F. H. Liu, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, C. H. Zhao, Q.L. Liu. Crown ether bridged anion exchange membranes with robust alkaline durability. *J. Memb. Sci.*, 578:230-238, 2019.
- [51] J. Y. Chu, K. H. Lee, A. R. Kim, D. J. Yoo. Graphene-mediated organic-inorganic composites with improved hydroxide conductivity and outstanding alkaline stability for anion exchange membranes. *Composites Part B: Eng.*, 164:324-332, 2019.
- [52] E. Kim, S. Lee, S. Woo, S. H. Park, S. D. Yim, D. Shin, B. Bae. Synthesis and characterization of anion exchange multi-block copolymer membranes with a fluorine moiety as alkaline membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 359:568-576, 2017.
- [53] Q. Ge, X. Liang, L. Ding, J. Hou, J. Miao, B. Wu, Z. Yang, T. Xu. Guiding the self-assembly of hyperbranched anion exchange membranes utilized in alkaline fuel cells. *J. Memb. Sci.*, 573:595-601, 2019.
- [54] W. You, E. Padgett, S. N. MacMillan, D. A. Muller. G.W. Coates. Highly conductive and chemically stable alkaline anion exchange membranes via ROMP of trans-cyclooctene derivatives. *Proceeding of the National Academy of Sci.*, 116:9729-9734, 2019.

- [55] T. J. Omasta, L. Wang, X. Peng, C. A. Lewis, J. R. Varcoe, W. E. Mustain. Importance of Balancing Membrane and Electrode Water in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources*, 375:205-213, 2018.
- [56] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Progress in Polymer Sci.*, 36:1521–1557, 2011.
- [57] D. R. Dekel, I. G. Rasin, S. Brandon. Predicting performance stability of anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 420:118-123, 2019.
- [58] G. Odian. Principles of Polymerization, Four edition. *Wiley-Interscience*, 2004.
- [59] E. M. Moctezuma. La Teoría de Flory–Huggins en la Ingeniería de Soluciones y Mezclas de Polímeros. *ContactoS*, 68:54–62, 2008.
- [60] B. Britton, S. Holdcroftz. The Control and Effect of Pore Size Distribution in AEMFC Catalyst Layers. *J. The Electrochem. Soc.*, 163:353-358, 2016.
- [61] P. G. Santori, A. N. Mondal, D. R. Dekel, F. Jaouen. The critical importance of the ionomer on the electrochemical activity of platinum and platinum-free catalysts for anion-exchange membrane fuel cells. *Sust. Energy & Fuels*, 4:3300-3307, 2020.
- [62] N. U. Hassan, M. Mandal, G. Huang, H. A. Firouzjaie, P. A. Kohl, W. E. Mustain. Achieving High-Performance and 2000 h Stability in Anion Exchange Membrane Fuel Cells by Manipulating Ionomer Properties and Electrode Optimization. *Adv. Energy Mat.*, 40, 2020.
- [63] T. Kimura, T. Kawamoto, M. Aoki, T. Mizusawa, N. L. Yamada, K. Miyatake, J. Inukai. Sublayered Thin Films of Hydrated Anion Exchange Ionomer for Fuel Cells Formed on SiO₂ and Pt Substrates Analyzed by Neutron Reflectometry under Controlled Temperature and Humidity Conditions. *Langmuir*, 36:4955–4963, 2020.
- [64] Z. Sun, B. Lin, F. Yan. Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cell Applications: The Effects of Cations. *ChemSusChem*, 11: 58-70, 2017.

- [65] C. G. Arges, L. Zhang. Anion Exchange Membranes' Evolution toward High Hydroxide Ion Conductivity and Alkaline Resiliency. *Appl. Energy Mat.*, 7:2991–3012, 2018.
- [66] J. Choi, M. H. Kim, J. Y. Han, J. E. Chae, W. H. Lee, Y. M. Lee, S. Y. Lee, J. H. Jang, J. Y. Kim, D. Henkensmeier, S. J. Yoo, Y. E. Sung, H. J. Kim. Application of spirobiindane-based microporous poly(ether sulfone)s as polymeric binder on solid alkaline exchange membrane fuel cells. *J. Memb. Sci.*, 568:67–75, 2018.
- [67] D. P. Leonard, S. Maurya, E. J. Park, L. D. Manriquez, S. Noh, X. Wang, C. Bae, E. D. Baca, C. Fujimoto, Y. S. Kim. Asymmetric electrode ionomer for low relative humidity operation of anion exchange membrane fuel cells. *J. Mat. Chem. A*, 8:14135-14144, 2020.
- [68] M. Carmo, G. Doubek, R. C. Sekol, M. Linardi, A. D. Taylor. Development and electrochemical studies of membrane electrode assemblies for polymer electrolyte alkaline fuel cells using FAA membrane and ionomer. *J. Power Sources*, 230:169-175, 2013.
- [69] J. C. Douglin, J. R. Varcoe, D. R. Dekel. A high-temperature anion-exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources Adv.*, 5:100023, 2020.
- [70] L. Li, C. X. Lin, X. Q. Wang, Q. Yang, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, Q. L. Liu. Highly conductive anion exchange membranes with long flexible multication spacer. *J. Memb. Sci.*, 553:209–217, 2018.
- [71] M. S. Shin, S. Lim, J. H. Park y H. J. Kim, S. Chae y J. S. Park. Thermally crosslinked and quaternized polybenzimidazole ionomer binders for solid alkaline fuel cells. *Int. J. of Hydrog. Energy*, 45:11773-11783, 2020.
- [72] J. E. Chae, S. Y. Lee, S. J. Yoo, J. Y. Kim, J. H. Jang, H. Y. Park, H. S. Park, B. Seo, D. Henkensmeier, K. H. Song, H. J. Kim. Polystyrene-Based Hydroxide-Ion-Conducting Ionomer: Binder Characteristics and Performance in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Polymers*, 13:690, 2021.

- [73] J. Choi, J. H. Jang, J. E. Chae, H. Y. Park, S. Y. Lee, J. H. Jang, J. Y. Kim, D. Henkensmeier, S. J. Yoo, K. Y. Lee, Y. E. Sung, H. J. Kim. Spirobiindane-Based Poly(arylene ether sulfone) Ionomers for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Macromolecular Res.*, 28:275–281, 2020.
- [74] H. J. Park, X. Chu, S. P. Kim, D. Choi, J. W. Jung, J. Woo, S. Y. Baek, S. J. Yoo, Y. C. Chung, J. G. Seong, S. Y. Lee, N. Li, Y. M. Lee. Effect of N-cyclic cationic groups in poly(phenylene oxide)-based catalyst ionomer membranes for anion exchange membrane fuel cells. *J. Memb. Sci.*, 608:118183, 2020.
- [75] J. Wang, Y. Zhao, B. P. Setzler, S. R. Carbonell, C. B. Yehuda, A. Amel, M. Page, L. Wang, K. Hu, L. Shi, S. Gottesfeld, B. Xu, Y. Yan. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells. *Nat. Energy*, 4:392–398, 2019.
- [76] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken. Polymer Chemistry. *Springer*, 2017.
- [77] L. H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science. Fourth Edition, *Wiley-Interscience*. 2006.
- [78] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit. Polymer Synthesis: Theory and Practice, Fundamentals, Methods, Experiments, Fifth Edition. *Springer*, 2013.
- [79] R. O. Ebewele. Polymer Science and Technology. *CRC Press LLC*, 2000.
- [80] W. D. Callister Jr, D. G. Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction. Ninth Edition. *Wiley*. 2013.
- [81] K. H. Gopi, V. M. Dhavale, S. D. Bhat. Development of polyvinyl alcohol/chitosan blend anion exchange membrane with mono and di quaternizing agents for application in alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Mat. Sci. for Energy Tech.*, 2:194–202, 2019.
- [82] T. Zhou, M. Wang, X. He, J. Qiao. Poly(vinyl alcohol) / Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride) anion-exchange membrane modified with multiwalled carbon nanotubes for alkaline fuel cells. *J. Materiomics*, 5:286-295, 2019.

- [83] R. Vani, S. Ramaprabhu, P. Haridoss. Mechanically stable and economically viable polyvinyl alcohol-based membranes with sulfonated carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *Sust. Energy & Fuels*, 4:1372-1382, 2020.
- [84] G. Jia, Z. Zhu, S. Li, Y. Lu, Y. Zhu. Facile preparation of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-based anion exchange membranes with improved alkaline stability. *Int. J. Hydrog. Energy*. 44:11877-11886, 2019.
- [85] J. Leppin, C. Clark, J. Behnken, C. Harms, A. Dyck. Increasing the Ion Conductivity by Modification of Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells. *ECS Transactions*, 86:629-642, 2018.
- [86] J. Wang, S. Li, S. Zhang. Novel Hydroxide-Conducting Polyelectrolyte Composed of an Poly(arylene ether sulfone) Containing Pendant Quaternary Guanidinium Groups for Alkaline Fuel Cell Applications. *Macromolecules*, 43:3890–3896, 2010.
- [87] X. Y. Zheng, C. S. Shang, J. R. Yang, J. L. Wang, L. Wang. Preparation and characterization of chitosan-crown ether membranes for alkaline fuel cells. *Synthetic Metals*, 247:109–115, 2019.
- [88] J. Ryu, J. Y. Seo, B. N. Choi, W. J. Kim, C. H. Chung. Quaternized chitosan-based anion exchange membrane for alkaline direct methanol fuel cells. *J. Ind. and Eng. Chem.*, 73:254-259, 2019.
- [89] H. Han, H. Ma, J. Yu, H. Zhu, Z. Wang. Preparation and performance of novel tetraphenylphosphonium-functionalized polyphosphazene membranes for alkaline fuel cells. *European Polymer J.*, 114:109-117, 2019.
- [90] G. Wang, Y. Weng, D. Chu, D. Xie, R. Chen. Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for potential fuel cell applications. *J. Memb. Sci.*, 326:4–8, 2009.
- [91] M. Qiu, B. Zhang, H. Wu, L. Cao, X. He, Y. Li, J. Li, M. Xu, Z. Jiang. Preparation of anion exchange membrane with enhanced conductivity and alkaline stability

- by incorporating ionic liquid modified carbon nanotubes. *J. Memb. Sci.*, 573:1-10, 2019.
- [92] Y. Jiang, C. Wang, J. Pan, A. Sotito, J. Shen. Constructing an internally cross-linked structure for polysulfone to improve dimensional stability and alkaline stability of high-performance anion exchange membranes. *Int. J. Hydrog. Energy*, 44:8279-8289, 2019.
- [93] M. Iravaninia, S. Azizi, S. Rowshanzamir. A comprehensive study on the stability and ion transport in cross-linked anion exchange membranes based on polysulfone for solid alkaline fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, 42:17229-17241, 2017.
- [94] M. T. Pérez, T. G. García, A. Várez, B. Levenfeld. Preparation and characterization of ammonium-functionalized polysulfone/Al₂O₃ composite membranes. *J. Mat. Sci.*, 50:5893–5903, 2015.
- [95] L. J Salazar. Quaternized polysulfone as anion exchange ionomer for AFC applications: Effect of solid content and functionalization. *ICONN*, 2021.
- [96] M. G. Marino, K. D. Kreuer. Alkaline Stability of Quaternary Ammonium Cations for Alkaline Fuel Cell Membranes and Ionic Liquids. *ChemSusChem*, 7:1-12, 2014.
- [97] D. R. Dekel, M. Amar, S. Willdorf, M. Kosa, S. Dhara, C. E. Diesendruck. The effect of water on the stability of quaternary ammonium groups for anion exchange membrane fuel cell applications. *Chem. Mat.*, 29:4425–4431, 2017.
- [98] P. H. Rieger. Electrochemistry. Second Edition, *Chapman & Hall*, 1994.
- [99] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. G. Aldeco, Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrochemistry. Second Edition. *Kluwer Academic Publishers*, 2002.
- [100] A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Second Edition. *John Wiley & Sons*, 2001.

- [101] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan. Principles of colloid and surface chemistry. Third Edition. *Marcel Dekker*, 1997.
- [102] J. N. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces. Third Edition, *Academic Press*, 2011.

9 Anexos

9.1 Electrocatalizador de Pt/C (5, 10 y 20 wt%) con ionómero Aemion™ para la RRO en comparación con Nafion®

En la Figura 45 se muestran los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR, obtenidos por los electrodos con contenidos de ionómero de 0.25 wt% evaluados en las secciones 6.2.1, 6.2.2 y 6.2.3, señalados aquí como 10% Pt-ion 0.25%, 5% Pt-ion 0.25% y 20% Pt-ion 0.25% respectivamente, en comparación con dos electrodos formulados como lo indica la sección 5.2, denominados aquí como: 10% Pt-ion 0.25%/Agua y 10% Pt-Nafion 5%. En la Figura se observan 3 zona de acuerdo al tipo de proceso que se desarrollan: (i) la zona de control cinético, aparece desde 1 V hasta 0.87, 0.88, 0.86, 0.92 y 0.91 V vs ERH respectivamente, mostrando que para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25% y 10% Pt-ion 0.25%/Agua, no se observa un cambio considerable en el potencial de activación; sin embargo, para los electrodos 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, el potencial se muestra ligeramente más positivo, en el caso del electrodo 10% Pt-Nafion 5% se atribuye a las propiedades intrínsecas del Nafion, ya que la humectabilidad de este mejora la conductividad de la superficie del electrodo. Por otra parte, para el caso del electrodo 20% Pt-ion 0.25% es atribuido a un mayor contenido de catalizador en la capa catalítica mostrando mayor conductividad en el sistema debido a una mayor densidad de sitios activos disponibles para la ORR; (ii) la región de control mixto, aparece desde el finar de la zona de control cinético y prevalece hasta 0.55, 0.60, 0.47, 0.63 y 0.67 V vs ERH, respectivamente, mostrando la menor actividad para el electrodo 10% Pt-ion 0.25%/Agua, atribuido a una menor densidad de sitios activos y menor contenido de ionómero, ya que al agregar agua a la tinta catalítica, esta ocupa cierto volumen en la superficie del electrodo. Por otro lado, las mejores cinéticas de reacción en esta zona se observan para 20% Pt-ion 0.25% atribuido principalmente al mayor contenido de catalizador, que logra una buena distribución de este en el ionómero, lo que permite mejorar la conductividad y difusión en la interfase de la estructura de la capa catalítica, así como proveer una mayor densidad de sitios activos en la interfase electrodo/electrolito, siendo ligeramente

mayor que 10% Pt-Nafion 5%, donde, la alta actividad del electrodo es atribuida a las propiedades hidrofílicas del Nafion, que permiten mejorar la conductividad en el sistema. En el caso de 5% Pt-ion 0.25% la actividad se muestra ligeramente menor a 10% Pt-ion 0.25%, debido a una menor densidad de sitios activos en la superficie del electrodo; (iii) la zona controlada por el transporte de masa aparece desde 0.55, 0.60, 0.47, 0.63 y 0.67 hasta 0 V vs ERH, respectivamente, mostrando densidades de corriente limite difusional de -5.05, -5.06, -4.67, -7.13 y -6.32 mA cm⁻² a 0.2 V vs ERH, respectivamente, mostrando que no hay un cambio significativo en la densidad de corriente limite difusional para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25% y 10% Pt-ion 0.25%/Agua considerando los diferentes contenidos de catalizador sobre la superficie del electrodo, atribuido a las propiedades del ionómero que permiten mejorar la conductividad y difusión de la especie electroactiva, mejorando la cinética de la reacción, permitiendo reducir el contenido del catalizador. Sin embargo, la actividad del electrodo 20% Pt-ion 0.25% se ve ligeramente superada por la actividad del electrodo 10% Pt-Nafion 5%, debido a las propiedades del polímero de Nafion, que debido a la interacción entre este y el catalizador desarrollan una capa catalítica más porosa que muestra una mayor conductividad y difusividad de las especies electroactivas a diferencia del resto de los electrodos, además, es necesario recordar que el electrodo cuenta con un mayor contenido de ionómero (Nafion 5 wt%) resultando una capa catalítica de mayor tamaño, por lo que este se ve beneficiado mostrando una mejor cinética para la ORR en medio alcalino.

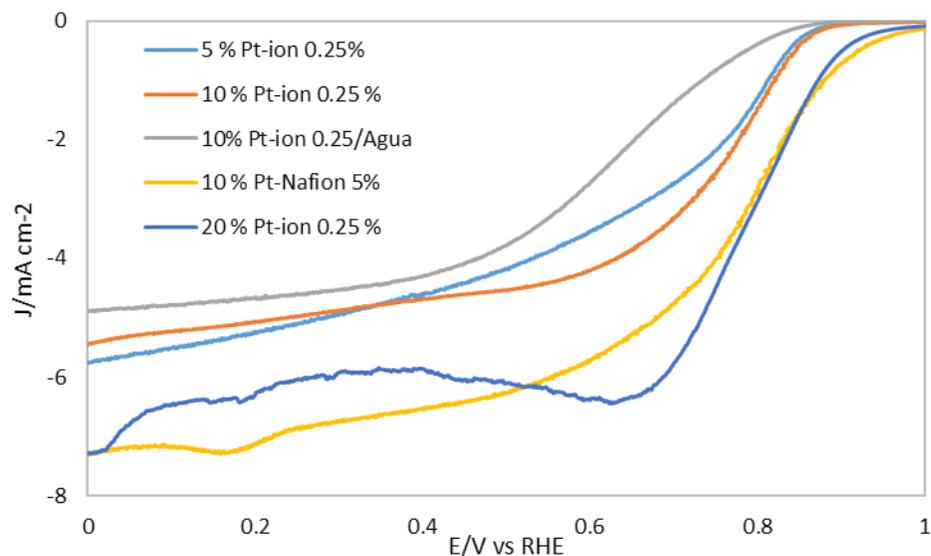


Figura 45. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos para los electrodos: 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Figura 46 se presentan las pendientes de K-L obtenidas por los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, a un potencial de 0.2 V vs ERH, donde las pendientes muestran líneas rectas indicando una reacción de primer orden con respecto a la cantidad de oxígeno disuelto en el electrolito. Además, se observa que las pendientes obtenidas por las distintas muestras son muy similares entre sí, considerando la diferencia del contenido del electrocatalizador y de ionómero sobre la superficie del electrodo, asimismo las pendientes se muestran muy semejantes a la pendiente teórica de 4 electrones, sugiriendo una transferencia electrónica por esta ruta, siendo favorecedor y relevante para la cinética de la cinética de la ORR en medio alcalino, ya que, se evita la formación de H₂O₂ que afecta a la cinética de la reacción, además con la transferencia de 4 electrones, la reacción garantiza una mayor formación de iones OH⁻, resultando en un mayor aprovechamiento del reactivo.

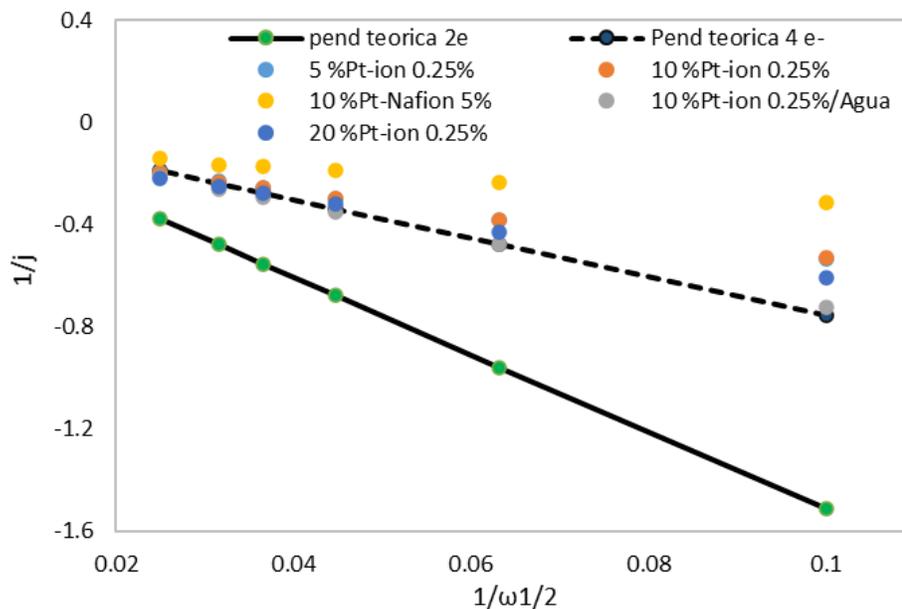


Figura 46. Pendientes K-L obtenidas para los electrodos de 20% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 5% Pt-ion 0.25% y 10% Pt-Nafion 5%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, a 0.2 V vs ERH, una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 17 se resumen los parámetros cinéticos (J_{Lim} , $E_{1/2}$, n y k) obtenidos por los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, donde se muestran los valores del parámetro k de 6.073, 5.667, 11.316, 5.991 y 9.973 E⁻³ cm s⁻¹ respectivamente, mostrando un valor mayor para el electrodo 10% Pt-ion 0.25%/Agua, atribuido a que la presencia de moléculas de agua en la formación de la capa catalítica permite obtener a una capa mayormente porosa, que facilita la difusividad de las especies electroactivas en la superficie del electrodo. Los valores del $E_{1/2}$ fueron 0.71, 0.75, 0.62, 0.77 y 0.77 V vs ERH, respectivamente, mostrando un potencial más positivo para los electrodos 10% Pt-Nafion 5%, debido a las propiedades del Nafion en la que presenta una mayor inclinación para la formación y conductividad de iones OH⁻, y para 20% Pt-ion 0.25%, atribuido a un mayor contenido de catalizador en contenido de ionómero de 0.25%, que permiten una mayor densidad de sitios activos disponibles en la formación de una capa catalítica resultando en una estructura más eficiente, mostrando una mayor difusividad y conductividad,

permitiendo una menor cantidad de energía para llevar a cabo la ORR. Mejorando la actividad catalítica de los electrodos mostrando una mayor densidad de corriente límite difusional (J_{Lim}) con valores de -7.11 y -6.09 mA cm⁻² a 0.2 V vs ERH, para los electrodos 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25% respectivamente.

Tabla 17. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la ORR mediante el análisis de K-L a 0.2 V vs ERH, en una solución de KOH 0.1 M saturado con O₂.

Electrodo	E_{act} (V vs ERH)	E_{1/2} (V vs ERH)	Pend K-L	J_{Lim} (mA cm⁻²)	n	k (cm s⁻¹)
5% Pt-ion 0.25%	0.87	0.71	-4.52	-5.25	3.88	6.07x10 ⁻⁴
10% Pt-ion 0.25%	0.88	0.75	-4.43	-5.06	-3.74	5.66x10 ⁻⁴
10% Pt-ion 0.25%/Agua	0.86	0.62	-6.75	-4.66	-3.45	11.31x10 ⁻⁴
10% Pt- Nafion 5%	0.92	0.77	-2.27	-7.11	-5.25	5.99x10 ⁻⁴
20% Pt-ion 0.25%	0.91	0.77	-4.99	-6.09	-4.50	9.97x10 ⁻⁴

La Figura 47 presenta las pendientes de Tafel obtenidas por los electrodos 20% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-Nafion 5% y 10% Pt-ion 0.25/Agua mostrando valores alrededor de -60, -90 mV dec⁻¹ a bajo sobrepotenciales y -120 mV dec⁻¹ a altos sobrepotenciales señalando la mejor actividad para 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25% , que muestran un mecanismo de reacción similar al resto de los electrodos, atribuido a un mejor efecto estructural de la capa catalítica, ya que a bajo contenido de ionómero se obtiene una densidad de sitios activos en la superficie del electrodo, que impactan en la cinética de la reacción de la ORR.

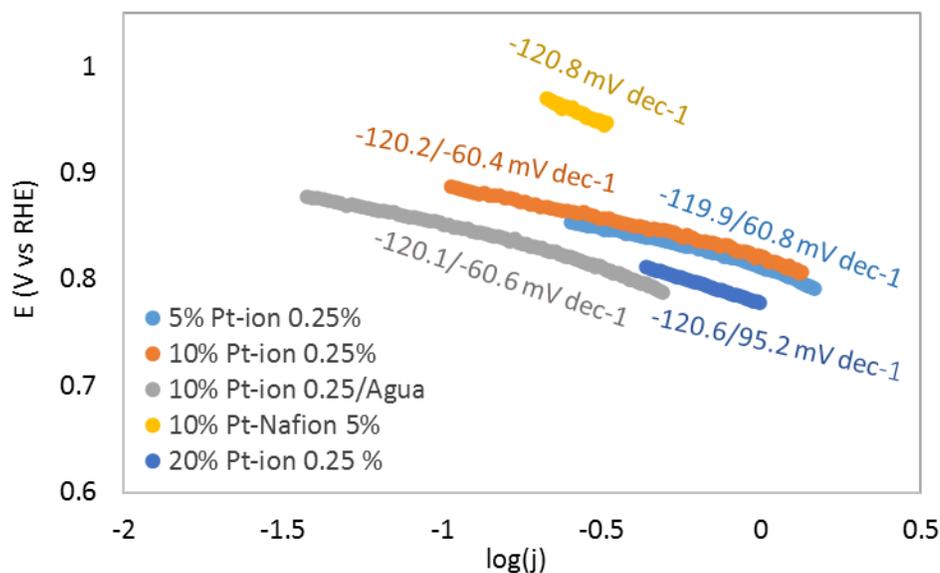


Figura 47. Pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos: 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR, en una solución de KOH 0.1 M saturada con O₂, una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

En la Tabla 18 se resumen los parámetros cinéticos ($-b$, J_0 y α) obtenidos para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, en donde se muestra un mejor valor mayor de J_0 (4.47×10^{-8} mA cm⁻²) para 10% Pt-Nafion 5% sugiriendo una cinética de reacción más rápida en comparación al resto de los electrodos, atribuido a la presencia de grupos sulfónicos en el ionómero de Nafion mejoran su conductividad iónica y su hidrofiliidad, reduciendo la resistencia iónica y mejorando el transporte de masa en la superficie del electrodo, además, sus propiedades intrínsecas le permiten desarrollar una buena distribución de las partículas del catalizador en la capa catalítica, promoviendo una estructura electrocatalítica con una mayor densidad de sitios activos disponibles para desarrollar la ORR. Por otro lado, los valores obtenidos para α fueron alrededor de 0.49, evidenciando que el contenido de ionómero en la superficie del electrodo impacta en la relación desarrollada en la interfase electrodo/electrolito, mejorando la interacción de los componentes de la TFB, mejorando la cinética de la ORR en medio alcalino. Asimismo, los electrodos a base de un catalizador de platino (5,10 y 20 % w/w) con un contenido de ionómero

de 0.25% y Nafion 5% w/w, en solución alcalina (KOH 0.1 M), mostraron valores en la pendiente de Tafel de alrededor de -0.60, -90 y -120 mV dec⁻¹, sugiriendo mayormente que, el proceso de la ORR en medio alcalino podría dirigirse hacia el mecanismo de transferencia electrónica por una ruta de transferencia de 4 electrones.

Tabla 18. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la ORR.

Electrodo	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	J₀ (mA cm²)	α
5% Pt-ion 0.25%	-119.9	-60.8	1.67x10 ⁻⁷	0.49
10% Pt-ion 0.25%	-120.2	-60.4	1.48x10 ⁻⁷	0.49
10% Pt-ion 0.25%/Agua	-120.1	-60.6	5.58x10 ⁻⁷	0.49
10% Pt- Nafion 5%	-120.8	-----	4.47x10 ⁻⁸	0.49
20% Pt-ion 0.25%	-120.6	-95.2	1.00x10 ⁻⁷	0.48

En este estudio puede apreciarse que el tipo y contenido de ionómero utilizado en la capa catalítica de los electrodos influye en la cinética de la ORR. Revelando el impacto del uso de un ionómero de intercambio aniónico (AEI, por sus siglas en inglés) (Aemion™) en la superficie del electrodo, ya que, aunque los resultados experimentales obtenidos usando un ionómero de intercambio protónico (PEI, por sus siglas en inglés) en medio alcalino muestran un desempeño ligeramente superior al obtenido por las muestras formuladas a partir de un AEI, es imprescindible hacer notar que la diferencia en el contenido de ionómero en la superficie de los electrodos es sumamente significativa, habiendo una diferencia de 2000% veces más, en el caso del PEI (solución ionomérica al 5 wt%) con respecto al AEI (solución ionomérica al 0.25 wt%). Siendo relevante para el desarrollo de la tecnología de los electrodos catalíticos de una AEMFC.

9.2 Electrocatalizador de Pt/C (5, 10 y 20 wt%) con ionómero Aemion™ para la HOR en comparación con Nafion®

Se realizó la evaluación para la HOR en medio alcalino de los electrodos evaluados para la ORR en la sección 9.1. La Figura 48 muestra los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR obtenidos por estos electrodos, en donde se observa que no hay un cambio significativo en la actividad catalítica de los electrodos 5% Pt-ion 0.25% y 10% Pt-ion 0.25%, indicando la posibilidad de disminuir el contenido de partículas metálicas en la superficie del electrodo, sin afectar considerablemente el rendimiento del sistema. Por otro lado, la actividad del electrodo 10% Pt-ion 0.25%/Agua, es baja en comparación a los electrodos 5% Pt-ion 0.25% y 10% Pt-ion 0.25%, principalmente atribuido al menor contenido de catalizador y ionómero en la superficie del electrodo ($0.0306 \text{ mg cm}^{-2}$ y $0.0045 \text{ mg cm}^{-2}$, respectivamente), debido al mayor volumen de tinta catalítica preparada, que una vez depositada sobre la superficie del electrodo, provoca espacios vacíos y un número menor de sitios activos disponibles para desarrollar la HOR, disminuyendo la actividad catalítica de este electrodo, a diferencia del resto de los electrodos que contienen un contenido de catalizador de 0.114 mg cm^{-2} (contenido metálico 5, 10 y 20%, respectivamente) y un contenido de ionómero de 0.017 mg cm^{-2} en 0.25 wt%. Por otra parte, puede observarse un incremento considerable en la actividad del electrodo 10% Pt-Nafion 5%, atribuido a que la humectabilidad de los grupos sulfónicos del Nafion mejora las propiedades de conductividad y difusión debido a la alta propiedad hidrofílica, facilitando la movilidad de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, dando como resultado una mayor cinética de reacción para la HOR en medio alcalino, además es importante señalar que contiene mayor contenido de ionómero de 5 wt%. Sin embargo, se ve ligeramente superado por el electrodo 20 % Pt-ion 0.25%, atribuido principalmente al aumento del contenido del catalizador en la superficie del electrodo, ya que la actividad de la HOR en medio alcalino está fuertemente relacionada con las propiedades de la micromorfología del catalizador y con la densidad de sitios activos en la superficie del electrodo, además, se obtiene una mejor interacción catalizador/ionómero, mejorando estructura interna y superficial del electrodo que favorece a la conductividad y difusión de especies

electroactivas en la superficie y en el interior del electrodo, proporcionando películas más finas sobre la superficie de este que beneficia a la estructura de la doble capa y de la interfase de la TFB, dando como resultado una estructura catalítica más eficiente para desarrollar la HOR.

Los voltamperogramas señalan la importancia del ionómero en la interfase electrodo/electrolito, por lo que, el rendimiento del sistema puede verse dependiente de la cobertura de ionómero sobre las partículas del catalizador en la región de la doble capa y en la interfase de la TFB, mejorando las propiedades de la interfase en donde se lleva a cabo el proceso de transferencia electrónica, dada por las propiedades del ionómero tales como: su hidrofobicidad, conductividad iónica y la forma particular en la que el electrolito permite la disposición de los iones a su alrededor, así como la difusión de H_2 sobre la capa catalítica, que impactan en la cinética de la HOR [12, 32, 33, 42, 43].

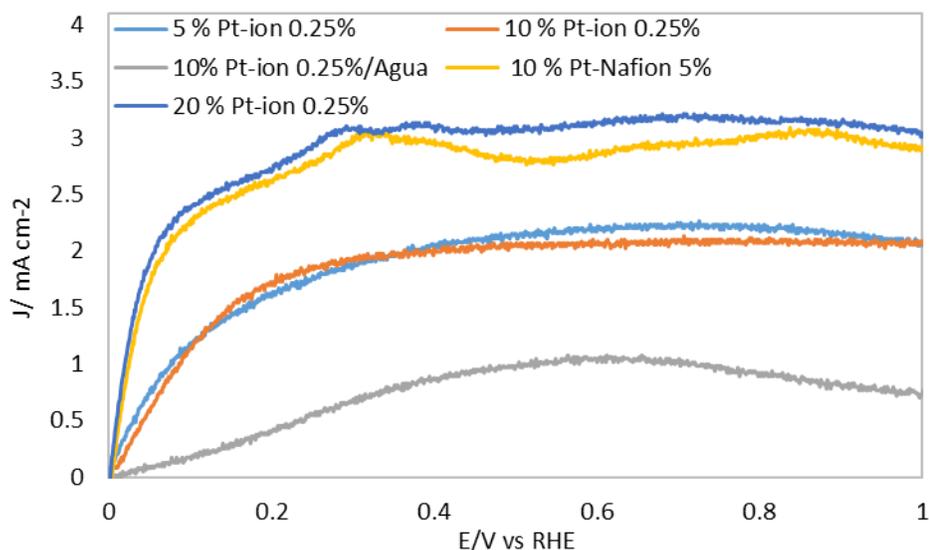


Figura 48. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidas para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H_2 , a una velocidad de rotación y una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

La Figura 49 muestra las pendientes de Koutecky-Levich obtenidas por las distintos electrodos a un potencial de 0.7 V vs ERH , en donde se observa que las

pendientes para 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua y 20% Pt-ion 0.25%, muestran ligeras desviaciones y son más semejantes a la pendiente teórica de transferencia de carga por medio de 1 electrón, indicando un mecanismo de reacción de segundo orden, que se atribuye a la adsorción de H_2 y especies OH^- sobre la superficie del catalizador, que enseguida son oxidadas para formar moléculas de agua [32,40,41,42].

Por otro lado, el electrodo 10% Pt-Nafion 5% presenta un leve desvío de la pendiente y mayor similitud a la pendiente teórica de 2 electrones, indicando en primera instancia la adsorción de especies H_2 y OH^- sobre la superficie del catalizador [37] para posteriormente proceder como una transferencia electrónica aparente de 2 electrones, esto puede ser atribuido a la capa catalítica de mayor tamaño en el electrodo, debido al mayor contenido de Nafion (5 wt%) sobre la superficie del electrodo.

Debido a que el proceso de la HOR solo puede darse por una vía de 1 o 2 electrones, el estudio sugiere que la película fina de ionómero que cubre al electrocatalizador brinda una mejor relación en la interfase electrodo/electrolito mejorando las propiedades de la doble capa, además mejora la estructura de la capa catalítica generando una mayor densidad de sitios activos disponibles en la TFB para la adsorción de especies H_2 y OH^- en la superficie del catalizador, además de una mejor difusión de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, que mejora la actividad catalítica del electrodo para llevar a cabo la HOR.

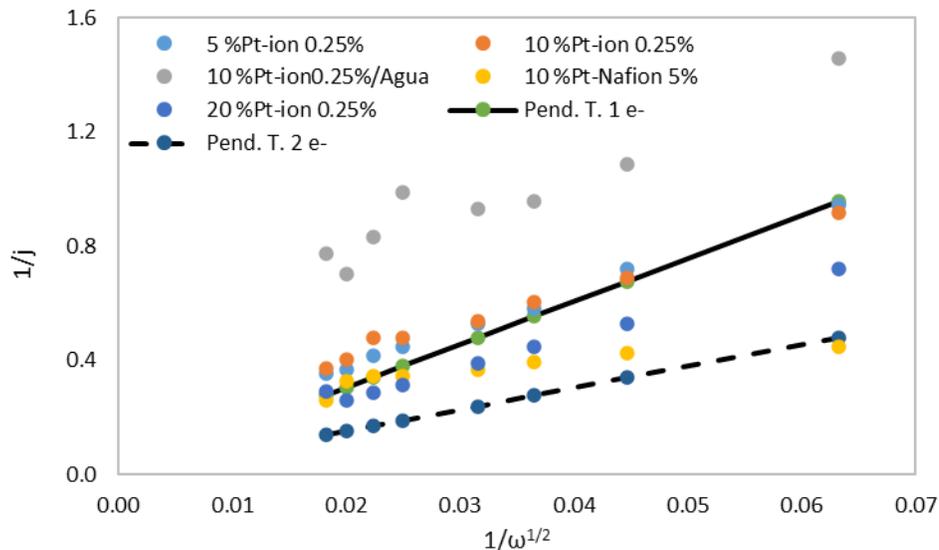


Figura 49. Pendientes K-L obtenidas para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H₂, a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, a temperatura ambiente.

La Tabla 19 resume los parámetros cinéticos (J_{Lim} , $E_{1/2}$, n , k y la pendiente de K-L) obtenidos por los electrodos, donde puede resaltarse el mayor valor de k para el electrodo 20 %Pt-ion 0.25% ($7.44 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) que resulta en una mayor actividad catalítica mostrando un valor de J_{Lim} de 3.18 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH, atribuido principalmente a un mayor contenido de catalizador en la superficie del electrodo que aporta una mayor densidad de sitios activos catalíticos en la estructura de la capa catalítica a contenido de ionómero de 0.25 wt%. Para el caso del electrodo 10% Pt-Nafion 5%, se muestra un valor de J_{Lim} de 2.90 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH, atribuido a que el Nafion presenta buenas propiedades en contenido de ionómero de 5 wt%, y genera una capa catalítica de mayor tamaño en comparación al electrodo con contenido de ionómero de 0.25 wt%. Por otro lado, el electrodo 10% Pt-ion 0.25%/Agua, muestra el valor más bajo para k ($1.08 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) y para J_{Lim} (1.01 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH), debido a que en la superficie del electrodo se encuentra un menor contenido de catalizador como de ionómero, debido al volumen de agua agregada a la tinta catalítica, lo cual genera una capa catalítica con una menor densidad de sitios activos en la superficie del electrodo.

Por otro lado, los electrodos 5% Pt-ion 0.25% y 10% Pt-ion 0.25%, muestran valores muy similares para k (4.68 y $2.90 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, respectivamente) como para J_{Lim} (2.23 y 2.08 mA cm^{-2} a 0.7 V vs ERH , respectivamente), siendo ligeramente mayor para 5% Pt-ion 0.25%. El impacto del ionómero sobre la cinética de la reacción de forma favorable, brinda la posibilidad de reducir el contenido de catalizador en la formulación de la capa catalítica sin afectar severamente la actividad catalítica del electrodo, debido a las propiedades conferidas por el ionómero a la estructura de la capa catalítica mejoran la cinética de la HOR.

Asimismo, se observa un valor de $E_{1/2}$ más negativo para el electrodo 20% Pt-ion 0.25% (0.035 V vs ERH), atribuido a un mayor contenido de catalizador y menor contenido de ionómero (0.25 wt\%) en la superficie del electrodo. Que mejora la conductividad iónica, y da paso a la formación de una película más fina que mejora la energía de enlace del hidrógeno sobre la estructura del catalizador. Además, esta película delgada es más fácil de recorrer y facilita el transporte electrónico sobre la superficie del catalizador,

Tabla 19. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de barrido lineal para la HOR mediante el análisis de K-L a 0.7 V vs ERH , en una solución de KOH 0.1 M saturado con H_2 .

Electrodo	$E_{1/2}$ (V vs ERH)	Pend K-L	J_{Lim} (mA cm^{-2})	n	k (cm s^{-1})
5% Pt-ion 0.25%	0.09	19.21	2.23	1.57	4.68×10^{-4}
10% Pt-ion 0.25%	0.09	11.55	2.08	1.47	2.90×10^{-4}
10% Pt-ion 0.25%/Agua	0.24	14.60	1.01	0.71	1.08×10^{-4}
10% Pt-Nafion 5%	0.03	3.53	2.90	2.05	2.13×10^{-4}
20% Pt-ion 0.25%	0.03	10.22	3.18	2.24	7.44×10^{-4}

La Figura 50 muestra las pendientes de Tafel obtenidas por los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20%

Pt-ion 0.25, mostrando valores alrededor de 120 mV dec^{-1} , mostrando que los catalizadores presentan un mecanismo de reacción similar considerando el diferente contenido del catalizador y el diferente contenido de ionómero. Sugiriendo el paso de Volmer como el paso determinante de la reacción. Además, se muestra la mejor actividad catalítica para los electrodos 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25.

En el medio alcalino la HOR se vuelve dos órdenes de magnitud más lenta, sugiriendo un mayor contenido de catalizador o mayor densidad de sitios activos en la superficie del electrodo para mejorar la cinética de la reacción. Esto se confirma para el electrodo 20 %Pt-ion 0.25%, mostrando ligeramente mayor actividad catalítica, debido a una mayor cantidad de partículas metálicas sobre la superficie del electrodo, aportando mayor densidad de sitios activos disponibles para desarrollar la HOR.

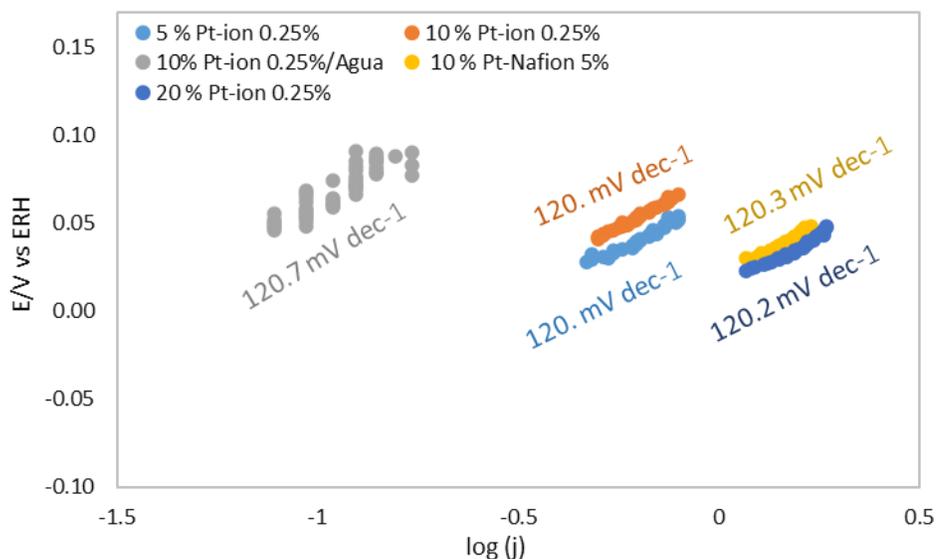


Figura 50. Pendientes de Tafel obtenidas para los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25%, empleando un EDR modificado, en una solución de KOH 0.1 M saturada con H_2 , a una velocidad de rotación de 1600 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

En la Tabla 20 se resumen los parámetros cinéticos ($-b$, J_0 y α) obtenidos por los electrodos 5% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%, 10% Pt-ion 0.25%/Agua, 10% Pt-Nafion 5% y 20% Pt-ion 0.25, donde puede apreciarse un valor mayor de J_0

0.2056 mA cm⁻² para 10% Pt-ion 0.25%, mostrando una mayor actividad catalítica para 10% Pt-ion 0.25% y 20% Pt-ion 0.25 debido a un efecto estructural más eficiente, Además, los electrodos muestran un valor de α de alrededor de 0.49.

Tabla 20. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel para la HOR.

Electrodo	Pend Tafel (mV dec⁻¹)	J₀ (mA cm⁻²)	α
5% Pt-ion 0.25%	120.9	0.29	0.49
10% Pt-ion 0.25%	120.4	0.22	0.49
10% Pt-ion 0.25%/Agua	120.7	0.03	0.49
10% Pt-Nafion 5%	120.3	0.69	0.49
20% Pt-ion 0.25%	120.2	0.78	0.49